

ISSN 0044-457X

Том 70, Номер 1

Январь 2025



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



СОДЕРЖАНИЕ

Том 70, номер 1, 2025

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Влияние условий синтеза на оптические свойства люминофоров
 NaGdGeO_4 и $\text{NaYGeO}_4 \cdot \text{Tm}^{3+}$, Bi^{3+} или $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$

А. А. Меленцова, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков

3

Синтез и антибактериальные свойства нанокомпозиций оксида алюминия и серебра

*А. А. Остроушко, А. Е. Пермякова, Т. Ю. Жулanova, А. А. Ермошин,
А. А. Меленцова, Р. Р. Мансуров, Д. К. Кузнецов*

14

Низкотемпературный синтез и люминесцентные свойства
метаfosфата лантана $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}$

М. В. Белобелецкая, Н. И. Стеблевская, М. А. Медков

26

Синтез высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов со структурой гидроталькита

*О. Е. Лебедева, С. Н. Головин, Е. С. Селиверстов, Е. А. Тараканова,
О. В. Кокошкина, Д. Е. Смальченко, М. Н. Япринцев*

33

Синтез и свойства LiNiO_2 , близкого к стехиометрическому составу,
полученного комбинированным способом синтеза

*Р. И. Корнейков, В. В. Ефремов, С. В. Аксенова, К. А. Кесарев,
О. И. Ахметов, О. Б. Щербина, И. Р. Елизарова, И. Г. Тананаев, О. О. Шичалин*

42

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Влияние положения двойных связей ненасыщенных карбоновых кислот
на характер образующихся координационных полимеров палладия(І)

*И. А. Ефименко, Н. А. Иванова, О. С. Ерофеева, Н. Н. Ефимов,
Л. И. Демина, А. А. Аверин, Н. П. Симоненко*

54

Летучие β -дикетонатные комплексы Rb-Co: эффект введения эфира
18-краун-6 в качестве нейтрального лиганда

Д. В. Кочелаков, П. А. Стабников, Е. С. Викулова

63

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гексагональный борофен, стабилизированный смешанным допированием:
структура, устойчивость, электронные и механические свойства

Д. В. Стегленко, Т. Н. Грибанова, Р. М. Миняев

73

Строение гидратированной и сульфатированной оловянной кислоты.
Квантово-химическое моделирование

Т. С. Зюбина, А. С. Зюбин, Р. В. Писарев, А. В. Писарева, Ю. А. Добровольский

81

Термодинамическое моделирование условий фазообразования в системе $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$

Т. М. Бубликова, Т. В. Сеткова, В. С. Балицкий

91

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Термохимия и фторирующая способность тетрафторида церия

М. И. Никитин, Д. Б. Каюмова, А. С. Алиханян

102

Фазовые превращения в системе
 $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при нагревании до 1000°C

Н. Н. Бушуев, Г. К. Татосян

111

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

Извлечение индия из сернокислых растворов углеродным композитом,
модифицированным нанотрубками

А. Л. Гакиев, И. Д. Трошкина, А. Ю. Крюков

121

Композиционные твердые электролиты $\text{MWO}_4 - \text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr}$)
и $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12} - \text{SiO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd}$): синтез и исследование электротранспортных свойств

А. Ф. Гусева, Н. Н. Пестерева

127

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 535.373.1

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ NaGdGeO_4 И $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}$, Bi^{3+} ИЛИ $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$

© 2025 г. А. А. Меленцова^a, *, О. А. Липина^a, А. Ю. Чуфаров^a, А. П. Тютюнник^a, В. Г. Зубков^a

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

*e-mail: amelentsova@gmail.com

Поступила в редакцию 16.07.2024 г.

После доработки 01.10.2024 г.

Принята к публикации 02.10.2024 г.

Образцы NaGdGeO_4 , $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ синтезированы различными методами. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, германаты кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$). Данна оценка влияния условий синтеза на поверхностные характеристики и оптические свойства образцов, в частности, проведено спекание образцов под действием теплового и СВЧ-излучения и изучены люминесцентные свойства соединений: $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ – в ближнем ИК-диапазоне (1100–2100 нм, $\lambda_{ex} = 808$ нм), NaGdGeO_4 – в УФ-области (300–320 нм, $\lambda_{ex} = 257$ нм), $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ – в УФ- и видимом диапазоне длин волн (300–700 нм, $\lambda_{ex} = 298$ нм). В последнем случае дополнительно исследовано влияние условий отжига на длительность послесвечение.

Ключевые слова: люминофоры, оливины, микроволновый синтез, оптические свойства, послесвечение

DOI: 10.31857/S0044457X25010014, **EDN:** IBRZRD

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день люминесцентные материалы являются неотъемлемой частью повседневной жизни и применяются в качестве активных оптических компонент в различных устройствах, а именно: в осветительных приборах на основе LED, дисплеях [1], лазерах [2, 3], датчиках движения и температуры [4–6], а также как добавки при создании специальных покрытий [7].

Синтез современных люминофоров основан на допировании различных оптических матриц (как органических, так и неорганических) ионами редкоземельных элементов (РЗИ). Высокая стоимость исходных реагентов и значительная энергозатратность технологии получения многих перспективных люминесцентных материалов делают нецелесообразным их промышленное производство. Возможным решением является оптимизация синтеза за счет уменьшения температуры и времени отжига, что приводит к снижению затрат на электроэнергию и положительно сказывается на конечной стоимости производства. Поскольку генезис системы определяет ее функционирование, важно сохранить полезные свойства материалов при изменении условий синтеза; в случае люминофоров таким свойством является высокая интенсивность лю-

минесценции. Перспективным направлением может быть использование микроволнового отжига [8].

Нагрев диэлектриков в СВЧ-печи происходит за счет выделения тепла, возникающего вследствие диэлектрических потерь в процессе поляризации. Под действием внешнего электромагнитного поля возникает межмолекулярное взаимодействие за счет вынужденных колебаний полярных молекул, это приводит к выделению тепла во всем диэлектрике. Таким образом, температура нагрева последнего напрямую связана со средней кинетической энергией атомов или молекул, которая увеличивается пропорционально мощности воздействия микроволнового излучения. Отсутствие непосредственного контакта образца с нагревателем способствует более равномерному нагреву материала во всем объеме [9] и выгодно отличает этот метод отжига от традиционных. К преимуществам микроволнового отжига следует также отнести высокую скорость спекания, низкую тепловую инерцию и значительно меньший размер кристаллитов конечных продуктов [10–12]. Последнее связано с усилением зернограничной диффузии, приводящей к преобладанию процессов уплотнения за счет удаления открытой пористости над процессами роста зерен.

В работе [13] успешно использован микроволновый отжиг для получения люминофоров со структурой оливина $\text{NaY}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{1-y}\text{Yb}_{3y/4}\text{Er}_{y/4}\text{GeO}_4$, обладающих свечением в видимом диапазоне. Однако авторами не представлена оценка влияния метода синтеза и отжига на оптические характеристики подобных материалов, что стало основной целью настоящей работы.

Выбор германатов NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$), принадлежащих к структурному типу оливина, в качестве оптических матриц обусловлен возможностью создания на их основе путем допирования и содопирования соответствующими РЗИ люминофоров с интенсивной эмиссией в широком диапазоне длин волн (от УФ- до ИК-диапазона) [14, 15], что позволяет использовать их во множестве областей. Соединения со структурой оливина кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$), их структурные и энергетические особенности подробно изучены в работах российских и зарубежных авторов [16, 17]. Однако необходимо отметить некоторые свойства матриц NaREGeO_4 , влияющие на оптические свойства формируемых на их основе люминофоров, в частности, пониженную величину фононной энергии ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$), значительную величину запрещенной зоны, близкую к 6 эВ [18], высокую кристаллохимическую емкость решетки при изовалентных замещениях РЗИ. Несмотря на высокую степень упорядоченности структуры оливина состава NaYGeO_4 , внедрение ионов висмута может приводить к формированию дефектов, обусловленному присутствием в системе ионов висмута в различных зарядовых состояниях: 2+, 3+ и 4+. Данная особенность лежит в основе создания люминофоров с длительным послесвечением, применяемых при создании приборов для сбора и хранения информации. Приведенные данные свидетельствуют о возможности создания на основе оливинов NaREGeO_4 при изо- и гетеровалентном замещении ионов RE^{3+} перспективных многофункциональных люминофоров.

В представленной работе проведена оценка влияния метода синтеза (твердофазного и жидкостного) на спектрально-люминесцентные свойства образцов состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$, обладающих эмиссией в ближнем ИК-диапазоне (1100–2100 нм) при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$. Рассмотрено влияние условий отжига германатов NaGdGeO_4 , а именно спекания в стандартной муфельной или СВЧ-печи, на морфологические характеристики и оптические свойства в УФ-области ($\lambda_{\text{em}} = 300–320 \text{ nm}$,

$\lambda_{\text{ex}} = 257 \text{ nm}$). Изучены оптические характеристики соединений $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$, обладающих длительным послесвечением в УФ- и видимом диапазоне длин волн (300–700 нм, $\lambda_{\text{ex}} = 298 \text{ nm}$) [19, 20].

Полученные результаты позволили сделать выводы о возможных способах оптимизации методов получения люминофоров со структурой оливина и их влиянии на морфологические и спектрально-люминесцентные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза объектов исследования в качестве исходных веществ использовали Na_2CO_3 (99.9%), Y_2O_3 (99.99%), Gd_2O_3 (99.99%), Eu_2O_3 (99.99%), Tm_2O_3 (99.99%), Bi_2O_3 (99.99%) и GeO_2 (99.5%). Реактивы были предварительно приведены в весовую форму отжигом при 650°C в течение 10 ч, что позволило удалить абсорбированные порошками влагу и CO_2 .

Образцы NaGdGeO_4 , $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ были получены с помощью жидкостного (ЖФ), а именно цитратно-нитратного метода синтеза прекурсора. Смесь редкоземельных оксидов и Na_2CO_3 , взятых в стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте HNO_3 . Оксид GeO_2 растворяли отдельно в водном растворе NH_4OH . Полученные растворы смешивали, после чего добавляли лимонную кислоту $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве комплексообразователя. Конечный раствор выпаривали до образования осадка. Для удаления органических примесей прекурсоры ступенчато отжигали при 650 , 750 и 800°C в течение 5 ч. Синтез образца состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ был дополнительно осуществлен твердофазным методом (ТФ). Дальнейшую термическую обработку полученных прекурсоров проводили в условиях, представленных в табл. 1. При синтезе использовали три типа печей: микроволновую СВЧ-лаборант (Урал-Гефест, Россия), муфельную с атмосферой воздуха (SNOL, Литва) и муфельную с атмосферой аргона ПТК-1.4-40 (Теплоприбор, Россия). В случае ступенчатого отжига проводили промежуточное перетирание полученных фаз.

Рентгенофазовый анализ полученных соединений выполняли на дифрактометре Stadi-P (STOE, Германия) в геометрии Брегга–Брентано. Съемку осуществляли в CuK_α -излучении в диапазоне углов $5^\circ–70^\circ$ с шагом 0.03° . В качестве внешнего стандарта использовали поликристаллический кремний с параметром

Таблица 1. Условия отжига исследуемых образцов

Условия отжига	Форма образца	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$
NaGdGeO_4			
Муфельная печь (МП)	Порошок	900, 1050, 1100	10, 25, 5
Муфельная печь (МТ)	Таблетка	900, 1050, 1100	10, 25, 5
СВЧ-печь (СП)	Порошок	900	3
СВЧ-печь (СТ)	Таблетка	900	3
NaYGeO_4			
Муфельная печь	Таблетка	900, 1000, 1050	20, 20, 5
$\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$			
Муфельная печь (после ЖФ)	Таблетка	900, 1000, 1050	20, 20, 5
Муфельная печь (после ТФ)	Таблетка	700, 800, 900, 1000, 1200	20 при каждой температуре
$\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4, \text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$			
СВЧ-печь (С)	Таблетка	850	3
Муфельная печь (М)	Таблетка	900, 1050, 1100	10, 20, 5
Муфельная печь с атмосферой аргона (МА)	Таблетка	1000	20

$a = 5.43075(5) \text{ \AA}$. Уточнение параметров решетки проводили с помощью программы PowderCell 2.4 [21]. Рентгенограммы полученных образцов полностью соответствуют данным для NaYGeO_4 из базы PDF2 (ICDD), Card № 01-088-1177. Для полнопрофильного уточнения в качестве исходной модели использовали данные [16]. В синтезированных твердых растворах вследствие близости кристаллических радиусов при КЧ = 6 (Gd^{3+} (1.078 Å), Y^{3+} (1.040 Å), Tm^{3+} (1.020 Å), Bi^{3+} (1.17 Å), Eu^{3+} (1.087 Å) [22]) происходит изовалентное замещение трехвалентного иттрия на РЗИ или Bi^{3+} . Соответствующие модельные представления закладывали в расчет.

Микроструктурный и морфологический анализ проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6390 LA (Япония), оснащенного приставкой EDX.

Изотермы адсорбции были получены статическим волюметрическим методом на установке Gemini VII 2390 V1.03 (США). Описание полученных зависимостей и расчет удельной поверхности проводили по методу БЭТ на основании данных по адсорбции азота.

Для сравнения результатов оптических измерений все материалы были переведены в порошковую форму. Спектры люминесценции образцов одного состава были записаны в идентичных условиях и нормированы на единицу.

Спектры люминесценции образцов $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$ были получены в диапазоне 900–2200 нм при возбуждении излучением лазерного диода с $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$ ($P = 1200 \text{ mWt}$, KLM-808-200-5, FTI-Optronic, Россия). Эмиссию регистрировали с использованием монохроматора MDR-204 (ЛОМО-Фотоника, Россия) и полупроводникового детектора FPU-FS PbS (ЛОМО-Фотоника, Россия). При съемке использовали дифракционную решетку 600 штр/мм и оптический затвор с частотой модуляции 200 Гц.

Регистрацию спектров возбуждения и люминесценции образцов NaGdGeO_4 в области 200–800 нм осуществляли на модульном спектрофотометре, который включал два монохроматора MDR-204 (ЛОМО-Фотоника, Россия) с дифракционными решетками 1200 штр/мм, блок счета импульсов БСИ (ЛОМО-Фотоника, Россия) и PMT R2949 (Hamamatsu). В качестве источника излучения использовали ксеноновую лампу Hamamatsu L-4279.

Оптические свойства $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$, в том числе послесвечение, исследовали с помощью спектрофлуориметра Varian Cary Eclipse, оснащенного ксеноновой лампой мощностью 75 кВт (длительность импульса $\tau = 2 \text{ мкс}$, частота импульсов $v = 80 \text{ Гц}$, разрешение по длине волн 0.5 нм; ФЭУ R928). Измерения проводили с использованием программного обеспечения Varian.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты синтеза

Для каждого образца в зависимости от выбранного метода синтеза экспериментальным путем были установлены продолжительность и температура отжига, полученные величины приведены в табл. 1. Обнаружено, что после второй стадии отжига в муфельной печи на дифрактограммах порошков присутствуют линии от примесных фаз либо наблюдается небольшое уширение пиков, относящихся к целевому продукту, что связано с его недостаточной окристаллизованностью. Конечная температура синтеза была выбрана в соответствии с фазовой диаграммой оливинов, представленной в работах [23, 24]. Авторы сообщали, что при $t \geq 1260^{\circ}\text{C}$ может происходить инконгруэнтное плавление оливинов, по этой причине конечная температура синтеза в настоящем исследовании не превышала данное значение. Несмотря на то, что отжиг в токе аргона технологически более сложный и требует больших экономических затрат, его использование при синтезе $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ позволило оценить влияние внешней атмосферы на послесвечение германатов. Методом рентгенофазового анализа установлено, что однофазные образцы указанных составов формируются в процессе отжига при температуре 1000°C в течение 20 ч. Оливины NaGdGeO_4 , $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ были получены в результате трехчасового одноступенчатого микроволнового отжига при температурах $850\text{--}900^{\circ}\text{C}$. Температуры термообработки под действием СВЧ-излучения для последних составов несколько отличались ввиду различных РЗИ в составе. Таким образом, микроволновый отжиг германатов со структурой оливина позволил снизить температуру синтеза на $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ и сократить его время до 3 ч.

Результаты рентгеноструктурного анализа

Согласно данным рентгеновской дифракции, синтезированные образцы NaGdGeO_4 , $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$). После заключительной стадии отжига на дифрактограммах образцов рефлексы от примесных фаз не наблюдались (рис. 1). Относительные интенсивности пиков на дифрактограмме порошка NaGdGeO_4 отличаются от величин для стандартного образца NaYGeO_4 , что объясняется большей амплитудой рассеяния рентгеновских

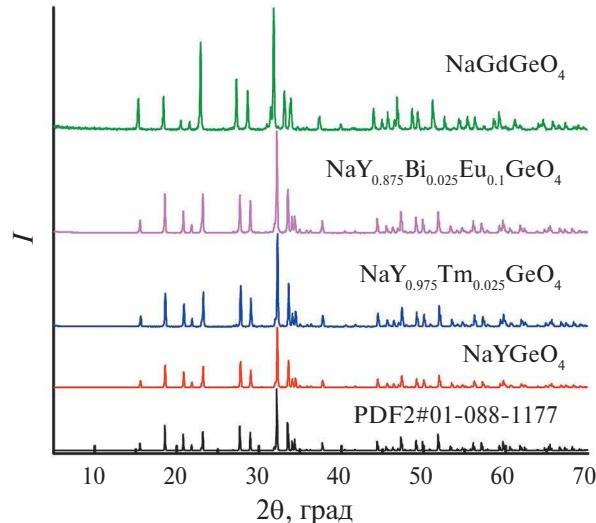


Рис. 1. Дифрактограммы NaGdGeO_4 СТ, $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ ЖФ, $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ С и NaYGeO_4 ЖФ, дифракционные данные для NaYGeO_4 (PDF2 № 01-088-1177).

лучей атомами гадолиния. Данное обстоятельство было учтено при уточнении рентгенограмм методом Ритвельда. Рассчитанные параметры элементарных ячеек для всех соединений представлены в табл. S1.

Исследование поверхностных характеристик

Для изучения морфологии поверхности синтезированных образцов были получены СЭМ-изображения. Зерна порошков $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ ЖФ и ТФ имеют преимущественно неправильную форму и формируют агломераты (рис. 2а, 2б). Поскольку частицы образца, полученного в результате твердофазного синтеза, были несколько оплавлены, определить действительный средний размер частиц не представляется возможным. Однако такое исследование было проведено для матрицы NaGdGeO_4 СТ и МТ (рис. 2в, 2г). Средний размер зерен (r) NaGdGeO_4 СТ составил $r = 0.57 \pm 0.21$ мкм, в то время как для NaGdGeO_4 МТ распределение частиц по размерам несколько шире: $r = 0.68 \pm 0.37$ мкм (рис. 2д, 2е). На рис. 2в и 2г хорошо видно, что в отличие от образца, отожженного в стандартной муфельной печи, образец после обработки в СВЧ-печи состоит из частиц более правильной формы, близкой к сферической. Это также наблюдалось на СЭМ-изображениях образцов С (рис. 2ж), М (рис. 2з), МА (рис. 2и) состава $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ аналогично составу $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$. При более детальном сравнении снимков СЭМ, представленных на рис. 2е, 2ж, видно, что агломераты частиц образцов, отожженных в атмосфере аргона,

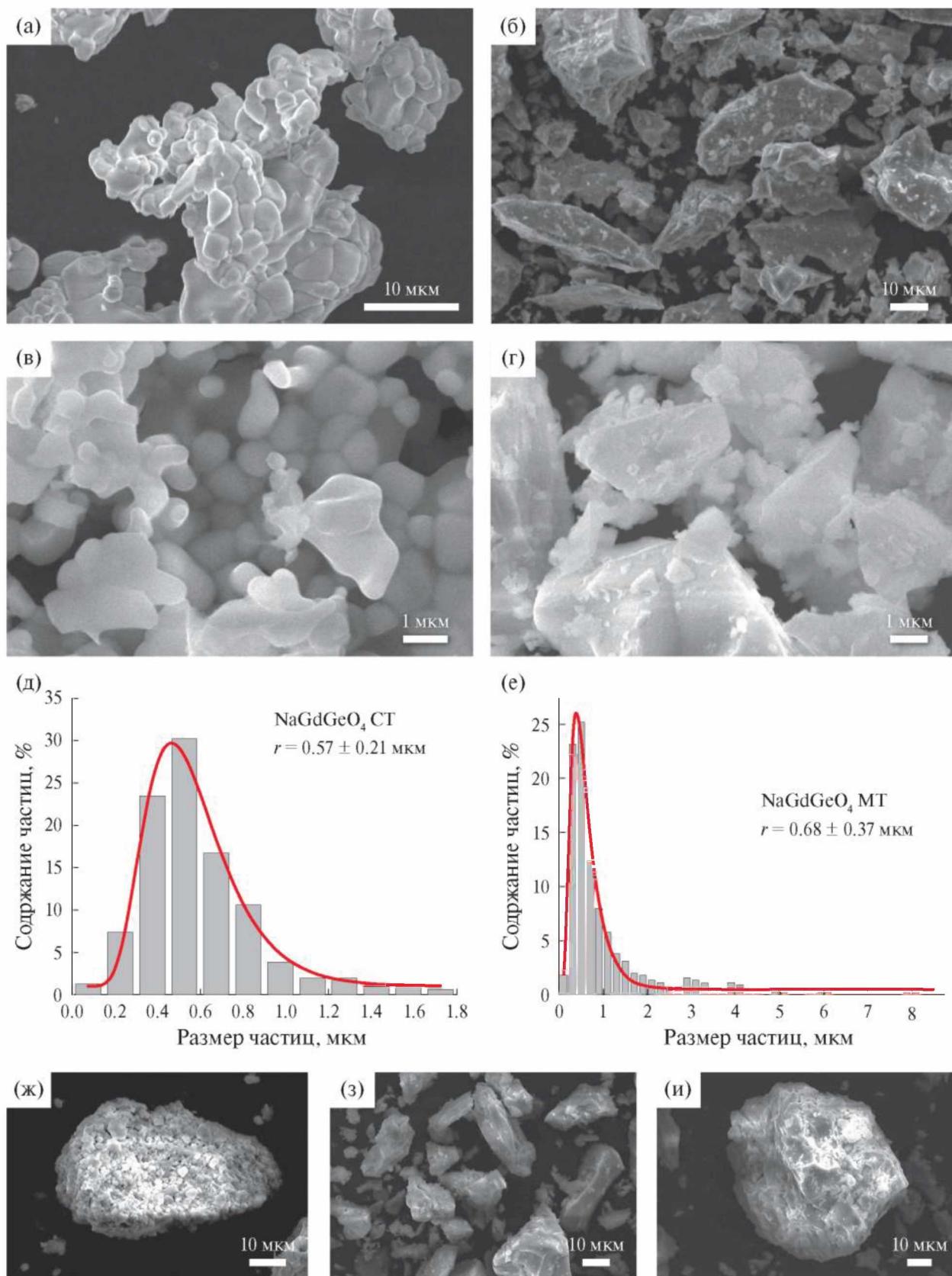


Рис. 2. СЭМ-изображения порошков $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ ЖФ (а), ТФ (б); NaGdGeO_4 CT (в), МТ (г); $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ C (ж), МА (з). Распределение частиц по размерам для образцов NaGdGeO_4 CT (д), МТ (е).

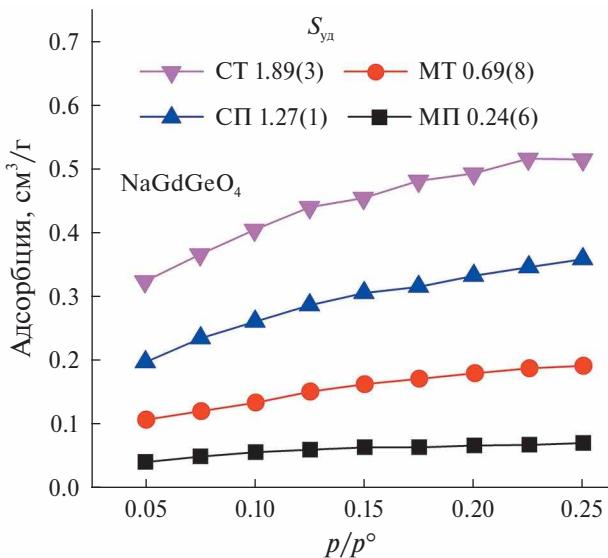


Рис. 3. Изотермы адсорбции образцов NaGdGeO_4 СТ, СП, МТ, МП.

менее оплавлены, что, вероятно, является следствием меньшего времени отжига.

Полученные данные свидетельствуют о том, что длительный отжиг при температурах $>1000^\circ\text{C}$ приводит к оплавлению частиц и формированию агломератов. В то же время в случае германата $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ ТФ он был необходим, поскольку однофазный продукт был получен только после термообработки при температуре 1200°C . Таким образом, оценить влияние выбранных методов синтеза на форму и размер частиц порошков $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ не удалось. Значительного влияния отжига в атмосфере ар-

гона на морфологию образцов $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ не наблюдалось.

Поскольку отжиг в СВЧ-печи должен приводить к увеличению плотности спекания и, следовательно, уменьшению пористости образцов, целесообразно было сравнить удельную поверхность после отжига в муфельной и СВЧ-печи. Таким образом, для всех образцов состава NaGdGeO_4 были изучены изотермы адсорбции (рис. 3). Рассчитанные значения удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ свидетельствуют о низкой пористости исследуемых материалов. Примечательно, что удельная поверхность образцов NaGdGeO_4 СТ и СП несколько больше, чем у образцов МТ и МП состава NaGdGeO_4 (рис. 3), что, вероятно, связано с меньшей дисперсностью последних.

Оценка влияния условий синтеза на оптические характеристики германатов

Поскольку диапазоны длин волн, в которых наблюдалось свечение исследуемых соединений, значительно отличаются друг от друга, что связано с различной природой люминесцирующих РЗИ, оптические свойства германатов будут рассмотрены по отдельности.

Влияние метода синтеза на люминесцентные характеристики $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$

Спектры люминесценции образцов ЖФ и ТФ состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ получены в диапазоне длин волн 1100–2100 нм при $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм (рис. 4а). Представленные спектры содержат две широкие полосы в диапазонах 1300–1600 нм

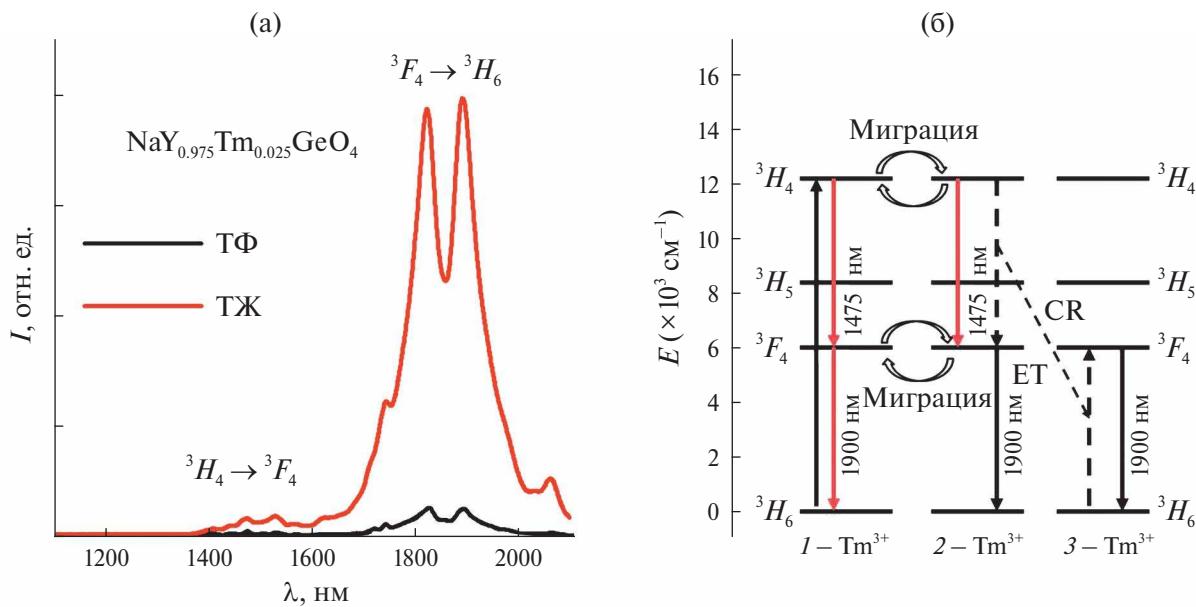


Рис. 4. Спектры люминесценции образцов ЖФ и ТФ состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ при $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм (а); упрощенная диаграмма энергетических состояний иона Tm^{3+} и механизм формирования люминесценции (б).

и 1600–2100 нм, обусловленные соответственно переходами $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ и $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ иона Tm^{3+} (рис. 4б). В работе [25] показано, что девозбуждение из состояния 3H_4 может протекать двумя способами: за счет каскадной релаксации и миграционно-ускоренной кросс-релаксации в состояние 3F_4 (в этом случае ионы Tm^{3+} играют роль как активатора, так и сенсибилизатора). Переход $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ также является миграционно-ускоренным (рис. 4б).

Спектры образцов ЖФ и ТФ имеют идентичный профиль, однако интенсивность линий последнего значительно меньше. Вероятно, это связано с большим размером агломератов частиц ТФ образца и, как следствие, с меньшей удельной поверхностью. Иными словами, количество ионов туния на поверхности, подвергающейся воздействию возбуждающего излучения, меньше, что влияет на вероятность их возбуждения и, как следствие, интенсивность последующего свечения.

Влияние условий отжига на люминесценцию $NaGdGeO_4$

Спектры возбуждения германатов $NaGdGeO_4$, отожженных при различных условиях, регистрировали при $\lambda_{em} = 315$ нм (рис. 5а). Пик в области 255–260 нм обусловлен $4f$ – $4f$ -переходом иона Gd^{3+} из основного состояния $^8S_{7/2}$ в возбужденное $^6D_{9/2}$ (рис. 5в). Спектры фотолюминесценции образцов были получены при возбуждении излучением $\lambda_{ex} = 257$ нм. В спектрах (рис. 5б) присутствует линия с максимумом при 315 нм, соответствующая переходу $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ иона Gd^{3+} .

Профиля спектров всех образцов состава $NaGdGeO_4$ имеют схожую форму. Однако примечательно различие в интенсивности люми-

несценции образцов, отожженных в муфельной и СВЧ-печи. Свечение образцов СТ и СП практически в 1.5 раза интенсивнее, что, вероятно, связано с их большей дисперсностью и меньшей оплавленностью зерен, о чём свидетельствуют снимки СЭМ. Люминесценция образца МТ была несколько выше, чем МП, следовательно, в случае отжига в муфельной печи форма образца, подвергаемого спеканию, играет более значимую роль. Меньшее влияние формы образцов при СВЧ-отжиге объясняется большей плотностью и скоростью спекания зерен [10–12].

Влияние условий отжига на длительность послесвечения образцов $NaY_{0.975}Bi_{0.025}GeO_4$ и $NaY_{0.875}Bi_{0.025}Eu_{0.1}GeO_4$

Существует несколько моделей, объясняющих механизм возникновения люминесценции в системах, легированных ионами Bi^{3+} [26, 27]. Наиболее распространенными являются представления авторов [28, 29], согласно которым перенос электронов между соседними ионами висмута является общим явлением для люминофоров, допированных Bi^{3+} . Механизм переноса реализуется за счет образования пары Bi^{3+} – Bi^{3+} . При воздействии излучения с длиной волны $\lambda_{ex} = 298$ нм происходит переход электрона в возбужденное состояние 3P_1 иона Bi^{3+} , затем его перенос на соседний ион висмута с образованием электронно-дырочной пары Bi^{2+} – Bi^{4+} [28]. Подуроны Bi^{2+} играют роль электронных ловушек. Состояние $^2P_{1/2}$ ионов Bi^{2+} в допированном $NaYGeO_4$ имеет глубину залегания 0.85 ± 0.5 эВ относительно зоны проводимости, таким образом, люминофор $NaYGeO_4$: Bi^{3+} может запасать энергию возбуждающего излучения с длиной волны $\lambda_{ex} = 298$ нм [29]. После отключения источника возбуждающего излучения происходит

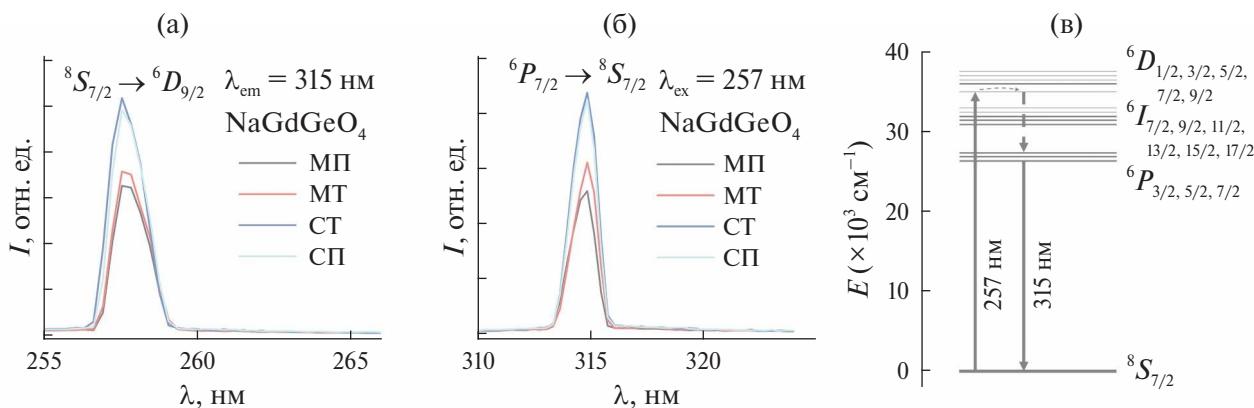


Рис. 5. Спектры возбуждения (а) и эмиссии (б) образцов СТ, СП, МТ, МП состава $NaGdGeO_4$, диаграмма энергетических уровней ионов Gd^{3+} (в).

высвобождение электрона с подуровня $^2P_{1/2}$ ионов Bi^{2+} и дополнительное возбуждение системы, что приводит к возникновению полосы послесвечения в диапазоне 300–500 нм. Согласно литературным данным, для некоторых люминофоров описанный процесс может длиться до 28 ч [27].

На рис. 6а, бб представлены спектры возбуждения и фотолюминесценции образцов С, М, МА состава $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$. В спектрах возбуждения при $\lambda_{\text{em}} = 410$ нм присутствуют две широкие линии в диапазонах 200–250 и 275–350 нм, связанные с переходами $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ и $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ иона Bi^{3+} соответственно. Примечательно различное влияние условий отжига на описанные процессы. В случае возбуждения образцов в полосу, соответствующую переходу $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$, интенсивность люминесценции была близкой для всех трех образцов и достигала максимума для образца С, отожженного в СВЧ-печи, как и в случае NaGdGeO_4 . Диаметрально противоположная картина наблюдается, когда возбуждение осуществляется в полосу, связанную с переходом $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$, в этом случае максимальной интенсивностью свечения обладает образец М. Вероятно, данный факт обусловлен морфологическими свойствами образца $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ (М), а именно большим размером частиц, в результате более длительного спекания. Как следствие, в таких образцах больше вероятность формирования висмутовой пары. Возможная схема передачи энергии между ионами Bi^{2+} , Bi^{3+} и Eu^{3+} продемонстрирована на рис. 6д. Уровни Bi^{2+} , выступающие в качестве ловушек, расположены близко к уровню 3P_1 ионов Bi^{3+} , и их дезактивация, вероятно, способствует возбуждению ионов Bi^{3+} . Таким образом, можно предположить, что для образцов $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$, синтезированных в муфельной печи на воздухе (М), будет наблюдаться более длительное послесечение. Влияние дефектов на состояние 1P_1 минимально ввиду его удаленности от подуровня Bi^{2+} . Малое содержание ионов Bi^{2+} не позволяет экспериментально определить и соотнести количество дефектов при различных условиях отжига.

Спектры фотолюминесценции образцов состоят из широкой полосы в диапазоне 300–500 нм, соответствующей переходу $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ иона Bi^{3+} , и набора линий в диапазоне 530–680 нм, вызванных $4f$ – $4f$ -переходами иона Eu^{3+} . Влияние условий отжига на интенсивность полосы в коротковолновой области аналогично описанному ранее на примере спектров возбуждения.

Интенсивность линий, обусловленных переходами в Eu^{3+} , слабо зависит от условий отжига.

На заключительном этапе исследовано послесечение образцов $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$. Измерения проводили с помощью спектрофлуориметра Varian Cary Eclipse. Возбуждение люминофоров проводили излучением с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм в течение 2 мин. Отметим, что для образцов $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ длительного послесвечения не наблюдалось, что, согласно [29], связано с меньшей глубиной залегания ловушек. Оценку влияния условий отжига на послесечение проводили на образцах $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ (рис. 6в, бг). Как и ожидалось, наиболее интенсивным послесечением обладает германат $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ М, отожженный в муфельной печи. Длительность послесечения для данного люминофора составляла 20 мин после отключения источника возбуждения, для образцов МА и С того же состава – 15 и 13 мин соответственно. Последнее является косвенным подтверждением более высокой дефектности образца М по сравнению с МА и С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Германаты NaGdGeO_4 , $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ получены различными методами с применением разных вариантов отжига на заключительных стадиях синтеза. Продемонстрировано, что термический отжиг в СВЧ-печи способствует снижению конечной температуры синтеза соединений на 150–200°C и позволяет существенно сократить продолжительность синтеза. Обнаружено значительное влияние длительного высокотемпературного отжига в стандартной муфельной печи на морфологические характеристики порошков, в частности, выявлено оплавление зерен для образцов $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ ТФ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ М, МА. Рассмотрено влияние условий синтеза на люминесцентные свойства соединений $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$, излучающих в различных диапазонах длин волн. Согласно полученным данным, люминофор NaGdGeO_4 , отожженный в СВЧ-печи, обладает наибольшей интенсивностью люминесценции. Однако в случае германатов $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$, эффективность возбуждения которых напрямую связана с количеством дефектных состояний, формируемых в процессе синтеза, интенсивность люминесценции была максимальной для образцов, отожженных в муфельной печи в течение длительного времени.

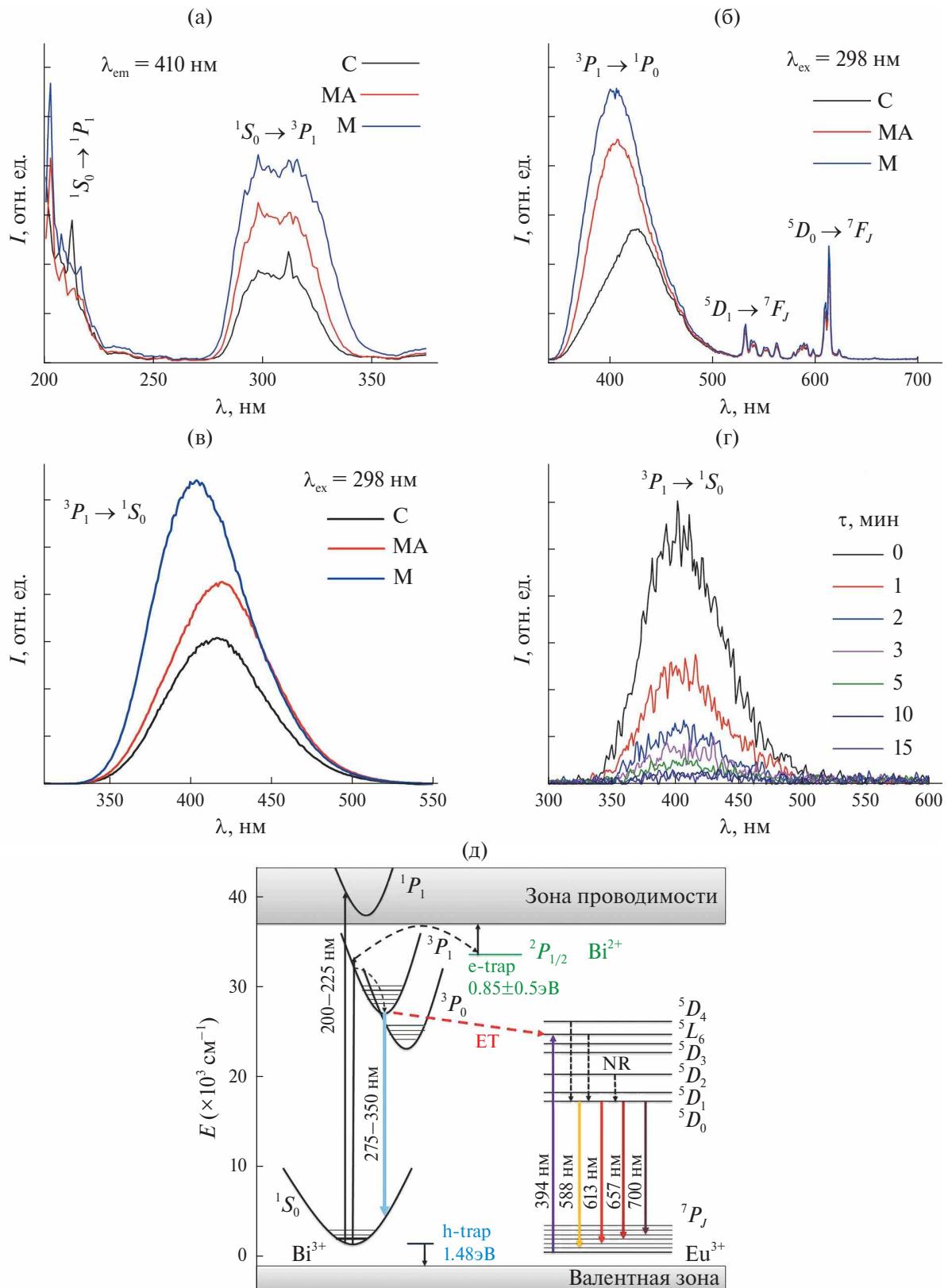


Рис. 6. Спектры возбуждения (а) и фотолюминесценции (б) образцов С, М, МА состава $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$; спектры послесвечения образцов С, М, МА состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$, полученные сразу после прекращения воздействия возбуждающего излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм (длительность воздействия 2 мин) (в); спектры послесвечения образца МА состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$, полученные по истечении различного времени, после прекращения возбуждения (г); диаграммы энергетических уровней ионов Bi^{3+} , Eu^{3+} и процессы переноса энергии в люминофорах $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ (д).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование влияния условий синтеза на морфологические и люминесцентные характеристики образцов NaGdGeO_4 и $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ выполнено в рамках государственного задания ИХТТ УрО РАН (тема № 124020600024-5). Исследование люминесцентных характеристик образцов $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-10090), <https://rscf.ru/project/23-73-10090/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X25010014>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Riya Deya, Vineet Kumar Rai* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 111.
<https://doi.org/10.1039/C3DT51773J>
2. *Scholle K., Lamrini S., Koopmann P. et al.* // Front. Guided Wave Opt. Optoelectron. 2010. V. 13. № 5.
<https://doi.org/10.5772/39538>
3. *Sordillo L.A., Yang Pu, Pratavieira S. et al.* // J. Biomed. Opt. 2014. V. 19. P. 56004.
<https://doi.org/10.1117/1.JBO.19.5.056004>
4. *Hao Zhang, Yang Wei, Xiao Huang et al.* // J. Lumin. 2019. V. 207. P. 137.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.117>
5. *Липина О.А., Сурат Л.Л., Меленцова А.А. и др.* // ФТТ. 2021. Т. 7. С. 944.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.07.51046.050>
6. *Липина О.А., Спиридонова Т.С., Бакланова Я.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. С. 603.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601973>
7. *Gang Xiong, Zhanping Zhang, Yuhong Qi* // Prog. Org. Coat. 2022. V. 170. P. 106965.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106965>
8. *Гырдасова О.И., Калинкин М.О., Аулов Д.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 2. С. 277.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601754>
9. *Dahiya M.S., Tomer V.K., Duhan S.* // Appl. Nano-compos. Mater. Drug Delivery. 2008. V. 31. P. 737.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813741-3.00032-7>
10. *Lenczewska K., Szymański D., Hreniak D.* // Mater. Res. Bull. 2022. V. 154. P. 111940.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111940>
11. *Tang H., Tang Y., Xiao M. et al.* // Colloids Surf., A. 2022. V. 651. P. 129564.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129564>
12. *Lau K.S., Hassan Z., Lim W.F. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 292. P. 126649.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126649>
13. *Melentsova A.A., Lipina O.A., Chufarov A.Yu. et al.* // J. Solid State Chem. 2023. V. 322. P. 123946.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123946>
14. *Latshaw A.M., Wilkins B.O., Chance W.M. et al.* // J. Solid State Sci. 2016. V. 51. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.11.009>
15. *Tyutyunnik A.P., Leonidov I.I., Surat L.L. et al.* // J. Solid State Chem. 2013. V. 197. P. 447.
16. *Dudka A.P., Kaminskii A.A., Simonov V.I.* // Phys. Status Solidi. 1986. V. 93. № 2. P. 495.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210930212>
17. *Melkozerova M.A., Artyomov M.Yu., Enyashin A.N. et al.* // J. Solid State Chem. 2022. V. 315. P. 123475.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123475>
18. *Ermakova L.V., Leonidov I.I.* // Mater. Lett. 2018. V. 233. P. 39.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.125>
19. *Lin Liu, Kexin Yu, Liyan Ming et al.* // J. Rare Earths. 2022. V. 40. № 9. P. 1424.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.04.017>
20. *Wenxiang Wang, Zhenyu Sun, Xiaoyang He et al.* // J. Mater. Chem. 2017. V. 5. № 17. P. 4310.
<https://doi.org/10.1039/C6TC05598B>
21. *Kraus W., Nolze G.* // J. Appl. Crystallogr. 1996. V. 29. P. 301.
22. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
23. *Litvin A.Yu., Kuzyura A.V.* // Geochem. Int. 2021. V. 59. № 9. P. 813.
<https://doi.org/10.31857/S0016752521080045>
24. *Koseva I., Nikolov V., Petrova N. et al.* // Thermochim. Acta. 2016. V. 646. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.11.004>
25. *Melentsova A.A., Lipina O.A., Melkozerova M.A. et al.* // Ceram. Int. 2023. V. 59. № 11. P. 18681.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.356>
26. *Junpeng Xue, Hyeyon Mi Noh, Byung Chun Choi et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 383. P. 122861.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122861>
27. *Lin Liu, Kexin Yu, Liyan Ming et al.* // J. Rare Earths. 2022. V. 40. № 9. P. 1424.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.04.017>
28. *Awater R.H.P., Dorenbos P.* // J. Lumin. 2017. V. 188. P. 487.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.011>
29. *Lyu T., Dorenbos P.* // Chem. Mater. 2020. V. 32. № 3. P. 1192.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04341>

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE OPTICAL PROPERTIES OF $\text{Na}_{\text{X}}\text{GeO}_4$ PHOSPHORS WITH OLIVINE STRUCTURE

A. A. Melentsova^{a,*}, O. A. Lipina^a, A. Yu. Chufarov^a, A. P. Tyutyunnik^a, V. G. Zubkov^a

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

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

The NaGdGeO_4 , $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ samples were synthesized by different methods. According to powder X-ray diffraction data, the germanates crystallize in orthorhombic system pr.gr. $Pnma$, $Z = 4$. The influence of synthesis conditions, particularly different annealing modes, on morphological and optical properties of the samples were evaluated. The luminescence properties of $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$, NaGdGeO_4 and $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ compounds were studied in the near infrared range (1100 – 2100 nm, $\lambda_{\text{ex}} = 808$ nm), in the UV region (300–320 nm, $\lambda_{\text{ex}} = 257$ nm) and in the UV and visible wavelength range (300 – 700 nm, $\lambda_{\text{ex}} = 298$ nm), respectively. The influence of annealing parameters on the persistent luminescence duration of the last compositions was investigated additionally.

Keywords: luminescence, phosphors, olivines, microwave synthesis, optical properties, persistent luminescence

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.57+[546.62:54-31]:54.052+615.28

СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИЙ
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И СЕРЕБРА

© 2025 г. А. А. Остроушко^{a,*}, А. Е. Пермякова^a, Т. Ю. Жуланова^{a,b}, А. А. Ермошин^a,
А. А. Меленцова^c, Р. Р. Мансуров^a, Д. К. Кузнецов^a

^aУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^bИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620066 Россия

^cИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

Поступила в редакцию 27.06.2024 г.

После доработки 17.09.2024 г.

Принята к публикации 27.09.2024 г.

Установлена возможность получения дисперсных нанокомпозиций на основе оксида алюминия и металлического серебра. Композиции могут быть получены в одном реакционном цикле с использованием прекурсоров в виде водных растворов, содержащих нитраты алюминия и серебра, а также органический компонент: поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, глицин, глицерин. Электронно-микроскопические и рентгеновские исследования показали, что наночастицы серебра распределены на поверхности агрегатов оксида алюминия, содержащих фазы гидратированного оксида алюминия, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, низкотемпературных модификаций оксида алюминия. Полученные образцы композиций обладают приемлемыми для практического применения антибактериальными свойствами. Наилучшие характеристики в этом плане при проведении экспериментов на культурах кишечной палочки (*Escherichia coli*) имеют образцы, полученные из прекурсоров с поливиниловым спиртом и поливинилпирролидоном, подвергнутые окончательной термообработке при температуре 850°C в течение 8 ч.

Ключевые слова: оксид алюминия, серебро, нанокомпозиции, синтез в реакциях горения, бактерицидные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X25010023, EDN: IBCVWW

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание в мире уделяется исследованию наноразмерных частиц серебра [1–5], обладающих высокими бактерицидными свойствами, а также разработке методов получения наночастиц [5–9]. Такие наночастицы могут быть использованы в качестве наружного и местного обеззараживающего средства, в том числе в составе различных композиций с органическими и неорганическими материалами, а также вводиться во внутренние среды организма. Существенное влияние на целевые антибактериальные свойства наночастиц серебра и их взаимодействие с живыми средами оказывают такие факторы, как их размер и морфология, подобная корреляция также активно исследуется в данное время [2]. Варьирование физических и химических методов и условий получения наночастиц приводит к большим различиям формы таких частиц. Биомедицинское использование наночастиц серебра не исчерпывается вышеуказанным, они могут применяться

и в области спектроскопических исследований биологических объектов [7, 10].

Одним из достаточно простых в реализации и управляемых методов получения оксидных наноструктурированных материалов [11, 12] различного состава и структурного типа, в том числе содержащих наночастицы металлического серебра [13], является синтез в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров [14–22] (Solution Combustion Synthesis – SCS). Поэтому в настоящей работе изучена возможность получения наноразмерных частиц серебра указанным методом. При этом с целью предотвращения самоагрегации наночастиц серебра было принято решение использовать носитель. В качестве носителя были выбраны керамические частицы, поскольку они по многим показателям не уступают другим носителям фармацевтических препаратов (металлы, природные и синтетические полимеры) и имеют ряд преимуществ [23]. Так, твердые частицы могут легко перемещаться в различных системах организма, таких как кровеносные сосуды, пищеварительный тракт, проходить

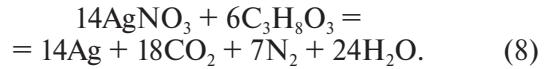
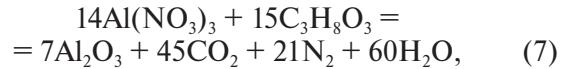
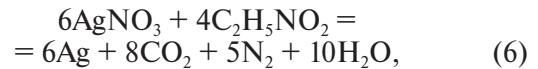
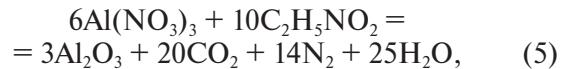
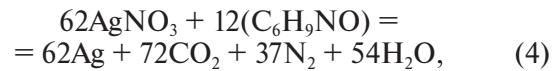
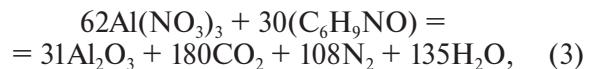
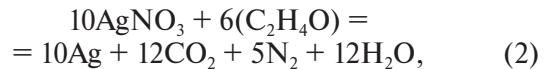
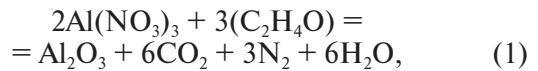
сквозь клеточные мембранны и т.д., доставляя лекарственные препараты не хуже их полимерных аналогов [24]. Керамические частицы обладают большим соотношением площади поверхности к объему, что обеспечивает высокую загрузку препаратом, его постепенное высвобождение и пролонгированное действие [25]. К уникальным свойствам таких носителей относятся устойчивость к биодеградации, стабильность в организме человека при изменении pH и температуры, биосовместимость [23]. Кроме того, процесс производства керамических частиц является более легким, недорогим и быстрым. Достижения в области нанотехнологий позволяют производить керамические частицы высокой чистоты, с большим соотношением площади поверхности к объему, а также контролировать размер, форму и пористость частиц [26]. Наноструктурированный оксид алюминия удовлетворяет всем вышеперечисленным требованиям. Он обладает такими свойствами, как химическая инертность в среде организма, устойчивость к окислению и коррозии, механическая прочность, стабильность, низкая токсичность и биосовместимость, что позволяет рассматривать его в качестве перспективного носителя для лекарственных препаратов, в том числе антибактериальных [26]. Существует множество методов получения наноструктурированного оксида алюминия [27–29]. Кроме того, имеется возможность получения композита, включающего наночастицы серебра и оксид алюминия в одном цикле при использовании метода синтеза в реакциях горения, что существенно упрощает технологию и экономит время. Также нанокомпозиции оксид алюминия–серебро рассматриваются в качестве наполнителей для волокон антибактериальной ткани и в качестве антибактериальных препаратов. Следовательно, получение такой гибридной системы простым и доступным способом позволит расширить возможности биомедицинского использования композитов, включающих наночастицы серебра. Синтез оксида алюминия в дисперсном состоянии в реакциях горения изучен нами ранее [30]. Полученные порошки содержали фазы частично гидратированного оксида алюминия состава $\text{Al}_{10}\text{O}_{15} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (акдалит) [30] и были использованы в качестве наноразмерной добавки для снижения температуры спекания технической керамики на основе оксида алюминия. Следует отметить, что оксид алюминия относится к биосовместимым материалам, применяемым, например, в стоматологии и других областях медицины. Имеющиеся данные по цитотоксичности агрегатов частиц оксида алюминия, в частности по отношению

к опухолевым клеткам, касаются главным образом систем, где присутствуют его тонкие нанолисты [31, 32].

Цель настоящей работы – изучение возможности и особенностей синтеза нанокомпозиций оксид алюминия–серебро в одном реакционном цикле, а также исследование влияния состава исходных нитрат-органических прекурсоров на морфологию и бактерицидные свойства получаемых серебросодержащих нанокомпозиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза нанокомпозиций оксид алюминия–серебро в качестве прекурсоров использовали исходные водные растворы, содержащие нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, нитрат серебра AgNO_3 (оба квалификации “ч. д. а.”), поливиниловый спирт (ПВС, среднемолекулярный 11/2 ГОСТ 10779-78, вязкость 4%-ного водного раствора при комнатной температуре 11 сПз (0.011 Па · с), количество остаточных ацетатных групп 2%, молекулярная масса 44000), поливинилпирролидон (ПВП, молекулярная масса 40000, Sigma-Aldrich, PVP40, CAS 9003-39-8), глицерин марки “х. ч.” и глицерин квалификации “ч. д. а.”. Прекурсор был рассчитан на получение композиции, содержащей 90 мас. % оксида алюминия и 10 мас. % металлического серебра. Стехиометрическое соотношение органического компонента и нитратов было рассчитано исходя из реакций горения (1)–(8) с образованием в качестве газообразных продуктов азота, диоксида углерода, паров воды:



При написании реакций и в расчетах не учитывали молекулярный кислород воздуха, поскольку данные реакции горения могут протекать при его отсутствии за счет внутреннего окислителя в прекурсоре (нитрат). Кроме того, даже при проведении реакции на воздухе часть прекурсора, которая находится не на поверхности и плотно прилегает к стенкам реактора, не имеет доступа к кислороду окружающего воздуха. Поэтому для описания подобных окисительно-восстановительных реакций (горения прекурсоров) с внутренним окислителем и “топливом” могут быть использованы в различной степени формализованные реакции [33], в которых нитратная часть композиции кислой природы учитывается как азотная кислота. Для приготовления прекурсоров отдельно готовили два рабочих раствора, содержащих нитраты соответствующих металлов и органический компонент. Растворы нитратов металлов готовили путем растворения рассчитанных по реакции горения навесок в дистиллированной воде. Растворы полимерных компонентов (концентрация ПВС или ПВП 5 и 10 мас. % соответственно) готовили при нагревании на водяной бане. Растворы глицина и глицерина получали растворением рассчитанных по реакции горения навесок в дистиллированной воде. При этом промежуточные концентрации растворов не определяли. После смешивания раствора нитратов и раствора одного из органических компонентов общий раствор доводили до метки 250.0 см³ дистиллированной водой. Сжигание прекурсоров проводили в фарфоровых чашках при нагревании на электрической плите для инициации процесса горения. В зависимости от типа органического компонента температура начала горения варьировалась в диапазоне 200–250°C. Окончательную термообработку осуществляли в высокотемпературной печи. На первом этапе проводили обжиг в течение 8 ч при температуре 650°C. Далее каждый из полученных образцов был разделен на две части. Первую часть исследовали без дополнительной термообработки, вторую часть образцов дополнительно выдерживали при температуре 850°C в течение 8 ч с целью изучения влияния температуры окончательной термообработки на фазовый состав, размер и морфологию частиц композита. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре D8 Advance в CuK_α-излучении в интервале углов $20^\circ \leq \theta \leq 80^\circ$. Электронную микроскопию образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 6390 с приставкой JED 2300.

Для оценки антибактериальной активности навеску образца, перетертого в ступке и просе-

янного через сито, вносили непосредственно в среду для культивирования перед автоклавированием. Образец сравнения – нитрат серебра – вносили после автоклавирования перед разливом сред, когда температура составляла 6–50°C. Для экспериментов брали питательную среду LB без хлорида натрия (10 г/л триптона и 5 г/л дрожжевого экстракта) из 1.5%-ного агар-агара. Автоклавирование проводили в течение 20 мин при 115°C. Использовали культуру кишечной палочки (*E. coli*), штамм TG-2. Ночную культуру бактерии разводили в 10⁸ раз, после чего 50 мкл разведенной бактериальной суспензии втирали шпателем Дригальского в тестируемую среду – 20 мл в чашке Петри диаметром 10 см. На следующий день проводили подсчет выросших колоний (на участках 3 × 3 см). Измерения повторяли 5 раз. Достоверность отличий от контрольного варианта без введения порошкового образца или нитрата серебра определяли с использованием непараметрического U-критерия Мана–Уитни. Фотографирование проводили на вторые сутки, чтобы колонии были более заметны. Оптимальный объем вносимой культуры и степень ее разведения были подобраны в предварительном эксперименте. Тестируемая концентрация ионов серебра и его наночастиц составляла 0, 0.4, 1.0 и 2.5 мМ/л с учетом его содержания в образцах 10 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведенного синтеза образцов из прекурсоров с ПВС, ПВП, глицином и глицерином были получены дисперсные композиции оксид алюминия–серебро, содержащие частицы и наноструктурированные агрегаты на основе оксида алюминия, на поверхности которых находятся наночастицы серебра разной морфологии (рис. 1, 2). Ансамбли ассоциированных частиц на основе оксида алюминия имеют приемлемые для биомедицинского использования размеры (10–200 мкм), в ансамблях различимы отдельные частицы размером 1–5 мкм. Под биомедицинским использованием в данном случае подразумевается применение данных композитов в качестве наполнителей волокон антибактериальных тканей и местных антисептических препаратов. Указанный интервал размеров частиц (1–200 мкм) приемлем для использования композитов в указанных целях [34]. По данным рентгенофазового анализа, в основе наноструктурированных агрегатов помимо металлического серебра присутствуют такие Al-содержащие фазы, как гидратированный оксид алюминия [30], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, низкотемпературные модифи-

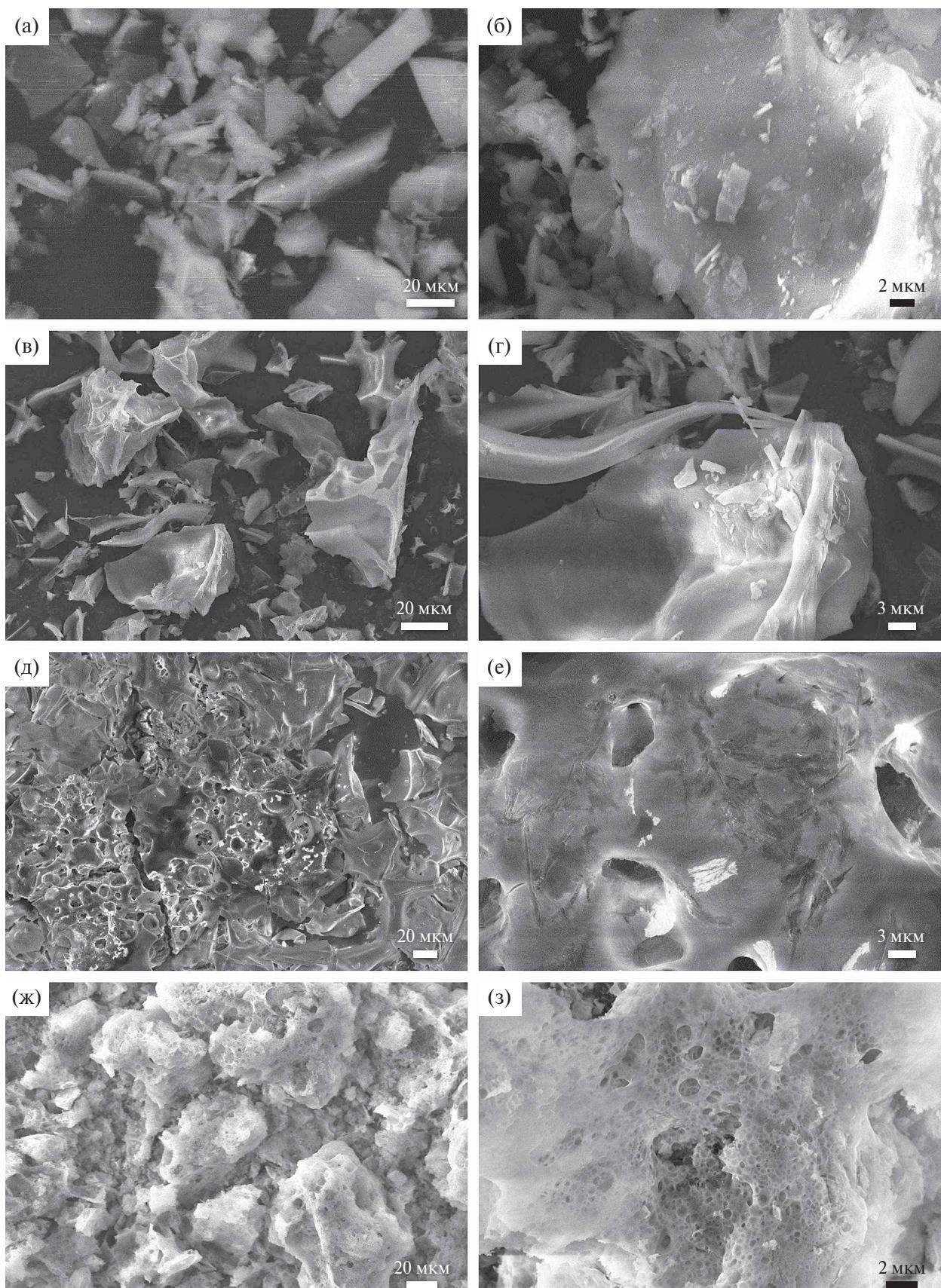


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов Al₂O₃—Ag, синтезированных из прекурсоров с различными органическими компонентами: а, б – ПВС, 650°С; в, г – ПВП, 650°С; д, е – глицин, 650°С; ж, з – глицерин, 650°С.

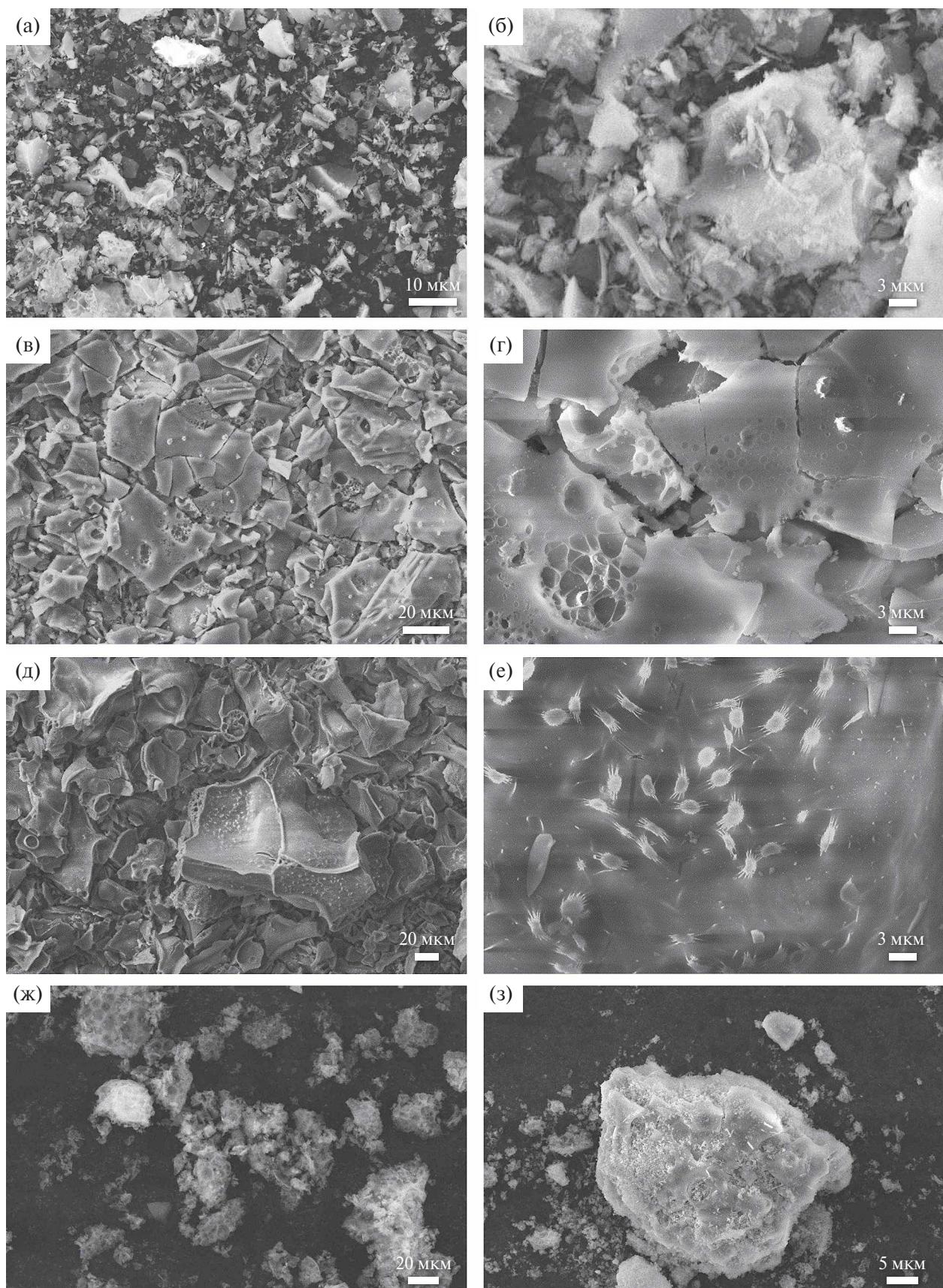


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ag}$, синтезированных из прекурсоров с различными органическими компонентами: а, б – ПВС, 850°С; в, г – ПВП, 850°С; д, е – глицин, 850°С; ж, з – глицерин, 850°С.

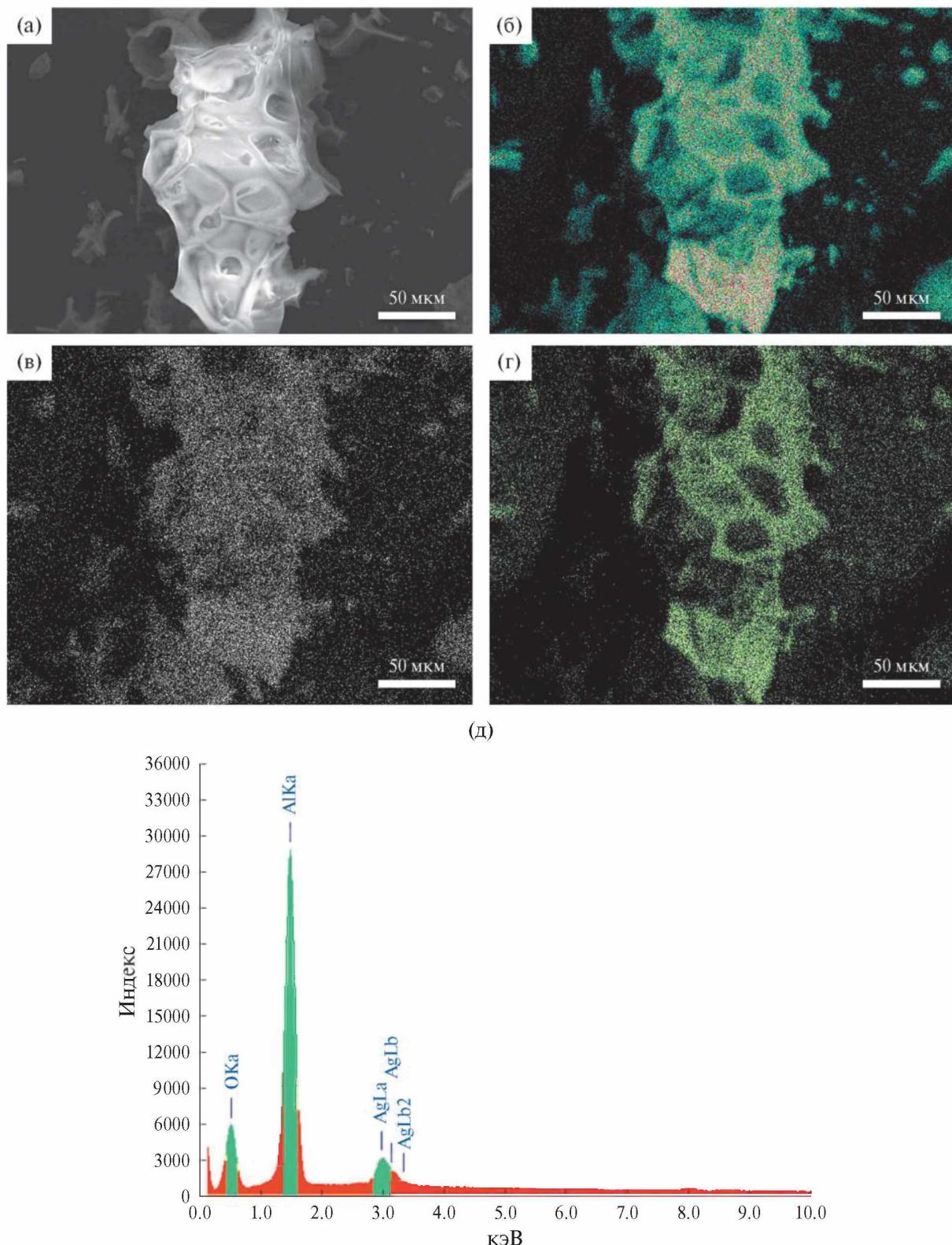


Рис. 3. Результаты энергодисперсионного анализа образца Al₂O₃-Ag, ПВП, 650°C: а – СЭМ-изображение; карты распределения химических элементов: б – Al, в – Ag, г – O; д – энергодисперсионный спектр.

кации Al₂O₃. На микрофотографиях видно, что наночастицы серебра распределены по поверхности оксида алюминия, причем они плотно

прилегают к этой поверхности. Размер и форма частиц серебра, а также характер их распределения по агрегатам частиц оксида алюминия в

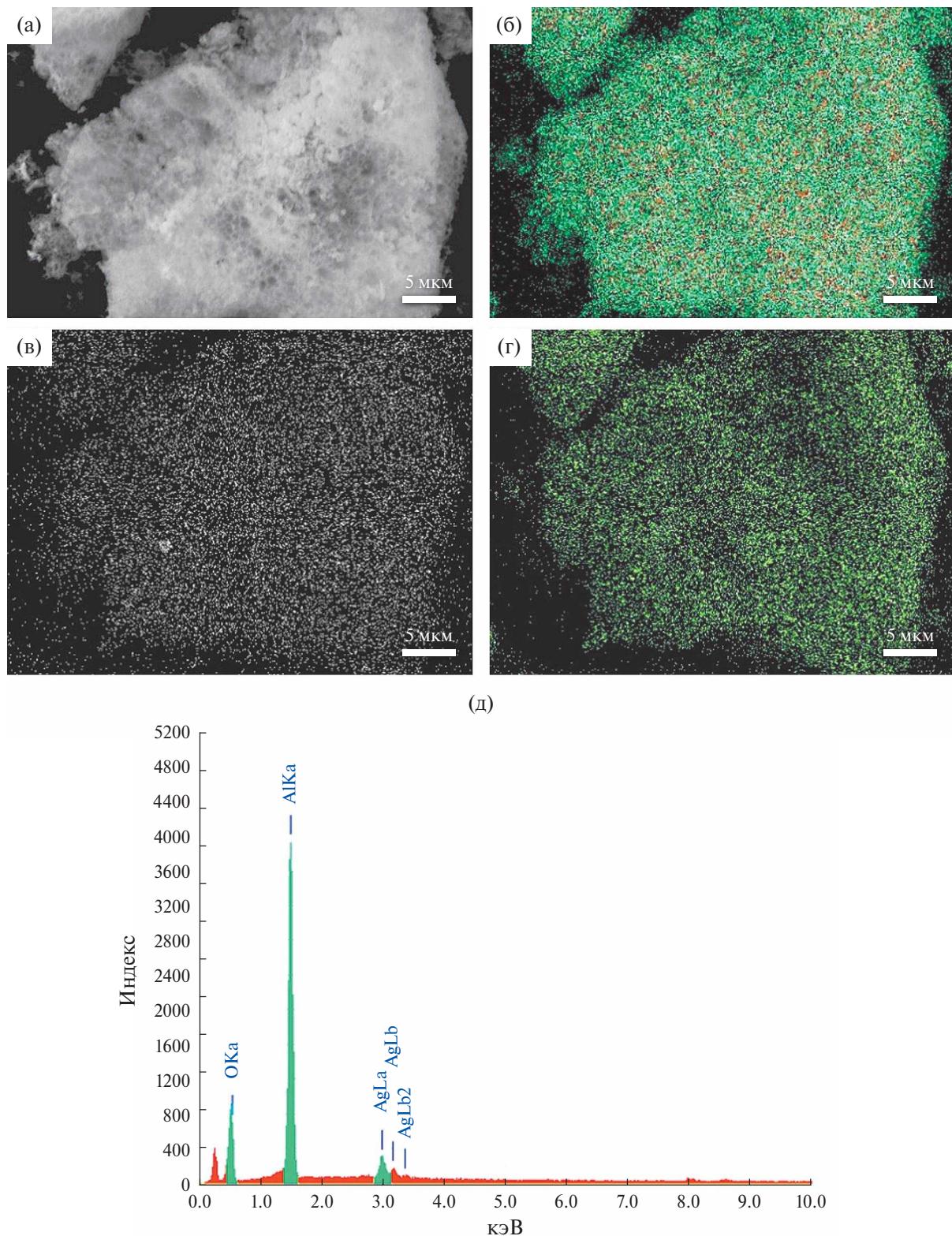


Рис. 4. Результаты энергодисперсионного анализа образца Al_2O_3 –Ag, глицерин, 850°C: а – СЭМ-изображение; карты распределения химических элементов: б – Al, в – Ag, г – O; д – энергодисперсионный спектр.

значительной степени зависят от органического компонента, используемого при синтезе. Так, для образцов, полученных из прекурсоров с ПВС и

ПВП при 650 и 850°C (рис. 1а–1г, 2а–2г), частицы серебра имеют форму пластин, размер которых варьирует в диапазоне 1–10 мкм. В образце, по-

лученном с глицерином при 850°C (рис. 2ж, 2з), пластины серебра имеют меньшие размеры и игольчатую форму. В образцах, при синтезе которых использовали глицин (рис. 1д, 1е, 2д, 2е), частицы серебра были сильно агрегированы на поверхности оксида алюминия, образуя агрегаты от 1–5 мкм. При увеличении температуры окончательной термообработки образцов с ПВС и глицерином размеры агрегатов частиц оксида алюминия и расположенных на них пластин серебра уменьшались, для образцов с ПВП и глицином – увеличивались. На микрофотографиях серебро выглядит более светлым. Помимо вышеописанных пластинчатых форм серебра в образцах присутствуют наноразмерные частицы более округлой формы (рис. 1, 2). Такие частицы имеют величину от 10 до 100 нм, что укладывается в общепринятые представления о наноразмерных объектах. Можно полагать, что наличие в полученном композиционном материале различных по морфологии и размеру образований металли-

ческого серебра способствует повышению бактерицидных свойств материала на разных этапах его воздействия на биологические среды. Наночастицы наименьших размеров обеспечивают необходимое быстрое действие на вредоносные бактерии в первые моменты контактирования с биологической средой, тогда как более крупные наночастицы могут поддерживать долгосрочную динамику пролонгированного бактерицидного воздействия.

Наличие наноразмерных частиц серебра и их равномерное распределение по поверхности частиц и агрегатов частиц оксида алюминия были определены с помощью энергодисперсионного анализа (рис. 3, 4).

Рентгенофазовый анализ образцов показал наличие металлического серебра (COD ID: 1100136) во всех исследуемых образцах (рис. 5). В образцах, термообработанных при температуре 650°C, можно предположить наличие

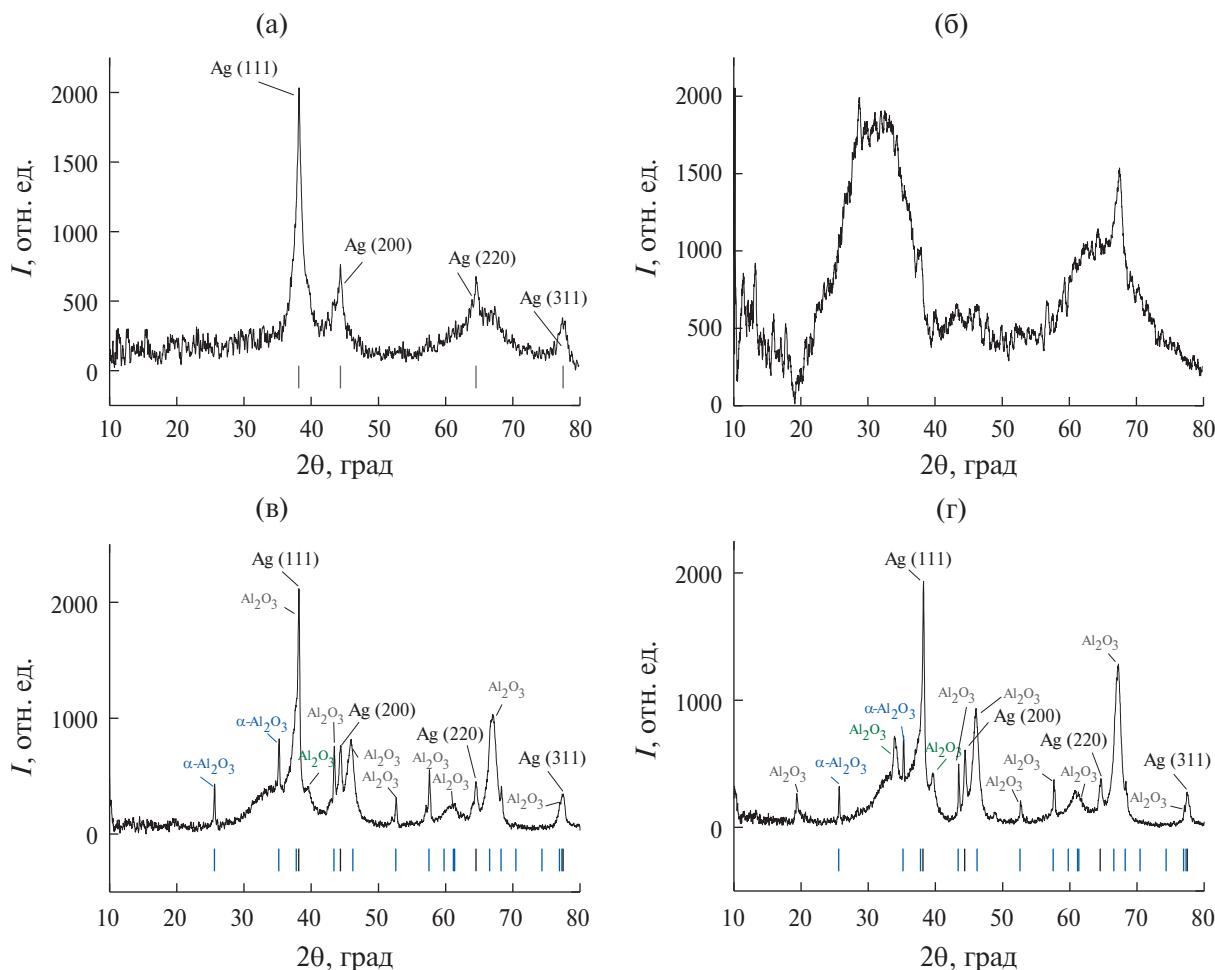


Рис. 5. Рентгенограммы образцов Al_2O_3 –Ag, синтезированных из прекурсоров с различными органическими компонентами: а – ПВС, 650°C; б – ПВП, 650°C; в – ПВС, 850°C; г – ПВП, 850°C (штрихиagramмами обозначены фазы металлического серебра (COD ID: 1100136) (черный), α - Al_2O_3 (COD ID: 1000017) (синий)).

смеси фаз гидратированного оксида алюминия (рис. 5а, 5б), тогда как для образцов, выдержанных при 850°C (рис. 5в, 5г), обнаружены такие Al-содержащие фазы, как гидратированный оксид алюминия [30], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (COD ID: 1000017), низкотемпературные модификации Al_2O_3 . К низкотемпературным модификациям оксида алюминия относятся γ -, η - и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, получаемые при прокаливании при температуре 500–700°C бемита, байерита и гидрагилита соответственно [31, 32, 35]. Разница между низкотемпературными модификациями оксида алюминия ничтожно мала, надежного метода идентификации не существует [36], поэтому в рамках данной работы содержание конкретных низкотемпературных модификаций не определяли. На экспериментальных рентгенограммах (рис. 5в, 5г) на возможность формирования высокотемпературной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ указывают максимумы при значениях углов рассеяния $\sim 25^\circ$ и $\sim 35^\circ$, нехарактерные для низкотемпературных модификаций [37]. На наличие модификаций шпинельного типа указывают нехарактерные для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ максимумы при $\sim 34^\circ$ и $\sim 39^\circ$ [38]. Появление максимума при $\sim 20^\circ$ (рис. 5г) свидетельствует о том, что часть атомов алюминия занимает “нешпинельные” позиции [38].

Оценка антибактериальной активности полученных нанокомпозиций показала положительные результаты (рис. 6). Как и предполагалось, условия синтеза композиций влияют на их целевые свойства. Композиции, полученные из пре-

курсов, содержащих ПВС и ПВП в качестве органического компонента, окончательная термообработка которых проводилась при температуре 850°C, обладают максимальными бактерицидными характеристиками, они подавляют рост колоний *E. coli* аналогично нитрату серебра (табл. 1). Кроме того, при повышении температуры окончательной термообработки наблюдается повышение антибактериальной активности для всех композиций. Образцы оксида алюминия, полученные в аналогичных с данными композициями условиях, но не содержащие серебра, не обладают бактерицидной активностью в условиях проведенных экспериментов. Следует отметить, что в диапазоне температур термообработки получаемых образцов происходит дегидратация оксида алюминия, о чем свидетельствует появление его безводных форм. Нельзя исключить, что при этом происходит процесс формирования наиболее оптимальных по свойствам частиц оксида алюминия, имеющих форму пластин, как носителя высокодисперсного серебра. Частицы серебра в этом случае также приобретают форму нанопластин. Авторы [39] отмечают повышенную цитотоксичность частиц в виде нанопластин. В то же время более высокие температуры термообработки по мере приближения к температуре плавления серебра будут приводить к его самоагрегированию. Поэтому верхний диапазон был ограничен 850°C. Таким образом, можно предположить, что более предпочтительной является такая морфология,

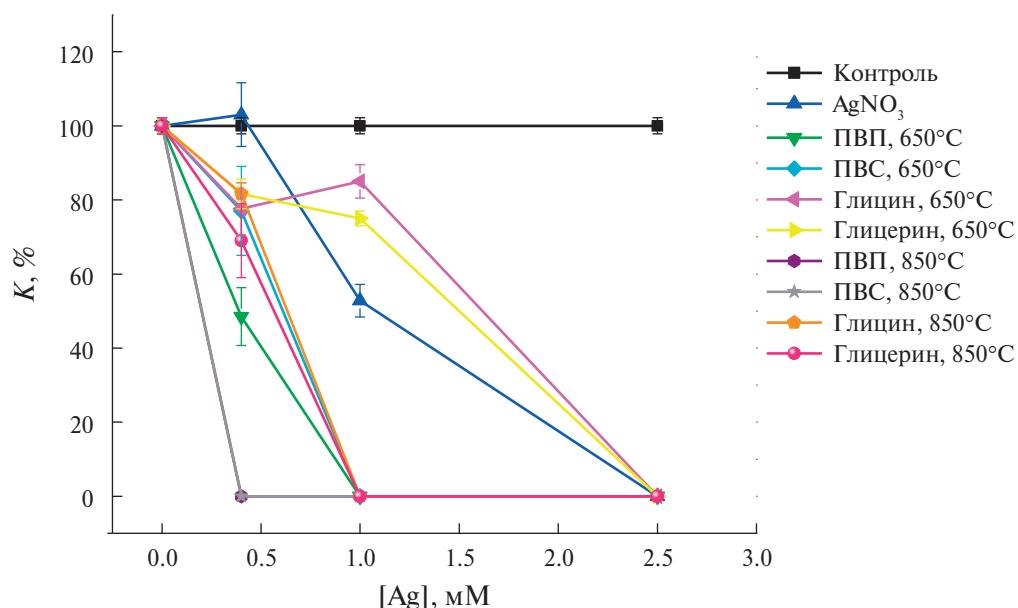


Рис. 6. Концентрационные зависимости процентного отношения колонииобразующих единиц в исследуемых образцах, синтезированных с различными органическими компонентами, к колонииобразующим единицам в контрольном опыте.

Таблица 1. Влияние препаратов на рост тест-культуры, процентное отношение количества колониеобразующих единиц в образце к количеству колониеобразующих единиц в контрольном опыте

Образец	[Ag], мМ			
	0	0.4	1	2.5
Контроль (без добавок)	100 ± 2.2	—	—	—
Al ₂ O ₃	100 ± 2.3	—	—	—
AgNO ₃	100 ± 2.2	100 ± 8.6	52.8 ± 4.4*	0 ± 0*
Al ₂ O ₃ (90 мес. %), Ag (10 мес. %), ПВП, 8 ч, 650°C	100 ± 2.2	48.5 ± 7.8*	0 ± 0*	0 ± 0*
Al ₂ O ₃ (90 мес. %), Ag (10 мес. %), ПВС, 8 ч, 650°C	100 ± 2.2	77 ± 12*	0 ± 0*	0 ± 0*
Al ₂ O ₃ (90 мес. %), Ag (10 мес. %), глицерин, 8 ч, 650°C	100 ± 2.2	77.6 ± 7*	85 ± 4.5*	0 ± 0*
Al ₂ O ₃ (90 мес. %), Ag (10 мес. %), глицерин, 8 ч, 650°C; 8 ч, 850°C	100 ± 2.2	81.6 ± 4*	75 ± 2*	0 ± 0*
Al ₂ O ₃ (90 мес. %), Ag (10 мес. %) ПВС, 8 ч, 650°C; 8 ч, 850°C	100 ± 2.2	0 ± 0*	0 ± 0*	0 ± 0*
Al ₂ O ₃ (90 мес. %), Ag (10 мес. %), глицерин, 8 ч, 650°C; 8 ч, 850°C	100 ± 2.2	81.7 ± 3*	0 ± 0*	0 ± 0*
Al ₂ O ₃ (90 мес. %), Ag (10 мес. %), глицерин, 8 ч, 650°C; 8 ч, 850°C	100 ± 2.2	69 ± 10*	0 ± 0*	0 ± 0*

* Отличия достоверны от контроля при $p < 0.01$.

при которой частицы серебра в виде тонких небольших пластин плотно прилегают к агрегатам частиц оксида алюминия, распределяясь по их поверхности, что наблюдается в случае образцов с ПВС и ПВП, выдержаных при более высокой температуре. Результаты экспериментов показывают, что полученные композиции имеют перспективы использования, например, в качестве наполнителя антисептических материалов.

В табл. 1 для сравнения представлены значения антибактериальной активности раствора нитрата серебра как эффективного бактерицидного средства, применяемого в медицине в качестве местного антисептического препарата, антибактериального препарата и др. [40]. Представлены показатели по росту колоний для оксида алюминия, не содержащего добавок серебра. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии антибактериальной активности у чистого оксида алюминия.

Следует отметить важный момент. Получение композиций оксид алюминия–серебро в одном цикле позволяет упростить технологию, создает экономию времени и энергии. Кроме того, процесс горения нитрат-органических прекурсоров протекает с выделением в окружающую среду значительно меньших количеств вредных веществ (монооксида углерода, оксидов азота) [12] по сравнению, например, с термическим разло-

жением собственно солевых форм. Это обеспечивается за счет окислительно-восстановительного взаимодействия компонентов прекурсоров одновременно с каталитическим воздействием промежуточных и целевых твердофазных продуктов на выделяющиеся газообразные продукты [11]. В частности, при этом возможно инициирование реакции между монооксидом углерода и оксидами азота с образованием молекулярного азота и малотоксичного диоксида углерода [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования, результаты которых позволили установить возможность получения из нитрат-органических прекурсоров в одном реакционном цикле нанокомпозиций, содержащих оксид алюминия и частицы металлического серебра. Такие композиции обладают приемлемыми для практического применения размерами частиц и высокой бактерицидной активностью, наличие которой показано в экспериментах с культурами кишечной палочки (*E. coli*). Биологическая активность полученных образцов меняется в зависимости от условий их получения. Наилучшими характеристиками обладают материалы, полученные из прекурсоров с ПВС и ПВП после дополнительной термообработки при 850°C. Синтез антибактериальных композиций в одном цикле из нитрат-органических

прекурсоров путем реализации процесса их горения с последующей термообработкой позволяет упростить методику получения и снизить выбросы вредных веществ в атмосферу, создает экономию времени и затрат энергии. Большая часть имеющихся литературных данных говорит об относительной безопасности оксида алюминия для организма животных и человека, хотя имеются некоторые сведения о его негативном действии [41]. Поэтому одной из наиболее перспективных областей применения данного композита, обладающего бактерицидным действием, может быть его использование в качестве наполнителя для антибактериальных волокон (тканей).

К возможным механизмам бактерицидного действия серебра относят и генерирование в средах, содержащих воду, активных форм кислорода [1]. По этой причине представляет интерес изучение возможности тестирования фотокатализической активности наночастиц серебра различной морфологии по отношению к реакциям деструкции (обесцвечивания) органических красителей [42, 43] аналогично реакциям Фентона [35, 44], а также (при установлении такой активности) сопоставление ее с антибактериальными свойствами. В связи с этим перспективным направлением исследований является разработка косвенного метода оценки бактерицидной активности по фотокатализической активности серебросодержащих материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 123031300049-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gabrielyan L.S., Trchounian A.A. // J. Belarus. State University. Biology. 2020. V. 3. P. 64.*
<https://doi.org/10.33581/2521-1722-2020-3-64-71>
- Meleshko A.A., Afinogenova A.G., Afinogenov G.E. et al. // Russ. J. Infection Immunity. 2020. V. 10. № 4. P. 639.*
<https://doi.org/10.15789/2220-7619-AIA-1512>
- Dorovskikh S.I., Vikulova E.S., Sergeevichev D.S. et al. // Coatings. 2023. V. 13. P. 1269.*
<https://doi.org/10.3390/coatings13071269>
- Smolle M.A., Bergovec M., Scheipl S. et al. // Scient. Rep. 2022. V. 12. P. 13041.*
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-16707-0>
- Sergeevichev D.S., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2024. V. 25. № 2. P. 1100.*
<https://doi.org/10.3390/ijms25021100>
- Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Личикин Г.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242.*
- Степанов А.Л. // Журн. техн. физ. 2004. Т. 74. № 2. С. 1.*
- Спешилов И.О., Вартанян М.А., Ваграмян Т.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 3. С. 59.*
- Закатилова Е.И., Уянга Т., Меркушкин А.О., Обручиков А.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 6. С. 95.*
- Максимов Г.В., Сазонтова Т.Г., Коваленко С.С. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. № 3. С. 158.*
- Ostroushko A.A., Russkikh O.V. // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2017. V. 8. № 4. P. 476.*
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-4-476-502>
- Остроушко А.А., Максимчук Т.Ю., Пермякова А.Е., Русских О.В. // Журн. неорган. химии. Т. 67. № 6. С. 727.*
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22060186>
- Остроушко А.А., Адамова Л.В., Ковеза Е.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 423.*
<https://doi.org/10.7868/S0044453718030214>
- Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 23. P. 14493.*
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
- Chick L.A., Pederson L.R., Maupin G.D. et al. // Mater. Lett. 1990. V. 10. № 12. P. 6.*
[https://doi.org/10.1016/0167-577X\(90\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90003-5)
- Aruna S.T. Solution combustion synthesis. Concise Encyclopedia of Self Propagating High Temperature Synthesis. 2017. P. 344.*
- Popkov V.I., Almjasheva O.V., Nevedomskyi V.N. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 17. P. 20906.*
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.097>
- Martinson K.D., Belyak V.E., Sakhno D.D. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 894. P. 162554.*
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162554>
- Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Maksimchuk T.Yu. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 21905.*
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.20>
- Ломанова Н.А., Томкович М.В. Данилович Д.П. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1342.*
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20120118>
- Popkov V.I., Almjasheva O.V., Semenova A.S. et al. // J. Mater. Sci: Materials in Electronics. 2017. V. 28. № 10. P. 7163.*
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-6676-1>
- Almjasheva O.V., Lomanova N.A., Popkov V.I. et al. // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 4. P. 428.*
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437>
- Zang S., Chang S., Shahzad M.B. et al. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2019. V. 58. P. 82.*
<https://doi.org/10.1515/rams-2019-0010>
- Wilczewska A.Z., Niemirowicz K., Markiewicz K.H. et al. // Pharmacol. Rep. 2012. V. 64. № 5. P. 1020.*
[https://doi.org/10.1016/S1734-1140\(12\)70901-5](https://doi.org/10.1016/S1734-1140(12)70901-5)

25. Kapoor S., Hegde R., Bhattacharyya A.J. // J. Control. Release. 2009. V. 140. № 1. P. 34.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2009.07.015>
26. Das S.K., Kapoor S., Yamada H. et al. // Micropor. Mesopor. Mat. 2009. V. 118. № 1–3. P. 267.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.08.042>
27. Добровольский Д.С., Беловощев Н.А., Насырова Л.А. и др. // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 13. С. 31.
28. Fedoročková A., Sučík G., Plešingerová B. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 32423.
<https://doi.org/10.1039/D0RA06544G>
29. Лямина Г.В., Илела А.Э., Двилис Э.С. и др. // Бутлеровские чтения. 2013. Т. 33. № 3. С. 55.
30. Остроушко А.А., Вылков А.И., Жулanova Т.Ю. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2023. Т. 15. С. 799.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2023.15.799>
31. Петина Л.П., Левинтер М.Е. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. № 4. С. 919.
32. Gates B.K., Katzer J.R., Schuit G.C.A. Chemistry of Catalytic Processes. N.Y.: McCraw-Hill Book Company, 1979. 464 р.
Гейтс Б., Кэтцер Дж., Шуйт Д. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981. 342 с.
33. Ostroushko A.A. // Inorg. Mater. 2004. V. 40. № 3. P. 259.
<https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000020524.35838.de>
34. Галимзянова Р.Ю. Современные композиционные материалы в производстве медицинской техники. Казань, 2021. 89 с.
35. Липпенс Б.К., Стеггерда И.И. Активная окись алюминия. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Линсена Б.Н. М.: Мир, 1973. 288 с.
36. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М., 2010. 288 с.
37. Бакшеев Е.О. Разработка технологии производства трехмаршрутных катализаторов с высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации. Дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2023.
https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/128095/1/urfu2579_d.pdf; urfu2579_d.pdf
38. Алешина Л.А., Сидорова О.В., Струневская А.Л. // Тр. Кольского НЦ РАН. 2018. Т. 9. № 2. С. 498.
<https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.498-502>
39. Коровин М.С., Фоменко А.Н., Бакина О.В., Лернер М.И. // Сибирский онкологический журнал. 2016. Т. 15. № 6. С. 35.
<https://doi.org/10.21294/1814-4861-2016-15-6-35-41>
40. Привольнев В.В., Забросаев В.С., Даниленков Н.В. // Вестн. Смоленской гос. мед. академии. 2015. Т. 14. № 3. С. 85.
41. Зайцева Н.В., Землянова М.А., Степанков М.С., Игнатова А.М. // Экология человека. 2018. № 5. С. 9.
42. Thomas J., Periakaruppan P., Thomas V. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 41288.
<https://doi.org/10.1039/C8RA08893D>
43. Zhang Y., Liu J., Kang Y.S. et al. // Nanoscale. 2022. V. 14. P. 11909.
<https://doi.org/10.1039/D2NR02665A>
44. Роженцев Д.А., Мансуров Р.Р., Ткачев Н.К. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Т. 13. С. 919.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.919>

PREPARATION AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF ALUMINIUM OXIDE AND SILVER NANOCOMPOSITES

A. A. Ostroushko^{a,*}, A. E. Permyakova^a, T. Yu. Zhulanova^{a,b}, A. A. Ermoshin^a,
A. A. Melentsova^c, R. R. Mansurov^a, D. K. Kuznetsov^a

^a*Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia*

^b*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620066 Russia*

^c*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620108 Russia*

**e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru*

This work has demonstrated the possibility of obtaining dispersed nanocompositions based on aluminium oxide and metallic silver. The compositions can be obtained in a single reaction cycle using precursors in the form of aqueous solutions containing aluminium and silver nitrates and an organic component: polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, glycine, glycerol. Electron microscopy and X-ray studies have shown that silver nanoparticles are in contact with the surface of alumina aggregates containing phases of hydrated aluminium oxide, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, low temperature modifications of aluminium oxide. The absence of photocatalytic activity of the samples in the degradation reactions of methyl orange dye is shown. At the same time, the obtained samples of compositions possess antibacterial properties acceptable for practical application. The samples obtained from precursors with polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone, subjected to a final heat treatment at a temperature of 850 °C for 8 hours, had the best characteristics in this respect during experiments on cultures of *Escherichia coli* (*E. coli*).

Keywords: aluminium oxide, silver, nanocompositions, synthesis in combustion reactions, bactericidal properties

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.65.03+54.057+544.174+661.143

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
СВОЙСТВА МЕТАФОСФАТА ЛАНТАНА $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}$

© 2025 г. М. В. Белобелецкая^a, *, Н. И. Стеблевская^a, М. А. Медков^a

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

*e-mail: rita@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 17.08.2024 г.

После доработки 03.10.2024 г.

Принята к публикации 03.10.2024 г.

Допированные тербием метафосфаты лантана $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), перспективные для получения неорганических люминофоров, синтезированы экстракционно-пиролитическим методом при низкой, по сравнению с известными методами, температуре. Кристаллическая структура и оптические свойства полученных образцов изучены методами рентгенофазового анализа, ИК- и люминесцентной спектроскопии, рассчитаны параметры элементарной ячейки. Соединения с ромбической структурой (пр. гр. C222₁) получены в интервале температур 500–900°C. Все параметры элементарной ячейки линейно уменьшаются при введении тербия в метафосфат лантана. Соединения $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ показывают интенсивную люминесценцию в области 450–650 нм. Образец $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_9$, полученный за 1 ч отжига при температуре пиролиза 900°C, демонстрирует максимальную интенсивность люминесценции.

Ключевые слова: метафосфаты лантана, тербий, допирование, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X25010035, EDN: IBBGGT

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов синтеза новых химических, термически и механически стабильных материалов, обладающих оптическими свойствами, является актуальной задачей. Высокая термостойкость, а также химическая и радиационная устойчивость материалов на основе фосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) определяют перспективность их использования в качестве матриц для люминофоров [1–6].

На основе люминесцентных материалов, содержащих ионы РЗЭ, созданы плазменные панели, светоизлучающие диоды, лампы дневного света, жидкокристаллические дисплеи, датчики температуры [7–10]. В последние годы фосфатные люминофорные материалы привлекают большое внимание из-за относительной простоты синтеза, высокой стабильности и низкой токсичности [11]. Таким образом, интерес к дальнейшему изучению фосфатов обусловлен их уникальными свойствами и широким спектром применения.

Наиболее используемыми методами синтеза метафосфатов РЗЭ являются твердофазный метод [12–16], метод осаждения из растворов [7, 17–19] и золь-гель метод [16, 20].

Традиционный высокотемпературный твердофазный синтез применяется наиболее часто [12–16]. При использовании этого метода оксиды РЗЭ тщательно измельчаются, смешиваются с фосфорсодержащим реагентом и несколько раз обжигаются при различной температуре, конечная температура обжига достигает 800–1200°C, каждая стадия процесса осуществляется от нескольких часов до суток. В качестве источников фосфат-ионов используют оксид фосфора(V), дигидрофосфаты или гидрофосфаты аммония или ионов щелочных металлов. В зависимости от температуры реакции фосфорсодержащие реагенты иногда следует брать в избытке, чтобы компенсировать потери, вызванные сублимацией. Твердофазный метод имеет ряд недостатков: многостадийность, длительность и высокая температура синтеза.

Получение фосфатов РЗЭ, в том числе допированных, очень часто осуществляют из водных растворов, содержащих фосфаты аммония или фосфорную кислоту, при этом в зависимости от температуры и условий реакции могут быть синтезированы фосфаты различного состава [17]. В работах [7, 18, 19] метафосфаты РЗЭ были успешно получены осаждением из растворов. При этом обезвоживание полученных прекур-

солов проводили при температуре 100–110°C в течение 10–12 ч, а для получения конечного метаfosфата потребовался обжиг при температуре 900–1000°C.

При использовании золь-гель метода для синтеза метаfosфатов РЗЭ [16, 20] образующийся при низкой температуре прозрачный золь нагревали при более высокой температуре, превращая его в вязкий гель, из которого при оптимальной температуре образуется конечный продукт.

Однако по сравнению с осаждением и твердофазными реакциями этот метод применяется реже, что связано с длительностью и сложностью процесса. Например, в работе [16] метаfosфат иттрия получали из безводного оксида фосфора P_2O_5 в смеси с хлоридами иттрия и европия в изопропаноле. На первом этапе синтезировали алкоxиды иттрия и европия, после чего к ним при интенсивном перемешивании в течение 6 ч добавляли порошок безводного оксида фосфора P_2O_5 для получения прозрачного раствора гетерометаллических алкоxидов. После этого золь гидролизовали добавлением избытка воды, в результате происходило образование прозрачного геля, который высушивали при 80°C для получения белого ксерогеля. Последний отжигали при температурах от 80 до 1200°C в течение 5 ч. Поскольку синтезированные алкоxиды иттрия и европия активно реагируют с парами воды, содержащимися в воздухе, все эксперименты проводили в атмосфере сухого аргона на всех стадиях процесса.

Поскольку именно способ получения определяет морфологию, размер частиц, состав и люминесцентные свойства материалов, поиск новых методов синтеза фосфатных люминофоров остается актуальной темой научных исследований [20, 21].

В настоящей работе представлены результаты исследования условий синтеза и люминесцентных свойств допированных тербием метаfosфатов лантана не использованным для этого ранее экстракционно-пиролитическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза метаfosфатов лантана $LaP_3O_9 : Tb$ использовали насыщенные экстракты лантана и тербия. Для получения экстрактов в качестве водной фазы брали нитратные растворы, содержащие 0.012 моль/л лантана и 6.6×10^{-3} моль/л тербия; значение pH водной фазы 7.0–7.5 создавали добавлением водного раствора аммиака. Величину pH водной фазы контролиро-

вали при помощи pH-метра/милливольтметра Марк-901. Экстракцию РЗЭ проводили смешанными растворами 1.95 моль/л ацетилацетона и 0.0167 моль/л 1,10-фенантролина в бензоле. Органическую и водную фазы в соотношении 1 : 1 интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин на механическом встряхивателе SK-30 (Корея). Состав водных фаз РЗЭ контролировали до и после экстракции на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu AA 7000. Концентрацию La и Tb в органических экстрактах определяли по L-линиям характеристического спектра методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX-800HS. Источником возбуждения служила рентгеновская трубка с Rh-анодом, время измерения составляло 100 с. Расчет концентрации элементов проводили по градуировочному графику с использованием программного обеспечения прибора. Для синтеза $LaP_3O_9 : Tb$ к насыщенным экстрактам добавляли трибутилфосфат в мольном соотношении $Ln : P = 1 : 4$, тербий вводили в экстракт лантана в различных соотношениях. Гомогенные насыщенные экстракты упаривали при 60–80°C до образования паст и подвергали пиролизу при различных температурах в муфельной печи в течение 1–2 ч.

Рентгенографический анализ образцов осуществляли на дифрактометре D8 Advance BrukerAXS (Германия) в CuK_{α} -излучении с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции люминофоров регистрировали при 300 K на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC. ИК-спектры образцов записывали при комнатной температуре на приборе Vertex 70 в области 4000–400 cm^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракционно-пиролитическим методом ранее успешно синтезированы различные люминофоры на основе орто- и метаборатов, окисульфидов, полифосфатов, полиниобатов и политанталатов РЗЭ [21–23].

Метаfosфаты РЗЭ кристаллизуются в двух структурных типах. Для элементов ряда La–Eu характерна ромбическая сингония, а для лантаноидов с малым ионным радиусом ($Ln = Gd–Lu, Y$) – моноклинная [11, 12]. Первые рефлексы, соответствующие ромбической фазе метаfosфата лантана, появляются уже при температуре пиролиза 400°C (рис. 1, кривая 1). При температуре

500°C формируется фаза кристаллического метаfosфата лантана LaP_3O_9 ромбической модификации (пр. гр. C222₁(20), $a = 11.303$, $b = 8.648$, $c = 7.397 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 4$, $V_{\text{эл. яч}} = 723.044 \text{ \AA}^3$) [6, 24] (рис. 1, кривая 2). В интервале температур 500–900°C увеличивается кристалличность образцов при неизменном составе. С увеличением температуры до 1000°C и

выше начинается разложение метаfosфата и появляется добавочная фаза ортоfosфата лантана LaPO_4 моноклинной модификации.

Согласно [1], все атомы кислорода в матрице LaP_3O_9 связаны тетраэдрически с атомами фосфора. Ионы фосфора занимают две разные кристаллографические позиции и образуют два типа тетраэдров PO_4 . Один тетраэдр обладает хорошей симметрией, а другой – асимметричен. Тетраэдры PO_4 имеют общие углы, образуя одномерные спиральные цепи вдоль оси c , соединенные друг с другом связями $\text{Ln}-\text{O}$. Атом La координируется восемью атомами кислорода, образуя слегка искаженный додекаэдр [17, 19], вследствие чего длина связи $\text{La}-\text{O}$ находится в диапазоне от 2.415 до 2.749 Å, а ближайшее расстояние La-La составляет 4.315 Å, расстояние между цепями составляет 7 Å [24].

Дифрактограммы допированных тербием метаfosфатов $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ ($x = 0.05; 0.10; 0.20; 0.30; 0.40$) представлены на рис. 2. При добавлении тербия в количестве до 20 мол. % на дифрактограмме ромбической модификации LaP_3O_9 никакие примесные пики не появляются (рис. 2, кривые 1, 2). Как видно из табл. 1, где представлены параметры элементарной ячейки для $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$, с увеличением концентрации Tb^{3+} до 20 мол. % все параметры элементарной ячейки имеют тенденцию к линейному уменьшению с увеличением концентрации допанта.

Как было отмечено ранее, ионы La^{3+} в LaP_3O_9 занимают только одну кристаллографическую позицию с образованием додекаэдров LaO_8 , а поскольку ионный радиус Tb^{3+} меньше, чем La^{3+} [12, 25], параметры элементарной ячейки будут уменьшаться, что указывает на замещение ионов La^{3+} ионами Tb^{3+} .

В соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ ($x = 0.30, 0.40$) появляется вторая фаза метаfosфата тербия TbP_3O_9 моноклинной модификации (пр. гр. P2₁/c (14), $a = 11.258$, $b = 20.220$, $c = 10.138 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97.150^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 12$, $V_{\text{эл. яч}} = 2289.835 \text{ \AA}^3$) (рис. 2, кривые 3, 4). В структуре TbP_3O_9 редкоземельные ионы расположены внутри слегка искаженных октаэдров TbO_6 , изолированных друг от друга тетраэдрами PO_4 [11, 16].

В табл. 2 представлены данные ИК-спектров метаfosфатов лантана. При допировании LaP_3O_9 ионами Tb^{3+} изменений в ИК-спектрах соединений не наблюдается.

В ИК-спектрах полосы поглощения при 1271 и 1153 cm^{-1} относятся к валентным симметричным колебаниям $\nu_s(\text{O}-\text{P}-\text{O})$ и асимметричным колебаниям $\nu_{as}(\text{O}-\text{P}-\text{O})$ соответственно. Поло-

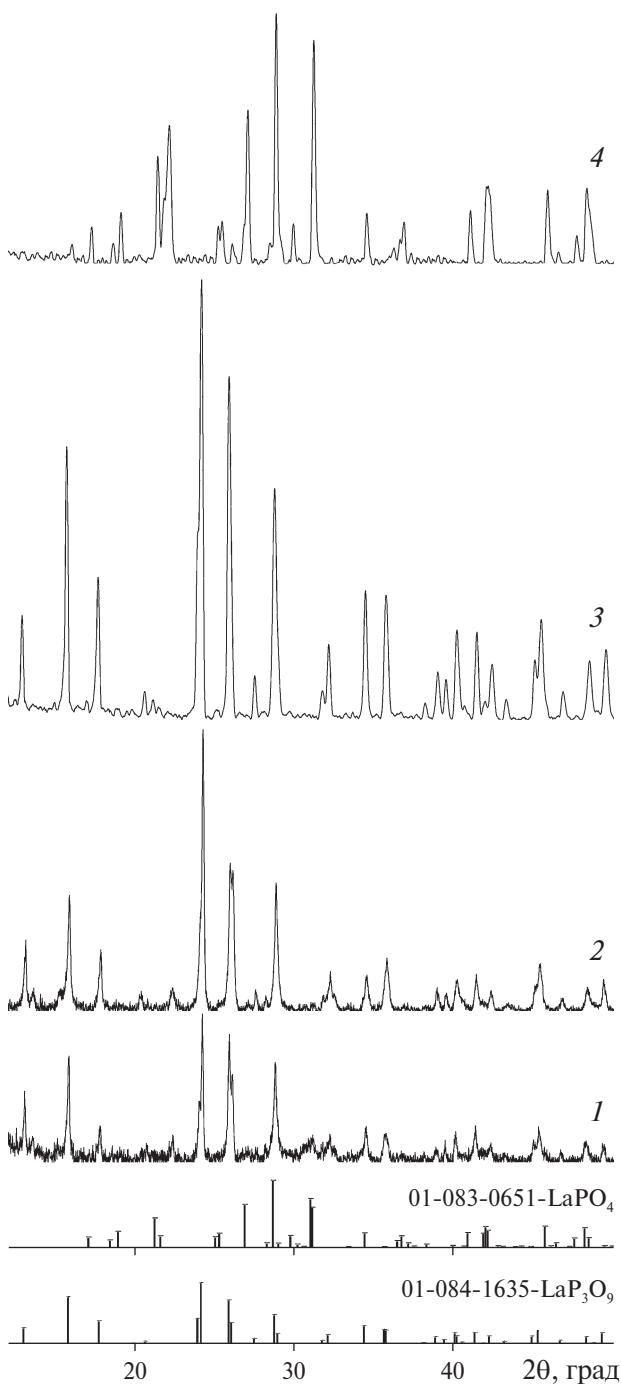
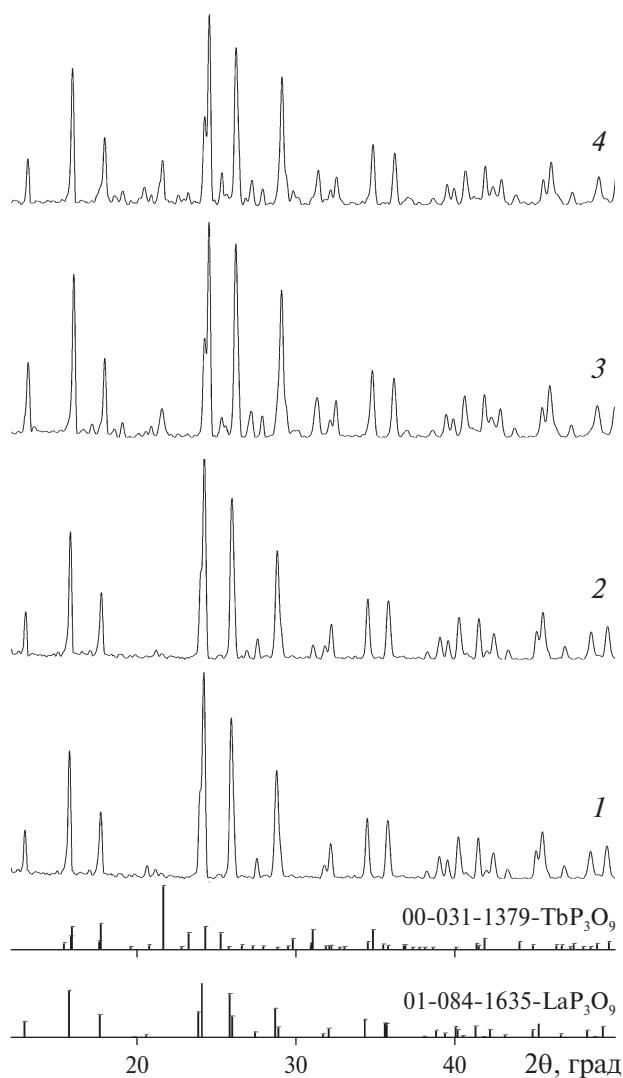


Рис. 1. Дифрактограммы соединения LaP_3O_9 , полученного при 400 (1), 500 (2), 900 (3) и 1100°C (4).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки допированных метаfosфатов лантана

Образец	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å ³	wRp, %	<i>V</i> , Å ³
La _{0.95} Tb _{0.05} P ₃ O ₉	11.286(2)	8.632(2)	7.377(1)	4.12	714.776
La _{0.9} Tb _{0.1} P ₃ O ₉	11.247(2)	8.600(2)	7.347(1)	5.71	710.633
La _{0.8} Tb _{0.2} P ₃ O ₉	11.206(3)	8.574(2)	7.313(3)	6.84	702.635

**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов состава La_{0.9}Tb_{0.1}P₃O₉ (1), La_{0.8}Tb_{0.2}P₃O₉ (2), La_{0.7}Tb_{0.3}P₃O₉ (3), La_{0.6}Tb_{0.4}P₃O₉ (4).

са поглощения при 1120 см⁻¹ может быть отнесена к валентным асимметричным колебаниям $\nu_{as}(O-P-O)$. Кроме того, в спектре присутствуют полосы поглощения при 567 и 532 см⁻¹, относящиеся к деформационным колебаниям $\delta(O-P-O)$. Полосы поглощения при 499, 474 и 457 см⁻¹ могут быть отнесены к деформационным колебаниям, характерным для (P—O—P)-групп [20, 26]. Полосы поглощения при 682 и 771 см⁻¹ относятся

Таблица 2. Отнесение полос в ИК-спектрах допированных метаfosфатов лантана

LaP ₃ O ₉ La _{1-x} Tb _x P ₃ O ₉	Отнесение
457	
474	$\delta(POP)$
499	
532	
567	$\delta(OPO)$
682	
771	$\nu_s(POP)$
950	
1006	
1053	$\nu_{as}(POP)$
1271	
1153	$\nu_s(OPO)$
1120	$\nu_{as}(OPO)$

к валентным симметричным, а полосы при 950, 1006 и 1053 см⁻¹ – к асимметричным колебаниям (P—O—P)-групп. Наблюдаемые полосы согласуются со структурой, состоящей из бесконечной цепи тетраэдрических связей P—O.

Люминесцентные характеристики полученных образцов метаfosфатов La_{1-x}Tb_xP₃O₉ оценивали по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции при 300 K, которые регистрировали в идентичных условиях.

На рис. 3 приведены спектры возбуждения люминесценции метаfosфатов La_{1-x}Tb_xP₃O₉ с различным содержанием Tb³⁺, в том числе полученных при разной температуре. Как видно из рис. 3, положение полос в спектрах возбуждения люминесценции, регистрируемых при длине волн максимума люминесценции иона Tb³⁺ $\lambda_{em} = 545$ нм, для метаfosфатов La_{1-x}Tb_xP₃O₉ не меняется.

В области длин волн 220–270 нм регистрируется широкая интенсивная полоса с максимумом при ~241 нм, которая может быть отнесена к переходу $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ в ионе Tb³⁺ [7, 12, 21, 27]. С повышением концентрации ионов тербия до 20 мол. % интенсивность данной полосы увеличивается (рис. 3а, кривые 1, 2). При дальнейшем увеличении концентрации ионов тербия интенсивность полосы перехода $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ снижается (рис. 3а, кривые 3, 4).

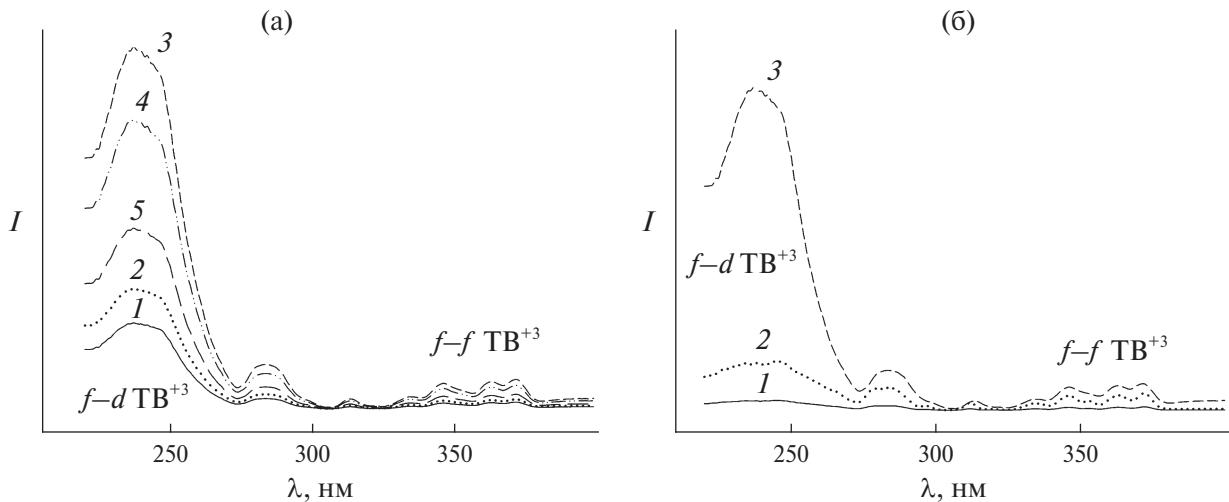


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции образцов $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ при $x = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), полученных при 900°C (а), и образца $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_9$, полученного при 700 (1), 800 (2) и 900°C (3); $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ нм}$, 300 К (б).

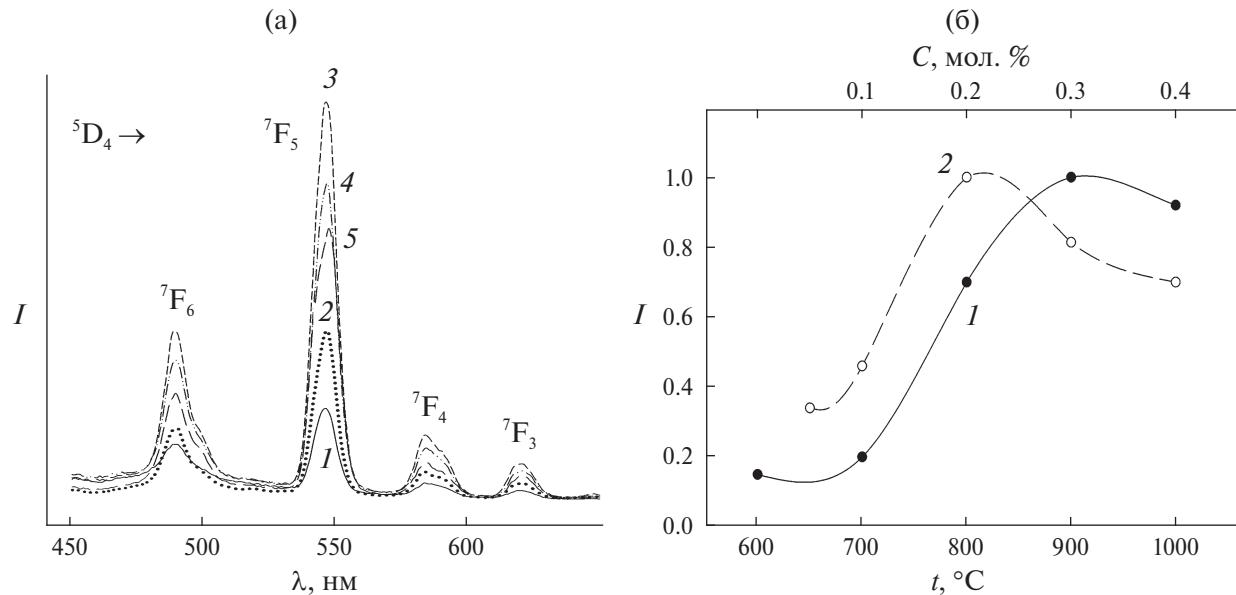


Рис. 4. Спектры люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ при $x = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), полученных при 900°C (а); зависимость интенсивности люминесценции соединений от температуры отжига прекурсоров (1) и концентрации иона Tb^{3+} (2); $\lambda_{\text{ex}} = 241 \text{ нм}$, 300 К (б).

В области 300 – 390 нм при $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ нм}$ наблюдаются малоинтенсивные полосы, относящиеся к переходам с основного уровня иона Tb^{3+} $^7\text{F}_6$ на возбужденные уровни $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{L}_7$, $^5\text{L}_9$, $^5\text{G}_5$, $^5\text{G}_6$ [7, 15, 25].

На рис. 3б представлен спектр возбуждения люминесценции соединения $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_9$, синтезированного при разной температуре пиролиза. С увеличением температуры пиролиза органических прекурсоров (рис. 3б) интенсивность полосы f - d -перехода иона Tb^{3+} увеличивается, достигая максимума при температуре отжига

900°C , что можно объяснить ростом кристалличности образцов.

На рис. 4 приведены спектры люминесценции синтезированных метафосфатов лантана. Регистрируемые при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 241 \text{ нм}$ спектры люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ состоят из серии полос в области 450 – 650 нм , соответствующих переходам между мультиплетами $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5,4,3}$, характерных для иона Tb^{3+} [7, 12, 21, 27]. При $\lambda_{\text{ex}} = 241$ положение полос переходов $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5,4,3}$, а также распределение интенсивностей по полосам в допированных метафосфатах лантана $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ остаются неизменными

при изменении концентрации допиравших ионов Tb^{3+} . Как показано на рис. 4а, полоса при ~ 547 нм, соответствующая характерному для иона Tb^{3+} переходу $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, имеет максимальную интенсивность.

Наибольшую интенсивность люминесценции, определенную путем интегрирования площади под полосами переходов $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5,4,3}$ в спектрах образцов $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$, показывают метаfosфаты лантана, содержащие 20 мол. % Tb^{3+} (рис. 4б, кривая 1). Повышение концентрации иона Tb^{3+} до 30–40 мол. % приводит к снижению интенсивности люминесценции, что можно объяснить концентрационным тушением [7, 20, 27]. Кроме того, как было показано ранее (рис. 1), в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ ($x = 0.30, 0.40$) помимо фазы $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ появляется фаза метаfosфата тербия TbP_3O_9 моноклинной модификации. С учетом того, что интенсивность люминесценции TbP_3O_9 существенно ниже, чем допированного тербием метаfosфата лантана [12, 21], появление в составе соединения дополнительной фазы TbP_3O_9 приводит к падению интенсивности люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ при концентрации допанта ≥ 30 мол. %.

Повышение температуры синтеза метаfosфатов $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ до 900°C приводит к последовательному росту интегральной интенсивности люминесценции (рис. 4б, кривая 1), что может быть связано с увеличением кристалличности соединений [20, 21]. Как было показано выше, при температуре $> 1000^\circ\text{C}$ метаfosфат лантана начинает частично разлагаться, в составе образца появляется фаза ортоfosфата лантана (рис. 1, кривая 4). По-видимому, уменьшение интенсивности люминесценции при дальнейшем повышении температуры можно объяснить наличием в составе дополнительной фазы ортоfosфата лантана, имеющего меньшую интенсивность люминесценции [20, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экстракционно-пиролитическим и низкотемпературным методами исследованы условия получения метаfosфатов лантана ромбической сингонии (пр. гр. C222 $\bar{1}$). Изучено влияние температуры пиролиза на состав полученных метаfosфатов. Показано, что образование метаfosфатов начинается уже при 400°C , в интервале 500 – 900°C идет увеличение кристалличности образцов, а с дальнейшим увеличением температуры метаfosфаты частично разлагаются с образованием ортоfosфата LaPO_4 . Синте-

зированы допированные тербием соединения $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ ($x = 0.05; 0.10; 0.20; 0.30; 0.40$).

В ИК-спектрах соединений присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных ($457, 474, 499 \text{ см}^{-1}$) и деформационных (682 и 771 см^{-1}) колебаний связи Р–О–Р.

Метаfosфаты $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ обладают люминесценцией в области 450 – 50 нм, максимум излучения приходится на ~ 545 нм и связан с $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ -переходом в ионе Tb^{3+} . Характер спектров с изменением концентрации тербия не меняется. В синтезированном полифосфате $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ максимальная интенсивность люминесценции наблюдается при концентрации тербия 20 мол. %.

Таким образом, экстракционно-пиролитический метод является перспективным для получения допированных РЗЭ метаfosфатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственных заданий Института химии ДВО РАН (проект № FWFN (0205)-2022-0001).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou C., Dong P., Ga P. et al. // Spectrochim. Acta, Part A. 2024. V. 313. P. 124102. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124102>
2. Patel L., Mehta M., Sharma R. // IJCRT. 2023. V. 11. № 2. P. 444.
3. Возняк-Левушкина В.С., Арапова А.А., Спасский Д.А. и др. // ФТТ. 2022. Т. 64. № 12. С. 1925. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.12.53644.449>
4. Dongyan Y., Xingya W., Gongqin Y. et al. // Mater. Rev. 2020. V. 34. P. 41.
5. Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В. и др. // Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. 2020. № 6. С. 4. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-4-23>
6. Седов В.А., Гляделова Я.Б., Асабина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 291. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601602>
7. Singh V., Ravita Kaur S. et al. // Optik. 2021. V. 244. P. 167323. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167323>
8. Fang M-H., Bao Z., Huang W-T. et al. // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 13. P. 11474. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00952>
9. Farooq M., Rafiq H., Shah A.I. et al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2023. V. 12. № 12. P. 126002. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ad1062>
10. Krutyak N., Spassky D., Deyneko D.V. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 11840.

11. Zhang X., Chen P., Wang Z. et al. // Solid State Sci. 2016. V. 58. P. 80.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatosciences.2016.06.002>
12. Wang Y., Wang D. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 12. P. 3450.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.10.008>
13. Kononets N.V., Seminko V.V., Maksimchuk P.O. et al. // Low Temp. Phys. 2017. V. 43. № 8. P. 1009.
<https://doi.org/10.1063/1.5001311>
14. Yuan J.-L., Zhang H., Zhao J.-T. et al. // Opt. Mater. 2008. V. 30. № 9. P. 1369.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.07.004>
15. Wu C., Wang Y., Wang D. // Electrochem. Solid-State Lett. 2008. V. 11. № 2. P. J9.
<https://doi.org/10.1149/1.2809168>
16. Briche S., Zambon D., Chadeyron G. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010. V. 55. P. 41.
<https://doi.org/10.1007/s10971-010-2211-z>
17. Onishi T., Hatada N., Kuramitsu A. et al. // J. Cryst. Growth. 2013. V. 380. № 1. P. 78.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysGro.2013.06.001>
18. Singh V., Yadav A., Rao A.S. et al. // Optik. 2020. V. 206. P. 164239.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164239>
19. Hachani S., Moine B., El-akrmi A. et al. // J. Lumin. 2010. V. 130. P. 1774.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.04.009>
20. Yang J., Jia X., Zeng X. et al. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 4405.
<https://doi.org/10.1007/s10853-015-8996-y>
21. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. Люминофоры на основе оксидов редких и редкоземельных металлов: экстракционно-пиролитический синтез и свойства. Функциональные керамические и композитные материалы практического назначения: синтез, свойства, применение. Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2022. 240 с.
<https://doi.org/10.12466/0677-0-2022>
22. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В. // Хим. технология. 2023. Т. 24. № 1. С. 15.
23. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 913.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602280>
24. Matuszewski J., Kropiwnicka J., Znamierowska T. // J. Solid State Chem. 1988. V. 75. P. 285.
25. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49. № 6. С. 363.
26. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A – Theory and Applications in Inorganic Chemistry. N.-Y.: John Wiley and Sons, 2009.
27. Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent materials. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 233 p.

LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF LANTHANUM METAPHOSPHATE $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}$

M. V. Belobeletskaya^a, * , N. I. Steblevskaya^a, M. A. Medkov^a

^aInstitute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

*e-mail: rita@ich.dvo.ru

Promising for inorganic luminophores, terbium-doped lanthanum metaphosphates $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) were synthesised by extraction-pyrolytic method at low temperature in comparison with known methods. The crystal structure and optical properties of the obtained samples were characterised by X-ray phase analysis, IR and luminescence spectroscopy, and the unit cell parameters were calculated. Compounds having rhombic structure, pr. gr. C 222 1, were obtained in the temperature range of 500–900°C. All parameters of the unit cell decrease linearly with the introduction of terbium into lanthanum metaphosphate. $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{P}_3\text{O}_9$ compounds show intense luminescence in the region of 450–650 nm. The $\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{P}_3\text{O}_9$ sample obtained in one hour annealing at pyrolysis temperature of 900°C shows maximum luminescence intensity.

Keywords: lanthanum metaphosphates, terbium, doping, luminescence

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54-381:546.05

СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ
ГИДРОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ГИДРОТАЛЬКИТА

© 2025 г. О. Е. Лебедева^{a,*}, С. Н. Головин^a, Е. С. Селиверстов^a, Е. А. Тарасенко^a,
О. В. Кокошкина^a, Д. Е. Смальченко^a, М. Н. Япринцев^a

^aБелгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

*e-mail: olebedeva@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 29.07.2024 г.

После доработки 01.10.2024 г.

Принята к публикации 02.10.2024 г.

Пятью различными способами (соосаждением при постоянном значении pH, соосаждением при постоянном либо переменном значении pH с последующей гидротермальной обработкой, сольвотермально-микроволновым, механохимическим с последующей гидротермальной обработкой) получены высокоэнтропийные шестикатионные слоистые двойные гидроксиды катионного состава MgNiCoAlFeY. Все образцы, за исключением полученного соосаждением при переменном значении pH, являются фазово чистыми с однородным распределением катионов. Образцы изучены методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии. Исследованы термические трансформации образцов. Метод синтеза влияет на характеристики образцов. Слоистый гидроксид, полученный гидротермальным методом при переменном значении pH, обладает магнитными свойствами. Наиболее крупные и морфологически близкие к гексагональной форме частицы формируются при соосаждении с последующей гидротермальной обработкой. Образец, полученный сольвотермально-микроволновым способом, отличается меньшей термоустойчивостью.

Ключевые слова: соосаждение, гидротермальная обработка, микроволновый синтез, механохимический синтез

DOI: 10.31857/S0044457X25010043, EDN: IAZEYF

ВВЕДЕНИЕ

В начале XXI в. возникла и активно развивается концепция высокoenтропийных материалов. Основная идея, лежащая в ее основе, заключается в максимизации конфигурационной энтропии материала, приводящей к минимизации его свободной энергии Гиббса, что позволяет стабилизировать систему и придать материалу совокупные свойства, которые ранее не проявлялись каждым компонентом по отдельности. К высокoenтропийным относят соединения, конфигурационная энтропия которых превышает $1.5R$ (R – универсальная газовая постоянная) [1]. Изначально концепция относилась к сплавам металлов и интерметаллидам [2]. Затем ее стали применять к соединениям других классов: оксидам, нитридам, силицидам и др. [3, 4]. К настоящему времени концепция распространена на соединения достаточно сложного состава, среди которых значительный интерес представляют слоистые двойные гидроксиды.

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – это класс природных и синтетических неорганических соединений, структура которых представляет собой систему из положительно заряженных металлгидроксидных бруситоподобных октаэдрических слоев, чередующихся с “пролойками” из анионов и молекул воды. Стабильность структуры обусловлена электростатическим взаимодействием между гидроксидными слоями и межслоевыми анионами [5, 6]. Общая формула слоистых двойных гидроксидов имеет вид $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$. В состав соединений входят двух- и трехзарядные катионы и любые анионы A^{n-} . Первым описанным слоистым двойным гидроксидом стал минерал гидроталькит $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$, давший название всей группе соединений. К настоящему времени синтезировано большое количество различных вариаций подобных слоистых структур, отличающихся природой катионов, их молярным соотношением, а также природой

анионов. В гидроталькитоподобную структуру удалось включить ~ 20 различных катионов, причем исследователи не ограничиваются только бинарными соединениями; получено достаточно много трех- и четырехкатионных СДГ. Оптимальным для синтеза признан диапазон значений $0.2 \leq x \leq 0.33$, т.е. отношение M^{2+}/M^{3+} должно лежать в промежутке от 2 : 1 до 4 : 1 [5].

Основными направлениями потенциального применения СДГ являются гетерогенный катализ [7], анионный обмен и адсорбция [8], адресная доставка лекарств [9], изготовление люминофоров [10] и электродов для суперконденсаторов [11].

Композиционная гибкость гидроталькитоподобных СДГ делает их перспективными соединениями для получения высокоэнтропийных слоистых двойных гидроксидов (ВЭ СДГ). Первая публикация по этой тематике появилась в 2020 г. [12]. Методом соосаждения был получен пятикатионный СДГ, содержащий катионы магния, алюминия, кобальта, никеля и цинка ($MgAlCoNiZn$ – здесь и далее условное обозначение катионного состава СДГ). Большинство последующих публикаций о ВЭ СДГ посвящены электроактивным свойствам этих соединений; особенно эффективными они оказались в процессе получения кислорода из воды [13–21]. Также ВЭ СДГ рассматриваются как прекурсоры для получения высокоэнтропийных оксидов [22] и электродные материалы для суперконденсаторов [23].

Минимальное количество катионных компонентов, обеспечивающих высокое значение конфигурационной энтропии, равно пяти, при этом содержание всех компонентов должно быть сопоставимым. Так, гидротермальной обработкой были получены пятикатионные ВЭ СДГ $FeAlCoNiZn$, $FeCrCoNiZn$ и $FeCrCoNiCu$ с содержанием катионных компонентов, близким к эквимолярному [13]. Сообщается, что среди пятикатионных слоистых двойных гидроксидов также получены образцы $NiFeCoZnCr$ [14], $FeCoNiCuZn$ [15, 16], $FeNiCoMnCr$ [20], $NiCoMoMnZn$ [20] и $MnFeCoNiCu$, декорированные атомами золота [21]. Большая серия пятикатионных СДГ различного состава представлена в работе [19]. Следует отметить, что в большинстве указанных работ полученные образцы недостаточно окристаллизованы либо содержат примесные фазы.

Слоистые двойные гидроксиды с большей вероятностью кристаллизуются в высокоэн-

тропийный состав, когда они содержат шесть и более катионных компонентов. Шести- и семикатионные СДГ представлены, например, в работе [20]. Содержание катионных компонентов в них близко к эквимолярному. В [24] получены семи- и восьмикатионные ВЭ СДГ состава $MgCuZnCoNiAlFeCr$. Возможно, наиболее многокатионный СДГ на данный момент включает катионы десяти металлов ($MgCoAlNiFeCrCuZnMnGa$), равномерно распределенных в однофазной структуре [22].

Существует довольно большой набор методов синтеза СДГ, самыми распространенными из которых являются методы соосаждения и гидротермальный синтез; реже встречаются специфические методы, например плазмохимический синтез [25]. Большинство ВЭ СДГ были получены с помощью гидротермального синтеза.

Цель настоящей работы – сравнение нескольких методов синтеза ВЭ СДГ на примере шестикиационного слоистого двойного гидроксида, включающего катионы Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и Y^{3+} , а также расширение возможного набора катионов, входящих в состав ВЭ СДГ. Публикации о синтезе ВЭ СДГ, содержащих катионы иттрия, нам неизвестны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали: магния нитрат гексагидрат $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, никеля(II) нитрат гексагидрат $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, кобальта(II) нитрат гексагидрат $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, алюминия нитрат нонагидрат $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, железа(III) нитрат нонагидрат $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, иттрия(III) нитрат гексагидрат $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

Синтез образцов СДГ проводили пятью различными способами. Все образцы имели одинаковый расчетный катионный состав (табл. 1), заложенный при синтезе.

Синтез соосаждением при постоянном значении pH. Навески всех шести солей растворяли в дистиллированной воде. Полученный раствор и 1 М раствор осадителя $NaOH$ одновременно по каплям добавляли в 150 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании. Значение pH поддерживали на уровне 8–9. Образовавшуюся суспензию выдерживали под маточным раствором при постоянном перемешивании в течение 24 ч, а затем термостатировали при 98°C в течение 48 ч. Осадок деканттировали, промывали дистиллированной водой и высушивали при 100°C (образец СДГ-С).

Таблица 1. Катионный состав, параметры элементарной ячейки и средний диаметр кристаллов СДГ, полученных различными способами

Образец	Катионный состав, ат. %						M^{2+}/M^{3+}	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$d_{003}, \text{ нм}$	$d_{110}, \text{ нм}$
	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Y^{3+}					
Расчетный состав	45.0	15.0	15.0	20.0	2.5	2.5	3.0				
СДГ-С	43.0	14.0	12.0	26.0	2.5	2.5	2.2	3.05	23.63	4.5	4.5
СДГ-СГ	45.0	15.0	11.0	25.0	2.5	1.5	2.4	3.05	23.83	5.5	8.5
СДГ-СМ	43.0	15.0	12.0	25.0	2.0	3.0	2.3	3.06	23.21	5.7	15.7
СДГ-Г	38.0	11.0	19.0	29.0	1.0	2.0	2.1	3.07	23.50	12.6	33.7
СДГ-М	39.0	12.0	17.0	28.0	2.0	2.0	2.1	3.05	23.27	11.5	13.8

Соосаждение при постоянном значении рН с последующей гидротермальной обработкой осуществляли по той же методике, за исключением стадии термостатирования, вместо которой в реакционную смесь помещали в стальной реактор и выдерживали при 150°C в течение 48 ч (образец СДГ-СГ).

Синтез соосаждением при переменном значении рН с гидротермальной обработкой (образец СДГ-Г). Навеску солей растворяли в дистиллированной воде, затем при постоянном перемешивании в реакционную смесь вносили раствор осаждающего агента – гидроксида натрия. Полученную смесь переносили в камеру реактора, которую затем герметизировали и оставляли при 120°C на 48 ч. Далее осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды и высушивали на воздухе.

Соосаждение с сольвотермально-микроволновой обработкой (образец СДГ-СМ) проводили в тefлоновом реакторе в системе закрытого типа MARS 6 при мощности 600 Вт и температуре 120°C в течение 1 ч. В остальном методика синтеза аналогична соосаждению с гидротермальной обработкой.

Механохимический синтез с последующей гидротермальной обработкой и дополнительной докристаллизацией (образец СДГ-М). Навеску солей перетирали в агатовой ступке. После получения однородного порошка в него вносили сухие карбонат натрия Na_2CO_3 и гидроксид натрия NaOH , затем растирали до получения вязкой однородной пасты. Пасту смывали в стакан сосуда для гидротермального синтеза. Сосуд герметизировали и оставляли на сутки при температуре 98°C. По истечении 1 сут в реакционную смесь вносили 0.1 М раствор Na_2CO_3 и оставляли

на 2 сут при температуре 98°C. Смесь охлаждали, полученный материал отделяли от маточного раствора центрифугированием, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при температуре 50°C в термостате.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Диапазон съемки $2\theta = 5^\circ$ – 80° , шаг 0.02°, скорость 2 град/мин. Средний диаметр кристаллитов СДГ рассчитывали по уравнению Шеррера в направлениях (003) и (110). Температурный рентгенофазовый анализ осуществляли с использованием того же оборудования, скорость регистрации составляла 5 град/мин. Первоначальную съемку проводили при 35°C, а затем в диапазоне 100–1000°C с шагом 100°C. Скорость нагрева составляла 25 град/мин, время выдержки при каждой температуре – 10 мин.

Все синтезированные образцы были проанализированы методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. ИК-спектры пропускания синтезированных СДГ получали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 (ООО “Инфраспек”, Россия). Образцы готовили прессованием смеси бромида калия с синтезированным образцом в соотношении 100 : 1 соответственно.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на рамановском конфокальном микроспектрометре LabRam HR Evolution (HORIBA Jobin Yvon S.A.S., Япония) с использованием Nd:YAG-лазера с длиной волны 532 нм в диапазоне от 200 до 2000 cm^{-1} .

Исследование образцов методом рентгеновского микроанализа (EDS-SEM) и элементное картирование осуществляли на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре Oxford

Instruments X-max 80 при ускоряющем напряжении 30 кВ и рабочем расстоянии 15 мм.

Морфологию частиц СДГ изучали методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соотношение катионов в составе образцов СДГ выбирали из следующих соображений. Поскольку способность каждого конкретного состава к кристаллизации в гидроталькитоподобную фазу заранее не известна, в состав вводили катионы никеля и алюминия в повышенных по сравнению с другими элементами количествах. Эти катионы обычно легко формируют структуру СДГ; предполагалось, что они послужат гидроталькитной матрицей для катионов остальных элементов.

По данным энергодисперсионного анализа, все шесть введенных при синтезе катионов обнаруживаются во всех полученных образцах. Однако содержание элементов в образцах, синтезированных различными способами, заметно различается. Наблюдаются также отличия фактического состава от запланированного расчетного. Наиболее значительно отклоняется от заданного при синтезе количество алюминия, которое во всех образцах превышает расчетное (табл. 1), что может быть обусловлено низким значением рН полного осаждения гидроксида алюминия. Наиболее близким к заданному составом обладает образец СДГ-СГ, для него же

достигнуто наибольшее отношение M^{2+}/M^{3+} . Существенно, что во всех синтезированных образцах все катионы равномерно распределены, о чем свидетельствуют результаты элементного картирования, выполненного для всех образцов (рис. 1, на примере образца СДГ-СГ).

Идентификация фазового состава полученных образцов на основе рентгеновских дифрактограмм (рис. 2) позволяет сделать заключение о формировании структур, относящихся к классу гидроталькитоподобных соединений, во всех пяти образцах, синтезированных различными способами. Об этом свидетельствует наличие основных рефлексов гидроталькита, соответствующих базальным отражениям (003), (006), а также рефлексов (012), (015), (018), (110) и (113). На дифрактограммах отсутствуют рефлексы сторонних фаз. Кристаллографические параметры полученных соединений типичны для гидроталькитоподобных структур (табл. 1).

Интенсивность линий на дифрактограммах отличается для образцов, полученных разными способами. Объяснить такие различия можно разной степенью кристалличности, а также структурной разупорядоченностью образцов и возможным наличием нескольких политипов. Формирование политипа зависит от совокупности факторов, в том числе от состава слоев, природы межслоевых анионов и содержания воды, что приводит к большому разнообразию политипов [26].

ИК-спектры образцов СДГ (рис. 3) сходны между собой и содержат типичные полосы, присущие гидроталькитоподобным соединениям. Во всех представленных ИК-спектрах присутствует широкая полоса поглощения в области 3300–3600 cm^{-1} , отвечающая колебаниям гидроксидов в металл-гидроксидных слоях. Плеcho в диапазоне 2900–2950 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп молекул воды. Полосы поглощения в области 1600–1650 cm^{-1} отражают деформационные колебания молекул воды в межслоевом пространстве. Во всех представленных образцах присутствуют полосы поглощения при 1340–1355 cm^{-1} , которые согласуются с валентными колебаниями межслоевых нитрат-ионов. Наличие полос поглощения в области спектра <1000 cm^{-1} отвечает колебаниям металл–кислород в кристаллической решетке синтезированных образцов.

На рис. 4 представлены КР-спектры полученных СДГ. В области 550 cm^{-1} наблюдается характерная для октаэдрической структуры

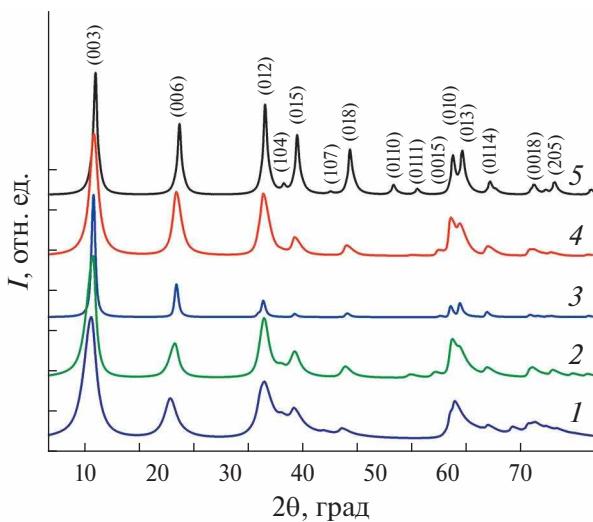


Рис. 1. Результаты элементного картирования образца СДГ-СГ.

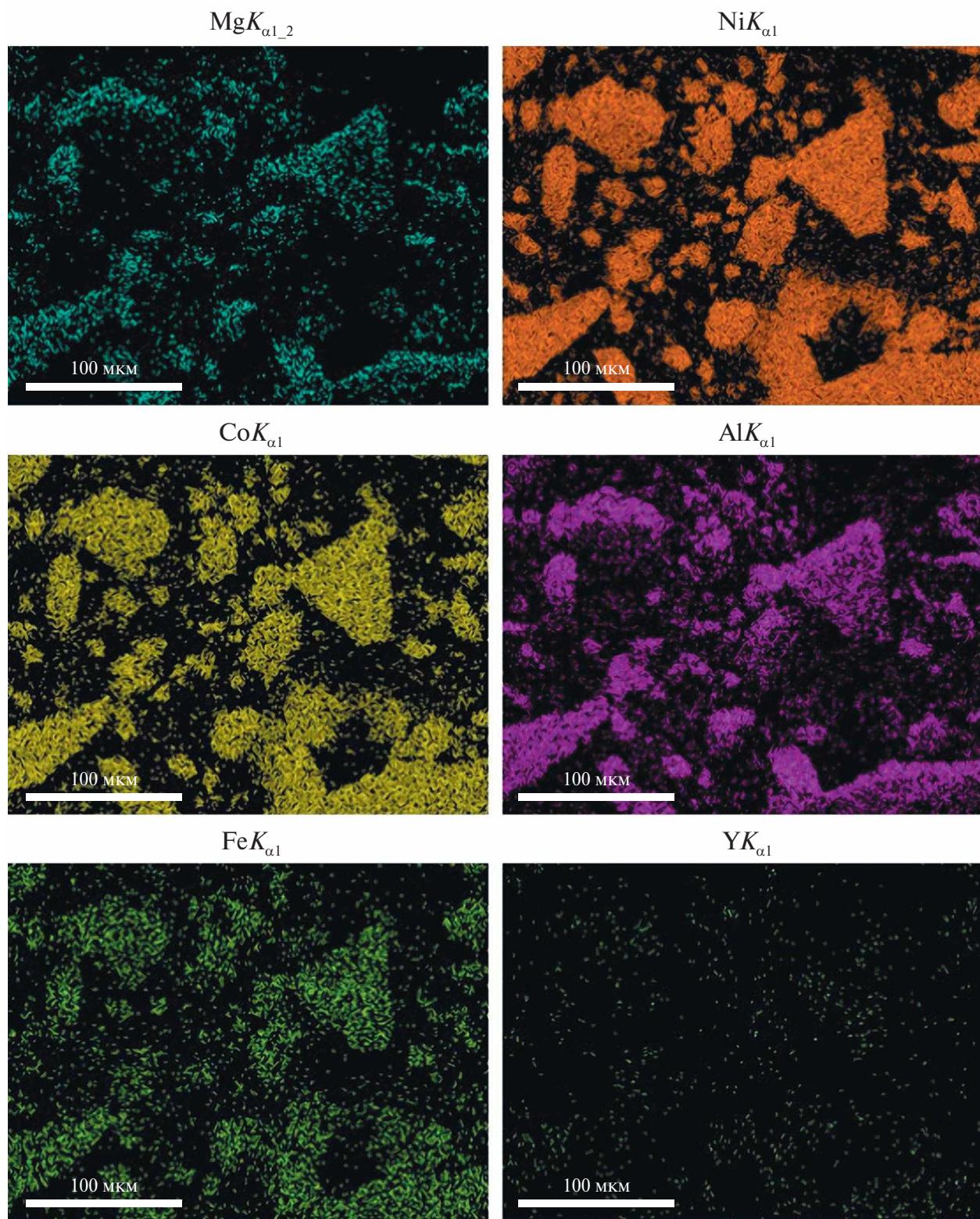


Рис. 2. Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов СДГ: 1 – СДГ-С; 2 – СДГ-СГ; 3 – СДГ-Г; 4 – СДГ-СМ; 5 – СДГ-М.

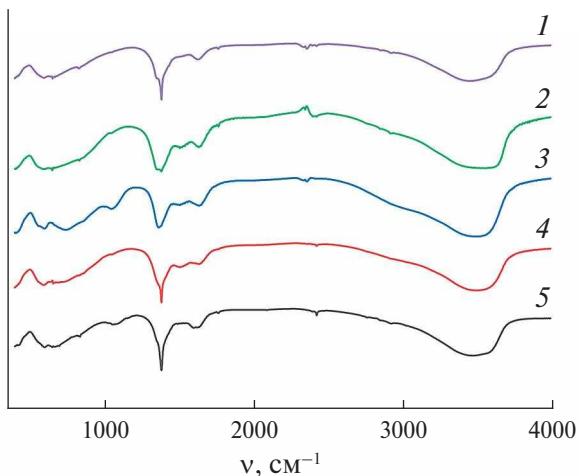


Рис. 3. ИК-Фурье-спектры СДГ: 1 – СДГ-СГ; 2 – СДГ-СМ; 3 – СДГ-М; 4 – СДГ-Г; 5 – СДГ-С.

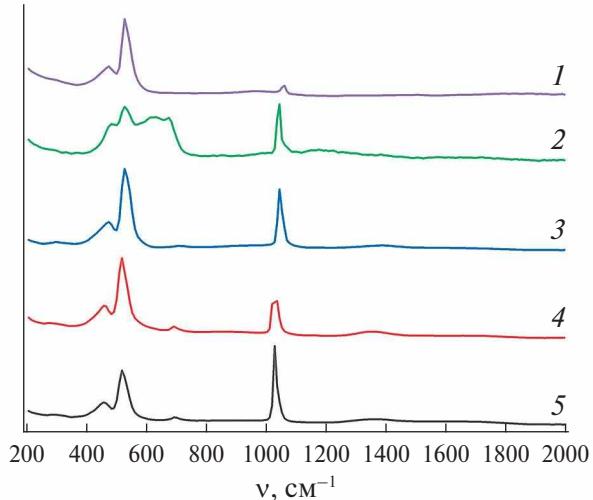


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния образцов СДГ: 1 – СДГ-М; 2 – СДГ-Г; 3 – СДГ-СМ; 4 – СДГ-СГ; 5 – СДГ-С.

бруситоподобных слоев полоса, интерпретируемая обычно как валентные колебания связей типа $\text{Me}^{2+}\text{—O—Me}^{3+}$ и рассматриваемая как одна из отличительных черт СДГ [27]. Полоса около 710 см⁻¹ соответствует нитрат-анионам. Полоса в области 1050 см⁻¹ характерна для всех остальных интеркалированных анионов и, по всей видимости, представлена карбонат-анионами, как и слабо выраженная полоса при 1350 см⁻¹.

Обращает на себя внимание КР-спектр образца СДГ-Г, содержащий дополнительные полосы. Данный образец продемонстрировал и другое отличие от всех остальных образцов: оказалось, что он единственный проявляет маг-

нитные свойства. Для мультиационных образцов, включающих катионы ферромагнитных металлов, это обычно означает формирование рентгеноаморфных ферромагнитных шпинелей в составе образца СДГ. Например, нами было показано, что подобное явление происходит в тетракационных СДГ состава MgCoFeAl [28]. По-видимому, шпинель (или шпинели) формируется и в образце СДГ-Г, что согласуется с особенностями его спектра КР, например, опубликован спектр магний-кобальтовой шпинели, в котором присутствуют полосы со сравнимым положением: 193, 473, 512, 609 и 676 см⁻¹ [29].

Изучение морфологии частиц синтезированных гидроталькитоподобных соединений показало, что все образцы состоят из частиц гексагональной или близкой к ней формы (рис. 5). В целом форма частиц полученных СДГ является типичной для соединений этого класса. Интересно, что наиболее крупные и хорошо окристаллизованные частицы гексагональной формы были получены путем соосаждения при переменном значении pH с последующей гидротермальной обработкой в случае образца СДГ-Г, проявляющего магнитные свойства.

Исследование термических трансформаций образцов СДГ-Г, СДГ-СМ и СДГ-М показало, что при нагревании они ведут себя весьма типичным для СДГ образом, разлагаясь с образованием смешанных оксидов нестехиометрического состава (рис. 6). При этом образцы проявляют различие в термической стабильности: на дифрактограммах двух образцов характерные для СДГ рефлексы исчезают при температуре >300°C, тогда как в случае СДГ-СМ они не наблюдаются уже выше 200°C. При дальнейшем повышении температуры >800°C наблюдается появление шпинельных фаз.

Для заключения о возможности отнесения полученных образцов СДГ к разряду высокоэнтропийных необходим расчет их конфигурационной энтропии. Следует отметить, что вопрос о способе расчета этого параметра для соединений сложного состава является дискуссионным. Для сплавов и интерметаллидов общепризнана правомерность применения модели твердого раствора и формулы:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i, \quad (1)$$

где x_i – мольные доли составляющих элементов.

Однако уже для оксидов в эту формулу вносятся поправки, требующие отдельного учета

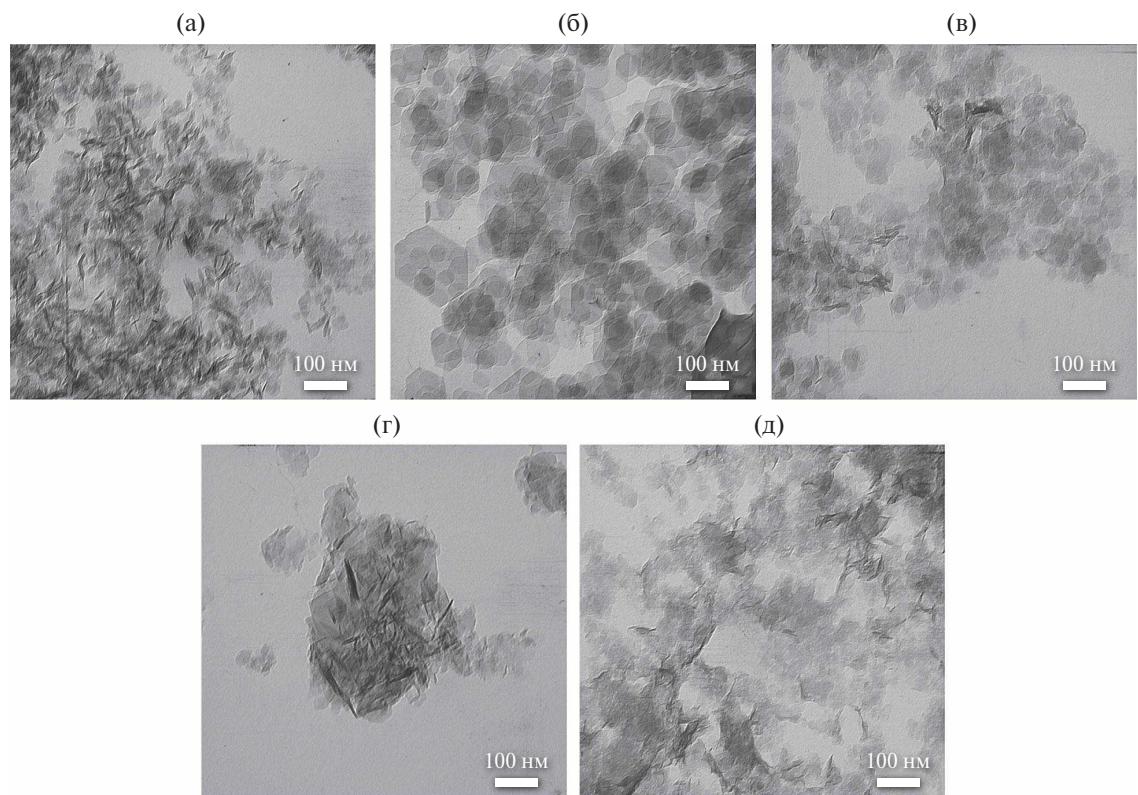


Рис. 5. Микрофотографии ПЭМ: а – СДГ-СМ, б – СДГ-Г, в – СДГ-СГ, г – СДГ-М, д – СДГ-С.

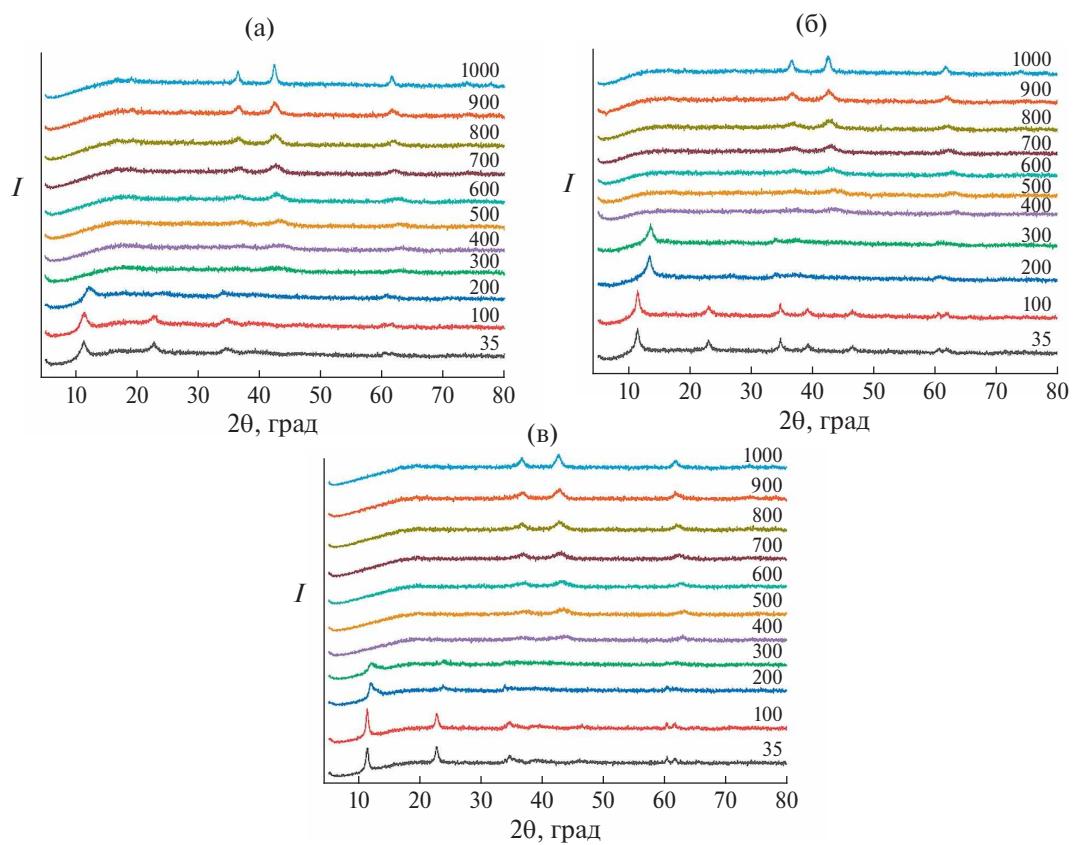


Рис. 6. Порошковые рентгеновские дифрактограммы, зарегистрированные при различных температурах: а – СДГ-СМ; б – СДГ-М; в – СДГ-Г.

возможных конфигураций ионов в катионных и анионных позициях [30]. В работе [31] предложен подход, согласно которому при расчете конфигурационной энтропии сложных соединений необходимо рассматривать число возможных конфигураций элементов структуры во всех подрешетках соединения.

Расчет конфигурационной энтропии синтезированных в настоящей работе СДГ по формуле (1) приводит к значениям в диапазоне $(1.38\text{--}1.43)R$, Дж/(моль К). Однако при учете анионного состава образцов рассчитанная величина энтропии возрастает. Спектроскопические данные, приведенные выше, указывают на наличие в составе СДГ трех типов анионов: гидроксидов, карбонатов и нитратов. Даже при преобладании одного из этих типов анионов малый вклад остальных и формируемых ими микросостояния достаточны для превышения конфигурационной энтропией порогового значения $1.5R$. Это позволяет констатировать принадлежность полученных нами образцов СДГ к разряду высокоэнтропийных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что шестикатионные высокоэнтропийные слоистые двойные гидроксиды со структурой гидроталькита могут быть получены различными способами. Способ получения оказывает влияние на фазовую чистоту образцов и на такие их характеристики, как размер и форма частиц, термическая устойчивость. Введение катионов иттрия в состав СДГ не вызывает осложнений с кристаллизацией или формирования посторонних фаз.

В перспективе практически все апробированные способы синтеза ВЭ СДГ могут быть применены для получения не только шестикатионных соединений, но и содержащих 7–10 различных катионов в структуре бруситоподобного слоя. Увеличение количества компонентов позволит значительно повысить конфигурационную энтропию получаемых соединений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят центр коллективного пользования “Технологии и материалы НИУ “БелГУ” за предоставленную возможность использования приборной базы и консультации специалистов, а также отдел структурных исследований ИОХ РАН за помощь в выполнении рентгеновского микроанализа и элементного картирования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-23-00182).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования, проведенные на человеке или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yeh J.-W. // JOM. 2013. V. 65. № 12. P. 1759. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>
- Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al. // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. № 5. P. 299. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- Musicó B.L., Gilbert D., Ward T.Z. et al. // APL Mater. 2020. V. 8. № 4. P. 040912. <https://doi.org/10.1063/5.0003149>
- Teplonogova M.A., Yaprnytsev A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 49. P. 19817. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02950>
- Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. // Catal. Today. 1991. V. 11. № 2. P. 173. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
- Третьяков Ю.Д., Елисеев А.В., Лукашин А.В. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 974.
- Mohapatra L., Parida K. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 28. P. 10744. <https://doi.org/10.1039/C6TA01668E>
- Zümreoglu-Karan B., Ay A.N. // Chem. Pap. 2012. V. 66. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.2478/s11696-011-0100-8>
- Mishra G., Dash B., Pandey S. // Appl. Clay Sci. 2018. V. 153. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>
- Sonoyama N., Takagi K., Yoshida S. et al. // Appl. Clay Sci. 2020. V. 186. P. 105440. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105440>
- Patel R., Park J.T., Patel M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 1. P. 12. <https://doi.org/10.1039/C7TA09370E>
- Miura A., Ishiyama S., Kubo D. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2020. V. 128. № 7. P. 336. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.20001>
- Gu K., Zhu X., Wang D. et al. // J. Energy Chem. 2021. V. 60. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.12.029>
- Jing J., Liu W., Li T. et al. // Catalysts. 2024. V. 14. № 3. P. 171. <https://doi.org/10.3390/catal14030171>
- Junchuan Y., Wang F., He W. et al. // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 3719. <https://doi.org/10.1039/D2CC06966K>

16. *Hao M., Chen J., Chen J. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2023. V. 642. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.03.152>
17. *Nguyen T.X., Tsai C.-C., Nguyen V.T. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 466. P. 143352.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143352>
18. *Wang F., Zou P., Zhang Y. et al.* // *Nat. Commun.* 2023. V. 14. P. 6019.
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-41706-8>
19. *Ding Y., Wang Z., Liang Z. et al.* // *Adv. Mater.* 2023. P. e2302860.
<https://doi.org/10.1002/adma.202302860>
20. *Li S., Tong L., Peng Z. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2023. V. 11. P. 13697.
<https://doi.org/10.1039/D3TA01454A>
21. *Wu H., Zhang J., Lu Q. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2023. V. 15. № 32. P. 38423.
<https://doi.org/10.1021/acsami.3c05781>
22. *Kim M., Oh I., Choi H. et al.* // *Cell Rep. Phys. Sci.* 2022. V. 3. № 1. P. 100702.
<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100702>
23. *Zhu Z., Zhang Y., Kong D. et al.* // *Small.* 2024. V. 20. P. 2307754.
<https://doi.org/10.1002/smll.202307754>
24. *Knorpp A.J., Zawisza A., Huangfu S. et al.* // *RSC Adv.* 2022. V. 12. № 40. P. 26362.
<https://doi.org/10.1039/D2RA05435C>
25. *Агафонов А.В., Шибаева В.Д., Краев А.С. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 1. С. 4.
26. *Leont'eva N.N., Drozdov V.D., Bel'skaya O.B., Cherepanova S.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. № 3. P. 509.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220030275>
27. *Benício L.P.F., Eulálio D., Guimarães L. de M. et al.* // *Mater. Res.* 2018. V. 21 № 6. P. e20171004.
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-1004>
28. *Нестройная О.В., Рыльцова И.Г., Япринцев М.Н., Лебедева О.Е.* // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 7. С. 788.
29. *Silambarasan M., Ramesh P.S., Geetha D., Venkatachalam V.* // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2017. V. 28. P. 6880.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-6388-6>
30. *Rost C.M., Sachet E., Borman T. et al.* // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/ncomms9485>
31. *Dippo O.F., Vecchio K.S.* // *Scripta Mater.* 2021. P. 113974.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.113974>

PREPARATION OF HIGH-ENTROPY LAYERED DOUBLE HYDROXIDES WITH A HYDROTALCITE STRUCTURE

O. E. Lebedeva^a, * , S. N. Golovin^a, E. S. Seliverstov^a, E. A. Tarasenko^a, O. V. Kokoshkina^a, D. E. Smalchenko^a, M. N. Yapryntsev^a

^a*Belgorod State National Research University, Belgorod, 308015 Russia*

*e-mail: olebedeva@bsu.edu.ru

High-entropy hexocationic layered double hydroxides of the cationic composition MgNiCoAlFeY were obtained by five different methods: coprecipitation at constant pH, coprecipitation at constant or variable pH followed by hydrothermal treatment, microwave assisted solvothermal, hydrothermal, mechanochemical method followed by hydrothermal treatment. All samples, except for the one obtained by coprecipitation at variable pH, are phase pure, with a uniform distribution of cations. The samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy. Thermal transformations of the samples were studied. The synthesis method affects the characteristics of the samples. The sample obtained by hydrothermal synthesis at variable pH possesses magnetic properties. The largest particles and those morphologically close to the hexagonal shape are formed by coprecipitation followed by hydrothermal treatment. The sample obtained by the microwave assisted solvothermal method is characterized by lower thermal stability.

Keywords: coprecipitation, hydrothermal treatment, microwave-assisted synthesis, mechanochemical synthesis

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.6.076.324.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА LiNiO_2 , БЛИЗКОГО
К СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМУ СОСТАВУ, ПОЛУЧЕННОГО
КОМБИНИРОВАННЫМ СПОСОБОМ СИНТЕЗА

© 2025 г. Р. И. Корнейков^{a, b}, В. В. Ефремов^{a, c, *}, С. В. Аксенова^b, К. А. Кесарев^b,
О. И. Ахметов^a, О. Б. Щербина^b, И. Р. Елизарова^c, И. Г. Тананаев^b, О. О. Шичалин^a

^aСахалинский государственный университет, Коммунистический пр-т, 33, Южно-Сахалинск, 693000 Россия

^bИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева, Академгородок, 26а, Анадырь, 184209 Россия

^cИнститут промышленных проблем экологии Севера, Академгородок, 14а, Анадырь, 184209 Россия

*e-mail: v.efremov@ksc.ru

Поступила в редакцию 29.10.2024 г.

После доработки 16.11.2024 г.

Принята к публикации 19.11.2024 г.

Комбинированным методом получен никелат лития LiNiO_2 с близким к стехиометрическому составом и изучены его характеристики. Установлено, что LiNiO_2 обладает высокими электрохимическими свойствами, включая теоретическую емкость 250–270 мА/г, что делает его перспективным катодным материалом для литий-ионных аккумуляторов, альтернативным LiCoO_2 . Однако коммерческое использование LiNiO_2 ограничивается сложностями в достижении стехиометрического состава и высокой стоимостью традиционных методов синтеза. С помощью рентгенофазового анализа и спектрометрии идентифицированы образующиеся фазы и определен их химический состав. Для исследования структуры и морфологии использованы методы электронной микроскопии и Брунауэра–Эммета–Теллера. По разработанной технологической схеме получен никелат лития состава $\text{Li}_{(0.98)}\text{Ni}_{(1.02)}\text{O}_2$, обеспечивающего формирование наноразмерных образцов с высокой удельной поверхностью и улучшенными электрохимическими характеристиками. Результаты подчеркивают потенциал LiNiO_2 как конкурентоспособного катодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, катод, никелат лития, золь-гель, твердофазный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X25010055, **EDN:** IAZEHW

ВВЕДЕНИЕ

Соединения никеля применяют в качестве электродных материалов в аккумуляторных батареях, например, в виде $\text{NiO}(\text{OH})$ в $\text{Ni}-\text{Cd}$ и $\text{Ni}-\text{Mn}$. Несмотря на то, что о LiNiO_2 известно еще с начала 1950-х годов [1], его стали рассматривать как перспективный катодный материал для литий-ионных аккумуляторов относительно недавно [2].

Широко известно, что электрохимические характеристики любой аккумуляторной батареи зависят от свойств используемого катодного материала [3]. Так, в аккумуляторных системах применяются материалы на основе фосфатов и оксидов [4, 5]. Однако использование оксидов в качестве катодных материалов считается более предпочтительным [6–8]. В коммерческих литиевых батареях широко используются оксиды переходных металлов, имеющие струк-

туру шпинели, подобную структуре LiMn_2O_4 , и слоистую структуру с общей формулой LiMO_2 ($\text{M} = \text{Co}$ и Ni) [4, 9, 10]. И хотя LiCoO_2 и LiMn_2O_4 обладают схожими электрохимическими свойствами, широкое применение нашел только LiCoO_2 , несмотря на его высокую стоимость и токсичность как для человека, так и для окружающей среды [11]. Кроме того, катоды LiCoO_2 термически неустойчивы и взрывоопасны в аккумуляторных батареях, особенно в крупных источниках питания, например у электромобилей [7, 12]. Основная причина, по которой LiMn_2O_4 не нашел широкого применения в коммерческих литиевых батареях в качестве катодного материала, это эффект Яна–Теллера (значительное снижение емкости ячейки в процессе заряда–разряда) [13–15].

Высокая термическая стабильность, число циклов заряд–разряд, безопасность делают

LiFePO₄ подходящим катодом и хорошей заменой традиционному LiCoO₂. Однако у него имеется проблема с плохой ионной и электронной проводимостью, которая была устранена путем легирования металлом Fe, углеродным покрытием и смешиванием LiFePO₄ с проводящими материалами для улучшения проводимости [16]. Несмотря на это, батарея на основе LiFePO₄ имеет ограниченную емкость 170 мА/г, что намного ниже емкости литий-ионных батарей, использующих оксиды переходных металлов в качестве катодных материалов. Кроме того, к недостаткам данного типа аккумуляторов можно отнести низкое рабочее напряжение 3.2 В и минимальное рабочее напряжение (разряда) 2.5 В [17].

Таким образом, имеющиеся недостатки коммерческих литий-ионных батарей, использующих в качестве катода LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiFePO₄, делают актуальным исследование LiNiO₂ как катода. Электрохимические исследования продемонстрировали, что он имеет ряд преимуществ перед другими катодными материалами: высокую теоретическую емкость 250–270 мА/г [18], большой срок службы, при котором происходит незначительное снижение емкости, глубокий разряд ниже 2 В [19]. При повышенных температурах LiNiO₂ и LiCoO₂ претерпевают фазовый переход из гексагональной в кубическую фазу, причем гексагональная фаза является электрохимически активной, а кубическая – нет. При этом для LiCoO₂ фазовый переход обратим, а для LiNiO₂ – частично обратим. Это означает, что единственным недостатком LiNiO₂ является сложный процесс синтеза, требующий предельной осторожности. Так, в результате могут возникнуть две проблемы: смешение катионов и нарушение стехиометрии. Кроме того, электрохимические свойства катода LiNiO₂ сильно зависят от условий синтеза, поэтому необходима оптимизация условий получения LiNiO₂ для минимизации негативных факторов [20]. Очевидно, что исследования по поиску новых способов синтеза и оптимизации условий синтеза LiNiO₂, кристаллохимии, электрохимических свойств LiNiO₂ являются актуальными и представляют значительный интерес, поскольку позволяют получить еще одну литий-ионную батарею другого класса с высоким рабочим напряжением 4 В. Такие исследования проводятся с целью понять корреляцию между физическими и электрохимическими свойствами LiNiO₂ и получить катодные системы на основе никеля с превосходными характеристиками для литиевых и литий-ионных элементов.

Обычно для получения LiNiO₂, близкого к стехиометрическому составу, используются многооперационные подходы, которые подразумевают длительную во времени термическую обработку (5–25 ч), дорогие окислители, в частности чистый кислород, давление, отличное от атмосферного, что сложно в аппаратурном оформлении и энергетически затратно [21–23].

Цель работы – поиск альтернативного способа синтеза и определение оптимальных условий синтеза катодных материалов на основе никелата лития, близкого к стехиометрическому составу, а также изучение электрохимических свойств и физических параметров полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катодного материала LiNiO₂ осуществляли путем комбинирования золь-гель метода и твердофазного подхода. Использовали гидроксид лития одноводный (чистота 99.00%, Невареактив, Россия) и хлорид никеля шестиводный (97%, Невареактив, Россия). Соединения растворяли в деионизованной воде до нужной концентрации. Использовали также натрия гипохлорид (99%, Невареактив, Россия) в виде готового раствора.

Рентгенофазовый анализ отмытых синтезированных соединений проводили на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK_α-излучение) с программным обеспечением SmartLab Studio II (Rigaku Япония), являющимся многофункциональным прибором широкого назначения, предназначенный для проведения качественного и количественного фазового анализа поликристаллических материалов. Программное обеспечение прибора позволяет определять размер кристаллитов и уровень искажений кристаллической решетки, уточнять параметры решетки и проводить уточнение структуры материала методом Ритвельда. Для идентификации фаз использовали базы данных ICDD, PDF-4+ 2021.

Для определения элементарного химического состава измерения проводили на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США) с индуктивно-связанной аргоновой плазмой с замкнутой системой охлаждения, образец вводили с помощью перистальтического насоса и пробоподатчика AS-93+.

Идентификацию полученных образцов никелата лития проводили методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения образцов никелата лития в таблетках KBr (производитель Specac,

medium for IR spectroscopy, Великобритания) регистрировали на однолучевом ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием IRTtracer-100 (Shimadzu Corporation, Япония) в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹.

Удельную поверхность синтезированных прокаленных отмытых материалов ($S_{уд}$) определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по изотермам сорбции/десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 (Micrometrics, США).

Для изучения микроструктуры частиц синтезированных порошков никелатов лития использовали сканирующий электронный микроскоп SEM LEO-420 (Carl Zeiss, Германия) и программу ScanMaster, предназначенную для математической обработки полученных изображений и проведения измерений. Программа позволяет выделять на изображении отдельные объекты, определять их характеристики и выполнять статистическую обработку совокупности выделенных объектов по выбранным критериям. В качестве критерия была выбрана длина объекта – максимальное из значений длин 18 проекций на прямую ориентации объекта.

Перед изучением электрохимических свойств из образцов формировали таблетки в пресс-форме на гидравлическом прессе 7.11 (Сорокин, Россия) с усилием 1 т/см². Затем таблетки подвергали термообработке в лабораторной муфельной печи МИМП-25П. После этого на поверхность образцов наносили электроды путем магнетронного напыления тонкого слоя платины. Образец с нанесенными электродами можно рассматривать как плоский конденсатор. Измерительную ячейку с образцом подключали измерителю импеданса Solartron-1260 (AMETEK, Inc. (NYSE:AME), Solartron analytical, USA/UK), измерения проводили в диапазоне частот 0.1–10⁷ Гц. Анализ полученных данных выполняли с использованием программного обеспечения EIS Spectrum Analyser (Physico-Chemical Research Institute Belarusian State University).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез катодных соединений на основе никелатов лития осуществляли поэтапно комбинацией золь–гель и твердофазного методов. На первом этапе проводили предварительное осаждение гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из хлоридного раствора. Процесс осуществляли в среде гидроксида лития, взятого в избытке. Соотношение катионов лития и никеля было различным. Затем никель переводили из Ni^{2+} в Ni^{3+} окислением

гипохлоридом натрия. Гипохлорид натрия был выбран в качестве окислительного реагента из-за его относительно невысокой цены. Процесс проводили при комнатной температуре, поскольку гипохлорид натрия подвергается термической деструкции начиная с 40°C [24]. После этого осуществляли гидродинамическую обработку при температуре 90°C. В результате такой термообработки происходила частичная потеря воды. Это способствовало формированию молекул прекурсора оксогидроксида никеля (NiOOH) [25].

На втором этапе полученную суспензию упаривали до сухого остатка. Состав колективного осадка: оксогидроксид никеля и хлорид натрия, образовавшийся в результате окислительно-восстановительных реакций. При упаривании коллективный осадок содержал частично карбонизированный гидроксид лития, образовавшийся в результате взаимодействия гидроксида лития с углекислым газом воздуха. Коллективный осадок прокаливали при различной температуре для формирования никелатов лития различного состава.

После термообработки гидроксид лития подвергался полной карбонизации. Прокаленный осадок отмывали от NaCl и Li_2CO_3 в деионизованной воде при соотношении жидкой и твердой фаз, равном 100. При таком соотношении не происходит гидролитической деструкции синтезированных соединений. Далее отмытый материал сушили при комнатной температуре. После этого изучали влияние различных факторов при синтезе на конечный состав целевых продуктов, а именно: исследовали зависимости химического состава и физических параметров синтезированных соединений от соотношения катионов металлов ($\text{Li} : \text{Ni}$), временного и температурного факторов. При исследовании влияния параметров синтеза для достоверности и воспроизводимости результатов было проведено не менее трех параллельных экспериментов по получению образцов на каждом этапе исследования. В каждом конкретном случае результаты были идентичны.

Так как полученные соединения являются изоструктурными, состав материалов, помимо рентгенофазового анализа, дополнительно идентифицировали химическими методами.

Изучали влияние соотношения катионов лития и никеля на состав конечного продукта. Никелаты лития синтезировали при соотношении $\text{Li}^+ : \text{Ni}^{2+}$ в диапазоне от 1.5 : 1 до 10 : 1 при температуре синтеза 700°C в течение 60 мин. Выбор температуры синтеза обусловлен анали-

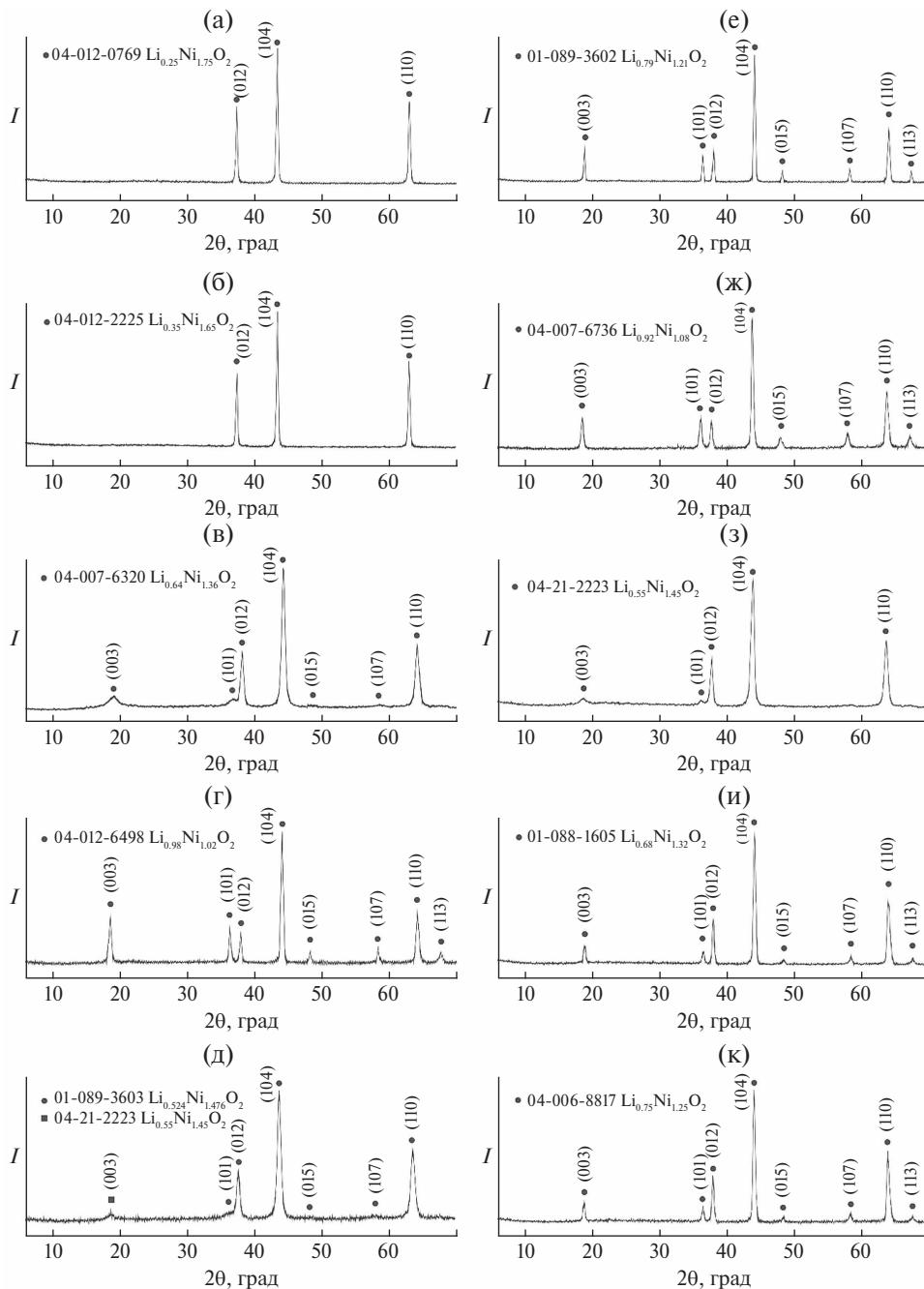


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: а – $\text{Li}_{0.25}\text{Ni}_{1.75}\text{O}_2$, б – $\text{Li}_{0.35}\text{Ni}_{1.65}\text{O}_2$, в – $\text{Li}_{0.64}\text{Ni}_{1.36}\text{O}_2$, г – $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, д – $\text{Li}_{0.524}\text{Ni}_{1.476}\text{O}_2$, е – $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$, ж – $\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{1.08}\text{O}_2$, з – $\text{Li}_{0.55}\text{Ni}_{1.45}\text{O}_2$, и – $\text{Li}_{0.68}\text{Ni}_{1.32}\text{O}_2$, к – $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$.

зом литературных данных, выбор времени – отправная точка в исследованиях по оптимизации условий получения соединений на основе никелатов лития.

Показано, что при избытке катионов лития по отношению к катионам никеля, равном 1.5, формируется фаза, обедненная литием, состава $\text{Li}_{0.25}\text{Ni}_{1.75}\text{O}_2$ (рис. 1а, табл. 1). По-видимому, такого избытка катионов щелочного металла при синтезе недостаточно для получения образца с

большим содержанием катионов Li^+ . Нестехиометрия возникает вследствие нестабильности никеля в степени окисления Ni^{3+} при высокой температуре. Происходит отщепление (выгорание) кислорода от оксогидроксида никеля с образованием оксогидроксида никеля со смешанной степенью окисления [25]. Восстановленная форма никеля Ni^{2+} занимает позиции лития в катодном материале вследствие близости размеров ионных радиусов [26].

Таблица 1. Химический и фазовый состав соединений на основе никелатов лития в зависимости от условий синтеза

№ образца	Соотношение Li : Ni, мол.	Условия термообработки		Состав, мас. %		Фаза РФА	№ карточки базы
		т, мин	T, °C	Li	Ni		
1	1.5 : 1	60	700	1.26	75.28	$\text{Li}_{0.25}\text{Ni}_{1.75}\text{O}_2$	04-012-0769
2	2.5 : 1	60	700	1.84	73.78	$\text{Li}_{0.35}\text{Ni}_{1.65}\text{O}_2$	04-021-2225
3	5 : 1	60	700	3.80	68.67	$\text{Li}_{0.64}\text{Ni}_{1.36}\text{O}_2$	04-007-6320
4	10 : 1	60	700	6.86	60.70	$\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	04-012-6498
5	10 : 1	15	700	2.96	70.87	$\text{Li}_{0.524}\text{Ni}_{1.476}\text{O}_2$	01-089-3603
6	10 : 1	30	700	5.05	65.45	$\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$	01-089-3602
7	10 : 1	45	700	6.24	62.31	$\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{1.08}\text{O}_2$	04-007-6736
8	10 : 1	60	500	3.15	85.10	$\text{Li}_{0.55}\text{Ni}_{1.45}\text{O}_2$	04-021-2223
9	10 : 1	60	550	4.13	67.84	$\text{Li}_{0.68}\text{Ni}_{1.32}\text{O}_2$	01-088-1605
10	10 : 1	60	600	4.68	66.37	$\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$	04-006-8817

Увеличение соотношения катионов щелочных металлов к переходным металлам в процессе синтеза ведет к росту содержания лития в образце, вероятно, из-за смещения равновесия в сторону формирования конечного продукта с большим содержанием литиевых ионов в структуре никелата лития. Повышение содержания катионов лития в процессе получения целевого продукта при термообработке способствует стабилизации состояния ионов Ni^{3+} , препятствуя “выжиганию” кислорода из оксогидроксида никеля и, как результат, восстановлению катионов Ni^{3+} до Ni^{2+} , катионы которого могут занять вакантные позиции вместо ионов Li^+ . Так, при соотношении металлов 2.5 : 1 происходит формирование образца состава $\text{Li}_{0.35}\text{Ni}_{1.65}\text{O}_2$, при соотношении 5 : 1 – $\text{Li}_{0.64}\text{Ni}_{1.36}\text{O}_2$, а состав $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ формируется при соотношении $\text{Li} : \text{Ni} = 10$ (рис. 1а–1г, табл. 1). Экспериментально показано, что увеличение соотношения катионов металлов до 10 при синтезе целевых продуктов способствует формированию образца практически стехиометрического состава.

Для установления влияния временного фактора термообработки на состав синтезируемых соединений полученные коллективные осадки прокаливали при 700°C при соотношении $\text{Li}^+ : \text{Ni}^{2+} = 10$ (оптимальное соотношение, при котором формируются близкое к стехиометрии соединение) в течение разного времени. Для удобства проведения исследований был выбран 15-минутный шаг термической обработки коллективного осадка. Из рис. 1г–1к и табл. 1 следует, что при термической обработке в течение 15 мин формируется образец состава $\text{Li}_{0.524}\text{Ni}_{1.476}\text{O}_2$. Увеличение времени выдержки при тех же условиях способствует повышению содержания катионов

лития в целевом продукте. При 30-минутной термообработке коллективного осадка формируется образец состава $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$, при 45-минутной – соединение состава $\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{1.08}\text{O}_2$, а при часовой термообработке – фаза $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, в которой отклонение от стехиометрического состава составляет около 2 мол. %. По-видимому, лимитирующим фактором при формировании никелата лития при малом времени выдержки служит медленная диффузия лития в образованном плаве (температура плавления гидроксида лития 462°C [27]). Увеличение времени протекания второй стадии синтеза – твердофазного окончания – способствует большему и более полному (в случае выдержки в течение 1 ч) взаимодействию лития с никелем.

Установлено, что увеличение времени термической обработки на втором этапе синтеза никелатов лития до 1 ч способствует повышению содержания катионов Li^+ в целевом продукте и обеспечивает формирование близкого к стехиометрии продукта. Дальнейшее повышение времени температурной выдержки будет способствовать интенсификации процесса агломерации (укрупнению) частиц продукта и снижению его удельной поверхности.

Для установления влияния температурного фактора на состав целевых продуктов (полученные после упаривания суспензии) коллективные осадки прокаливали при различной температуре в течение 1 ч. Как видно из рис. 1г, 1з, 1и, 1к и табл. 1, при 500°C и 10-кратном избытке лития по отношению к никелю формируется образец состава $\text{Li}_{0.55}\text{Ni}_{1.45}\text{O}_2$. При увеличении температуры процесса происходит рост содержания катионов лития в соединениях, что подтверждается результатами рентгенофазового и химического

методов анализа. Так, при температуре обработки 550°C формируется никелат лития состава $\text{Li}_{0.68}\text{Ni}_{1.32}\text{O}_2$, при 600°C – $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$, а при 700°C – близкий к стехиометрии $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Рост содержания катионов лития в целевом продукте при увеличении температуры с 500 до 700°C, по-видимому, связан с повышением диффузионной активности лития в образованном плаве вследствие вероятного уменьшения его вязкости. Таким образом, установлено, что повышение температуры обработки до 700°C на втором этапе синтеза способствует увеличению содержания катионов лития в составе образца. Дальнейшее повышение температуры приводит к укрупнению частиц продукта [28]. Экспериментально установлено, что для получения никелата лития, близкого к стехиометрическому составу, основными факторами, влияющими на стабильность катионов Ni^{3+} при высоких температурах, являются мольное соотношение гидроксида лития и никеля, время синтеза и температура обработки.

Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье (FTIR) могут быть использованы для определения кристаллической структуры и молекулярного состава стехиометрического или близкого к стехиометрии наноразмерного образца никелата лития [29]. На рис. 2 представлен ИК-спектр образца состава $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, по составу близкого к стехиометрическому. Видно, что интенсивные пики поглощения проявляются в области 500–1630 см⁻¹. Пики поглощения при 505.4, 861.1, 1439.9 и 1503.5 см⁻¹ являются типичными для никелата лития стехиометрического состава (LiNiO_2), что согласуется с данными работы [32], где утверждается, что данные пики поглощения можно использовать для идентификации стехиометрического никелата лития. Кристалл ни-

келата лития является сложным оксидным соединением, в котором слой ионов Li расположен между слоями Ni и O. Пик поглощения при 505.4 см⁻¹ соответствует симметричному пику колебаний растяжения и сжатия связей M–O–M (M = Li, Ni) [30, 31]. Пики при 1439.9 и 1503.5 см⁻¹ относятся к энергии связи Ni–O и Ni=O соответственно. Их близость объясняется гомогенизацией валентных электронов. Полосы поглощения в области 3400–3850 см⁻¹ принадлежат OH-группам молекул воды [32].

На основании экспериментально полученных данных о влиянии условий синтеза (соотношение Li^+ и Ni^{2+} , временной и температурный факторы) на состав материалов на основе никелата лития создана принципиальная технологическая схема для получения указанных соединений, близких к стехиометрическому составу (рис. 3), в основе которой лежат операции, указанные в начале раздела, а также операции по переработке растворов отмычки с получением компонентов для использования их при синтезе целевых продуктов. Для этого предлагается осуществлять следующие последовательные операции. После отмычки от солей маточного электролита целевого продукта и его отделения фильтрованием от коллективного раствора (смешанный раствор Li_2CO_3 и NaCl) в последний необходимо ввести раствор хорошо растворимого хлорида натрия для высыпания существенно хуже растворимого карбоната лития и отделения последнего от раствора фильтрованием. Раствор хлорида натрия после корректировки концентрации может быть снова использован для высыпания карбоната лития.

Предлагается растворить твердый продукт Li_2CO_3 в растворе хлороводородной кислоты, чтобы получить раствор хлорида лития, который затем направить на электродиализ для получения растворов хлороводородной кислоты и гидроксида лития. Раствор HCl повторно может быть использован для растворения Li_2CO_3 , а раствор LiOH – направлен в голову процесса.

Предлагаемая замкнутая технологическая схема, а именно коммуникационная система аппаратурного оснащения должна быть герметична с точки зрения утечек/протечек технологических растворов, некоторые из которых представляют собой агрессивные среды. Катионы никеля осаждаются из исходных растворов максимально полно, после отмычки от маточного электролита в растворе катионы никеля могут содержаться лишь в следовых количествах, близких к значениям ПДК.

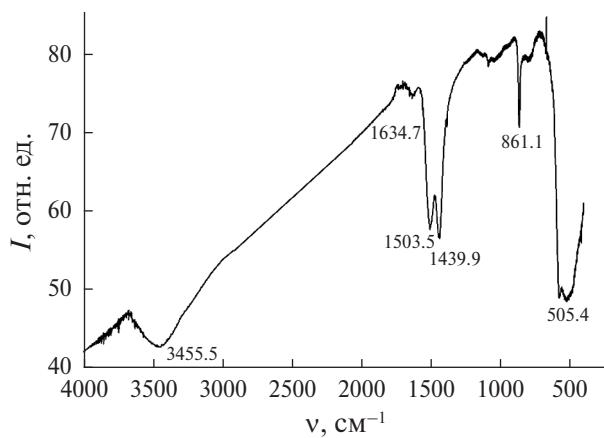


Рис. 2. ИК-спектр образца состава $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

Уникальность предлагаемой разработанной принципиальной технологической схемы синтеза катодных материалов на основе никелата

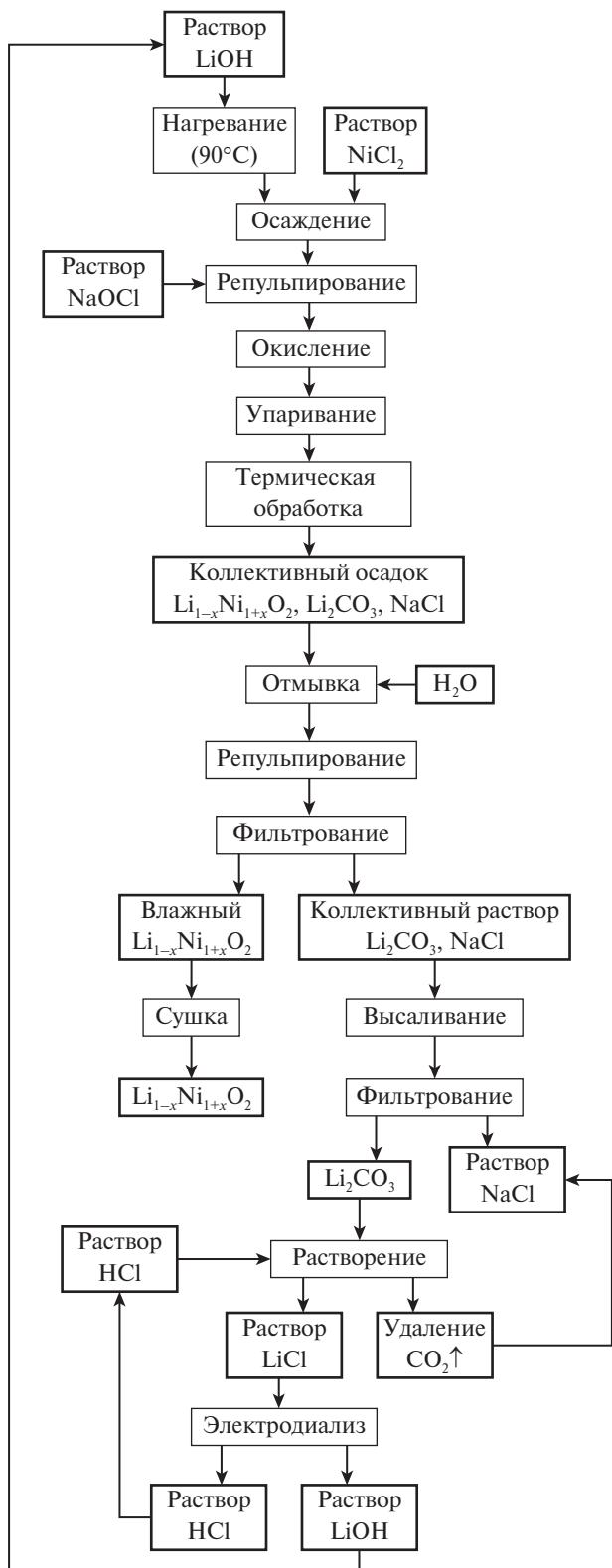


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения никелата лития.

лития, близкого к стехиометрическому составу, заключается в переработке образующихся технологических растворов с получением реагентных растворов, применяемых в этой же технологии.

Углекислый газ, образующийся при растворении карбоната лития в хлороводородной кислоте, на одном из этапов принципиальной технологической схемы может улавливаться на фильтрах. Также он может подвергаться нейтрализации водой с образованием угольной кислоты, которая впоследствии может быть использована в других технологических процессах, или реагировать с оксидом кальция с образованием карбоната кальция, который также может находить применение в различных технологических процессах и т.д.

Таким образом, экспериментально найденные условия (время, температура) позволяют получать катодные материалы на основе никелата лития, близкого к стехиометрическому составу, высокой частоты. Получаемые по данной технологии продукты соответствуют предъявляемым к ним требованиям. Кроме того, повторное использование реагентов и снижение техногенной нагрузки на окружающую среду делают предлагаемую технологию более предпочтительной с точки зрения экологической безопасности. Предлагаемый подход к синтезу, в отличие от существующих твердофазных подходов, существенно снижает энергетические затраты на производство целевых продуктов и, как следствие, техногенную нагрузку на окружающую среду.

Таблица 2. Уточненные значения параметров элементарной ячейки Li_{0.98}Ni_{1.02}O₂ и Li_{0.79}Ni_{1.21}O₂

Параметр	Li _{0.98} Ni _{1.02} O ₂	Li _{0.79} Ni _{1.21} O ₂
<i>a</i> , <i>b</i> , Å	2.88868(8)	2.90003(8)
<i>c</i> , Å	14.2167(6)	14.2590(7)
α , β , град	90.000	90.000
γ , град	120.000	120.000
<i>V</i> , Å ³	102.737	103.854
<i>R</i> _{wp} , %	12.57	12.66
<i>R</i> _p , %	9.34	9.44
Пр. гр.	<i>R</i> ₃ <i>m</i>	<i>R</i> ₃ <i>m</i>

Таблица 3. Физические параметры синтезированных соединений на основе никелатов лития

Состав образца	Температура обработки	Физические параметры	
		<i>S</i> _{уд} , м ² /г	<i>D</i> , нм
Li _{0.79} Ni _{1.21} O ₂	700	17.44	420
Li _{0.98} Ni _{1.02} O ₂	700	22.85	190

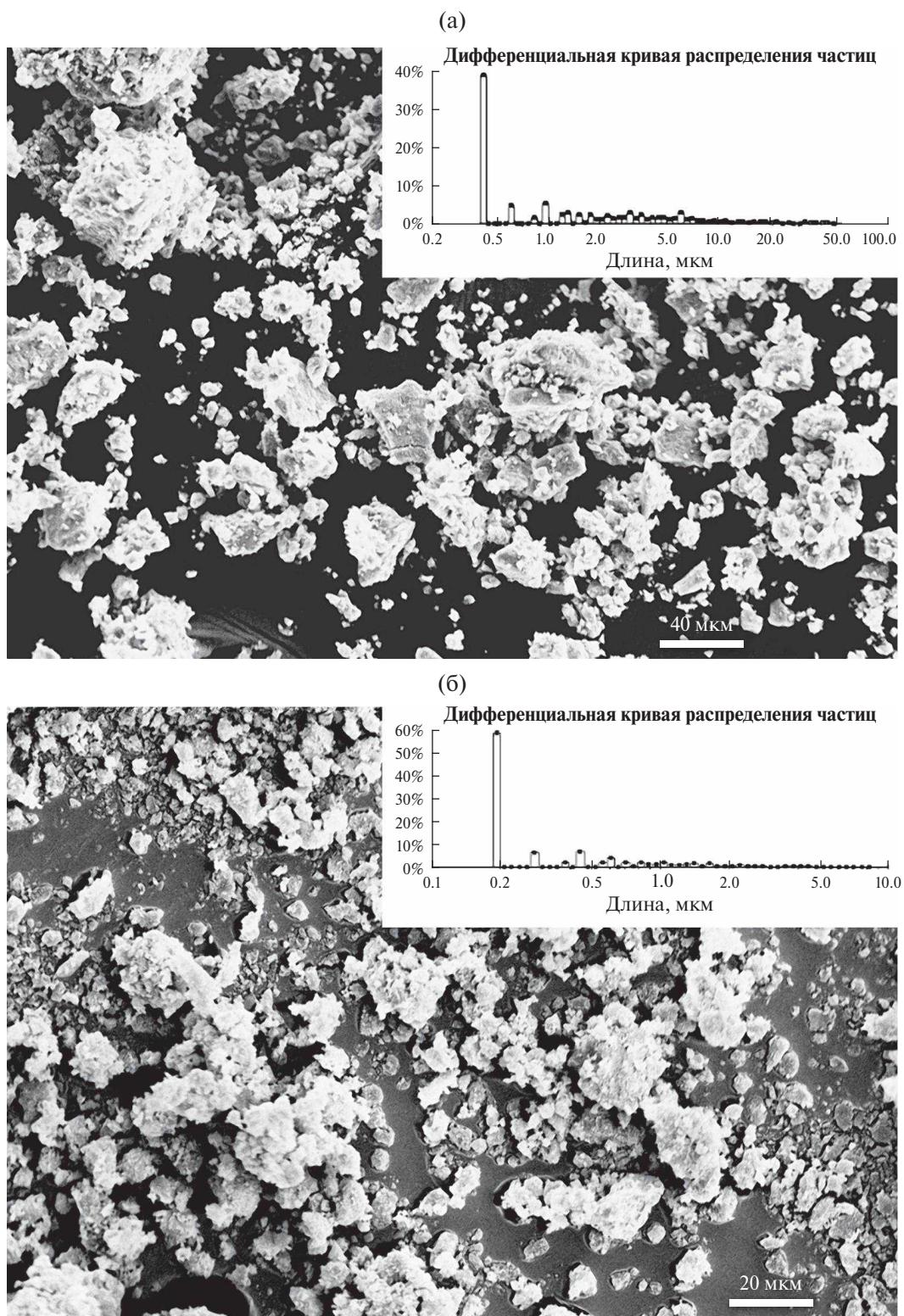


Рис. 4. РЭМ-изображения образцов, $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ (а) и $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (б).

С целью установления закономерностей влияния состава (различное содержание катионов лития в $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$) и условий синтеза на свойства синтезируемых никелатов лития для иссле-

дований были выбраны два образца: $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Выбор данных образцов обусловлен тем, что они могут использоваться в качестве катодного материала в литий-ионном аккумуля-

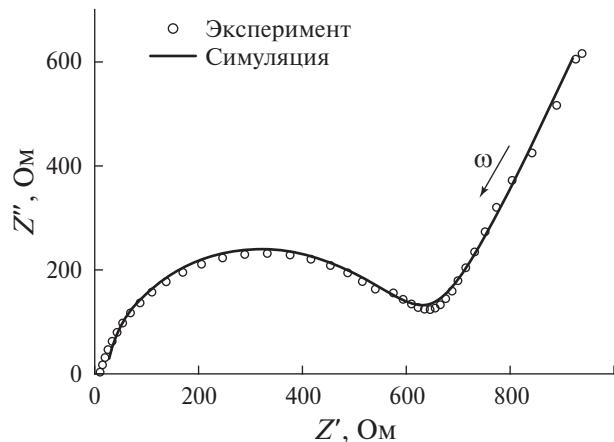


Рис. 5. Диаграмма комплексного импеданса $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$.

торе, при этом одно соединение по своему составу близко к стехиометрическому, а другое соединение имеет относительно высокое содержание лития при минимальном времени синтеза.

Структурные характеристики фаз уточняли методом полнопрофильного анализа рентгено-дифракционных картин WPPF (Whole Powder Pattern Fitting). Критериями R -фактора служили значения профильных R -факторов R_p и R_{wp} , рассчитанные по стандартным формулам. В табл. 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа образцов $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$. Уточнение WPPF показало, что структура образцов соответствует ромбоэдрической фазе с симметрией SPGR $R\bar{3}m$ (166).

Провели исследования морфологии синтезированных образцов с помощью РЕМ-микроскопии (рис. 4). Полученные изображения анализировали с помощью программного обеспечения ScanMaster, позволяющего определять гранулометрический состав. Как видно из результатов анализа (вставки гистограмм на рис. 4), размер частиц синтезированных соединений $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ неоднороден, но при этом преобладают частицы преимущественно одного размера (табл. 2) для каждого из составов. Морфология частиц различная. Можно предположить, что преобладание одного размера частиц хорошо развитой удельной поверхности может оказать положительное влияние на электрохимические свойства катодных материалов на основе никелатов лития для литий-ионных аккумуляторов.

В табл. 3 представлены значения площади удельной поверхности для указанных составов образцов, определенной методом БЭТ по изотермам сорбции/десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020. Термическая обработка $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ при 700°C в

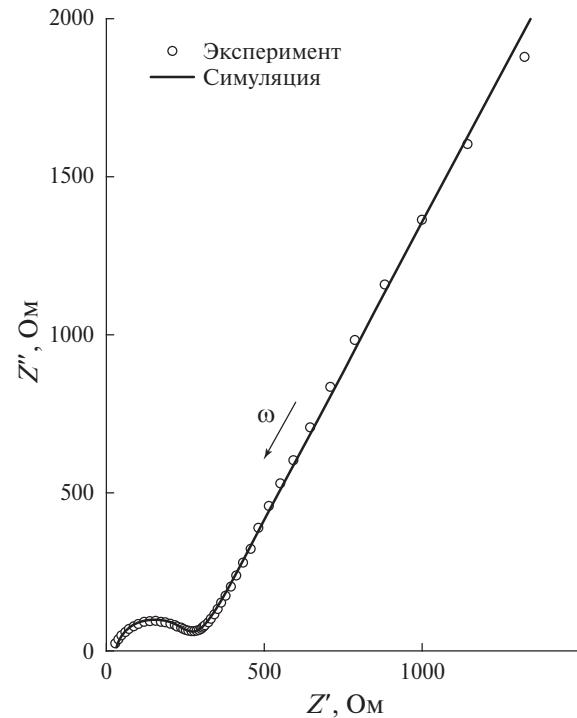


Рис. 6. Диаграмма комплексного импеданса $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

течение 1 ч обеспечивает формирование наноразмерных соединений с развитой удельной поверхностью. При этом выдержка $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ в течение 30 мин не позволяет сформировать более мелкие наноразмерные частицы (табл. 3, рис. 4). Таким образом, площадь удельной поверхности $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ меньше, чем $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

Образец с повышенным содержанием лития имеет более развитую поверхность и меньший размер частиц по сравнению с образцом, содержащим меньшее количество катионов Li^+ (табл. 3, рис. 4).

На рис. 5 и 6 изображены годографы импеданса для $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ соответственно. Видно, что комплексные $Z''Z'$ -диаграммы импеданса качественно подобны. На них обнаруживается высокочастотный релаксационный процесс дебаевского типа в виде дуги полуокружности и низкочастотный в виде наклонной прямой.

В высокочастотной области спектра годографы импеданса имеют вид искаженной полуокружности с центром, расположенным ниже оси абсцисс (рис. 5, 6), что обусловлено параллельным RC-соединением. Искаженная полуокружность может быть смоделирована различными схемами замещения [33–35]. Выбрана схема, показанная на рис. 7, так как она наиболее точно отражает физическую природу процессов и удовлетворительно моделирует эксперимен-

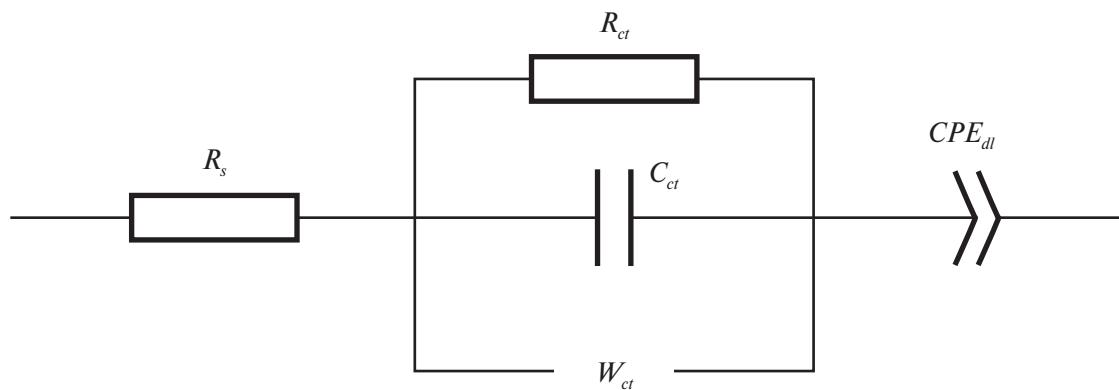


Рис. 7. Эквивалентная схема замещения.

Таблица 4. Параметры эквивалентной схемы замещения, полученные моделированием спектров импеданса $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$

Состав	R_s , Ом	R_{ct} , Ом	C_{ct} , Ф	W_{ct} , Ом/с $^{1/2}$	C_{dl} , Ф	n_{dl}	σ_s , См/м	σ_{ct} , См/м
$\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	31.02	257.43	4.617×10^{-10}	0.995×10^6	3.429×10^{-6}	0.6908	0.406	0.049
$\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$	22.896	644.8	5.032×10^{-10}	1.355×10^6	2.513×10^{-6}	0.7339	0.55	0.0197

тальные годографы. Данную схему замещения применяли для описания спектра импеданса литиевого электрода в исследованиях [36, 37]. Выбор схемы с импедансом Варбурга является обоснованным для рассматриваемых спектров, поскольку начальная часть высокочастотной области в небольшом интервале линейна, что характерно для диффузионных процессов. Низкочастотная область спектра годографа импеданса в виде наклонной прямой моделируется элементом постоянной фазы (CPE) и связана с возникновением двойного электрического слоя на границе образец—электрод.

По-видимому, высокочастотная дуга отражает процессы, протекающие в объеме исследуемых образцов, тогда как низкочастотная связана с процессами в приэлектродной области. Кроме того, из рис. 5, 6 видно, что полуокружности не начинаются от нуля, что указывает на наличие частотно-независимой проводимости (вероятно, обеспечиваемой свободными электронами). За моделирование этой проводимости отвечает сопротивление R_s (рис. 7).

Результаты обработки диаграмм импеданса с помощью программного обеспечения EIS Spectrum Analyser приведены на рис. 5, 6 (в виде линий) и в табл. 4. Видно, что расчетные кривые хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

При сравнении значений, приведенных в табл. 4, видно, что собственная удельная ионная проводимость (σ_{ct}) $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (700°C, 60 мин)

выше в 2.5 раза по сравнению с $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ (700°C, 45 мин). Вероятно, это связано с большим числом носителей заряда ($\text{Li}_{0.98}$ по сравнению с $\text{Li}_{0.79}$, согласуется с работой [38]) и более развитой площадью удельной поверхности. Можно предположить с высокой долей вероятности, что образцы, синтезированные при более низкой температуре и содержащие меньше катионов лития как носителей заряда, будут обладать худшими электрохимическими характеристиками, в отличие от образцов, близких к стехиометрическому составу.

Дальнейшие исследования, необходимые для оптимизации синтеза LiNiO_2 и улучшения его свойств, будут связаны с изучением основных параметров оценки устойчивости (деструкции) и долговечности LiNiO_2 в реальных условиях эксплуатации аккумуляторов, в качестве которых выступают процессы циклов перезарядки в режиме разряд—заряд при различных силах тока, при котором будет определен срок службы (устойчивость и долговечность) данных электродных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые предложен новый способ получения катодных материалов никелата лития, особенность которого заключается в использовании двух технологических подходов: золь-гель и твердофазного синтеза. Разработанная технологическая схема позволяет отказаться от использования дорогих прекурсоров и использовать менее энергетически затратные условия синтеза. Благодаря такому подходу удалось получить

наноразмерные порошки $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, близкие к стехиометрическому составу.

Установлено влияние соотношения катионов лития и никеля при синтезе на состав конечного продукта. При соотношении $\text{Li}^+ : \text{Ni}^{2+}$ менее 10 : 1 формируется фаза, обедненная литием. Увеличение соотношения катионов щелочного металла по отношению к переходному металлу способствует росту содержания лития в образце в результате смещения равновесия в сторону образования конечного продукта.

Показано влияние времени термической обработки на состав никелата лития. Установлено, что оптимальное время синтеза составляет 1 ч, поскольку меньшее время термообработки приводит к формированию конечного продукта, обедненного по содержанию катионов Li^+ . Дальнейшее повышение времени температурной выдержки способствует интенсификации процесса агломерации частиц и снижает удельную поверхность частиц конечного продукта.

Установлено влияние температурного фактора второго этапа синтеза на состав целевых продуктов. Несмотря на 10-кратный избыток лития по отношению к никелю при температурах ниже 700°C формируется состав, обедненный по содержанию катионов Li^+ . Таким образом, 700°C является оптимальной температурой синтеза, которая обеспечивает формирование продукта, близкого к стехиометрии. Нестехиометрия возникает вследствие нестабильности никеля в степени окисленности Ni^{3+} при высокой температуре. Установлено, что термическая обработка при 700°C в течение 1 ч обеспечивает формирование наноразмерных соединений с развитой удельной поверхностью, при этом уменьшение времени выдержки не способствует формированию более мелких наноразмерных частиц.

Методом импедансной спектроскопии исследованы электрохимические свойства некоторых составов, близких к стехиометрическим. Определены электрохимические характеристики катодных материалов. Выявлено, что образец с составом, близким к стехиометрическому (LiNiO_2), демонстрирует большую собственную удельную ионную проводимость σ_{ct} . Вероятно, это связано с большим количеством носителей заряда и более развитой удельной поверхностью. Экспериментально полученные электрохимические характеристики данного образца сопоставимы с электрохимическими свойствами никелатов лития стехиометрического состава, полученных другими методами.

Кроме того, при получении конечного продукта предлагается перерабатывать и регенерировать отработанные растворы и соли с целью их

возвращения на определенные стадии технологической схемы. Минимизация отходов, повторное использование реагентов, снижение техногенной нагрузки на окружающую среду делают предлагаемую технологию более предпочтительной с экологической точки зрения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез материалов выполнен в рамках государственного задания Сахалинского государственного университета № FEFF-2024-0001. Электрохимические исследования выполнены в рамках государственного задания НИР FMEZ 2022-0015.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Collins D.H. // J. Power Sources. 1994. V. 52. № 2. P. 313. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)87026-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)87026-8)
2. Ohzuku T., Ueda A., Nagayama M. // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. № 7. P. 1862. <https://doi.org/10.1149/1.2220730>
3. Kalaiselvi N., Periasamy P., Thirunakaran R. et al. // Ionics (Kiel). 2001. V. 7. № 4–6. P. 451. <https://doi.org/10.1007/BF02373583>
4. Minakshi M., Sharma N., Ralph D. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2011. V. 14. № 6. P. A86. <https://doi.org/10.1149/1.3561764>
5. Divakaran A.M., Minakshi M., Bahri P.A. et al. // Prog. Solid State Chem. 2021. V. 62. P. 100298. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2020.100298>
6. Wang R.-C., Lin Y.-C., Wu S.-H. // Hydrometallurgy. 2009. V. 99. № 3–4. P. 194. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.005>
7. Monajemi M., Mollaamin F., Thu P.T. et al. // Russ. J. Electrochem. 2020. V. 56. № 8. P. 669. <https://doi.org/10.1134/S1023193520030076>
8. Sivajee Ganesh K., Purusottam Reddy B., Jeevan Kumar P. et al. // J. Electroanal. Chem. 2018. V. 828. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.09.032>
9. Kalyani P. // J. Power Sources. 2002. V. 111. № 2. P. 232. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00307-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00307-5)
10. Ramesh Babu B., Periasamy P., Thirunakaran R. et al. // Int. J. Inorg. Mater. 2001. V. 3. № 4–5. P. 401. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00023-X](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00023-X)
11. Thirunakaran R., Kalaiselvi N., Periasamy P. et al. // Ionics (Kiel). 2001. V. 7. № 3. P. 187. <https://doi.org/10.1007/BF02419227>
12. Bianchini M., Roca-Ayats M., Hartmann P. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 31. P. 10434. <https://doi.org/10.1002/anie.201812472>
13. Hata M., Tanaka T., Kato D. et al. // Electrochim. 2021. V. 89. № 3. P. 223. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.20-65151>
14. Tolganbek N., Yerkinbekova Y., Kalybekkyzy S. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 882. P. 160774. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160774>

15. Shembel' E.M., Apostolova R.D., Aurbach D. et al. // Russ. J. App. Chem. 2014. V. 87. № 9. P. 1260. <https://doi.org/10.1134/S1070427214090122>
16. Wang L., Chen B., Ma J. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 17. P. 6505. <https://doi.org/10.1039/C8CS00322J>
17. Divakaran A.M., Minakshi M., Bahri P.A. et al. // Prog. Solid State Chem. 2021. V. 62. P. 100298. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2020.100298>
18. Kalyani P., Kalaiselvi N. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2005. V. 6. № 6. P. 689. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.06.001>
19. Kalyani P., Kalaiselvi N., Renganathan N.G. // J. Power Sources. 2003. V. 123. № 1. P. 53. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00458-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00458-0)
20. Kalyani P., Kalaiselvi N., Renganathan N.G. et al. // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. № 1. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.021>
21. Mesnier A., Manthiram A. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 47. P. 52826. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c16648>
22. Välikangas J., Laine P., Hietaniemi M. et al. // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 24. P. 8988. <https://doi.org/10.3390/app10248988>
23. Bianchini M., Fauth F., Hartmann P. et al. // J. Mater. Chem. A. Mater. 2020. V. 8. № 4. P. 1808. <https://doi.org/10.1039/C9TA12073D>
24. Pesterfield L. // J. Chem. Educ. 2009. V. 86. № 10. P. 1182. <https://doi.org/10.1021/ed086p1182>
25. Tretyakov Yu.D., Martynenko L.I., Grigoriev A.N., Tsivadze A.Yu. // Inorg. Chem. 2001. V. 1. P. 378.
26. Makhonina E.V., Pervov V.S., Dubasova V.S. // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 10. P. 991. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n10ABEH000896>
27. Рабинович В.А., Хавик Э.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 334 с.
28. Riewald F., Kurzhals P., Bianchini M. et al. // J. Electrochem. Soc. 2022. V. 169. № 2. P. 020529. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4bf3>
29. Taha T.A., El-Molla M.M. // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. № 4. P. 7955. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.098>
30. Yan F.Y., Zhang H., Lai Q. // J. Sichuan University. 2002. V. 39. P. 918.
31. Ohzuku T., Ueda A., Nagayama M. et al. // Electrochim. Acta. 1993. V. 38. № 9. P. 1159. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80046-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80046-3)
32. Taha T.A., Elrabaie S., Attia M.T. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2018. V. 29. № 21. P. 18493. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9965-4>
33. Levi M.D., Aurbach D. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 31. P. 11693. <https://doi.org/10.1021/jp0486402>
34. Umeda M., Dokko K., Fujita Y. et al. // Electrochim. Acta. 2001. V. 47. № 6. P. 885. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00799-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00799-X)
35. Wang C., Appleby A.J., Little F.E. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. № 12. P. 1793. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00782-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00782-9)
36. Ivanishchev A.V., Gridina N.A., Rybakov K.S. et al. // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 860. P. 113894. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113894>
37. Чуриков А.В., Иванищев А.В., Зансис К.В. и др. // Электрохим. энергетика. 2007. Т. 7. № 4. С. 169.
38. Amin R., Ravnsbæk D.B., Chiang Y.-M. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. № 7. P. A1163. <https://doi.org/10.1149/2.0171507jes>

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LiNiO₂ CLOSE TO STOICHIOMETRIC COMPOSITION OBTAINED BY COMBINED SYNTHESIS METHOD

R. I. Korneykov^{a, b}, V. V. Efremov^{a, c, *}, S. V. Aksanova^b, K. A. Kesarev^b, O. I. Akhmetov^a, O. B. Shcherbina^b, I. R. Elyzarova^c, I. G. Tananaev^b, O. O. Shichalin^a

^aSakhalin State University, Yuzhno-Sakhalinsk, 693000 Russia

^bInstitute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Apatity, 184209 Russia

^cInstitute of Industrial Problems of the North Ecology, Apatity, 184209 Russia

*e-mail: v.efremov@ksc.ru

This study presents the synthesis and characterisation of lithium nickelate LiNiO₂ with near-stoichiometric composition prepared by a combined method. LiNiO₂ exhibits high electrochemical properties including a theoretical capacity of 250–270 mA/g, making it a promising cathode material for lithium-ion batteries as an alternative to LiCoO₂. However, the commercial use of LiNiO₂ is limited by the difficulty in achieving stoichiometric composition and the high cost of conventional synthesis methods. Using X-ray phase analysis and spectrometry, we identified the phases formed and determined their chemical composition. Electron microscopy and Brunauer-Emmett-Teller (BET) techniques were used to investigate the structure and morphology. The developed process scheme led to the preparation of lithium nickelate with the composition Li_(0.98)Ni_(1.02)O₂, providing the formation of nanoscale samples with high specific surface area and improved electrochemical performance. These results emphasise the potential of LiNiO₂ as a competitive cathode material for lithium-ion batteries.

Keywords: lithium-ion batteries, cathode, lithium nickelate, sol-gel, solid-phase synthesis

ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ХАРАКТЕР ОБРАЗУЮЩИХСЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПАЛЛАДИЯ(І)

© 2025 г. И. А. Ефименко^{a,*}, Н. А. Иванова^a, О. С. Ерофеева^a, Н. Н. Ефимов^a,
Л. И. Демина^b, А. А. Аверин^b, Н. П. Симоненко^a

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

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 33, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 04.09.2024 г.

После доработки 23.09.2024 г.

Принята к публикации 27.09.2024 г.

Впервые в координационной химии палладия выделен новый класс полимеров палладия(І) с ненасыщенными монокарбоновыми кислотами, полученными при взаимодействии ацетата палладия(ІІ) $\text{Pd}_3(\mu\text{-MeCO}_2)_6$ с монокарбоновыми 3-пентеновой и 4-пентеновой кислотами с двойной связью, не сопряженной с карбоксильной группой, циннамовой и кротоновой кислотами с двойной связью, сопряженной с карбоксильной группой, а также исследовано взаимодействие с дикарбоновой кислотой (итаконовой) с двойной связью, сопряженной только с одной карбоксильной группой подобно циннамовой и кротоновой кислотам. Анализ состава восьми новых синтезированных соединений, а также их ИК-, КР- и ЭПР-спектров показал, что полученные координационные полимеры $\text{Pd}(\text{I}) [\text{Pd}(\text{RCOO})_6]_n$ с 3-пентеновой $[\text{Pd}(\pi\text{-C}_5\text{H}_7\text{O}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 4-пентеновой $[\text{Pd}(\pi\text{-C}_5\text{H}_7\text{O}_2) \cdot \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2]_n$ кислотами диамагнитны, а с циннамовой $[\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)]_n$, кротоновой $[\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)]\text{H}_2\text{O}$ и итаконовой $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кислотами парамагнитны. Остов полученных полимеров формируется мостиковыми карбоксилатными группами и связями Pd–Pd. Достраивание координационного полиэдра в случае комплексов с 3- или 4-пентеновой кислотой осуществляется координированием их двойной связи палладием, в полимерных комплексах с циннамовой и кротоновой кислотами – образующейся агостической связью, в комплексах с итаконовой кислотой – координированной молекулой воды. По данным ЭПР-спектроскопии, полимер с итаконовой кислотой содержит парамагнитные центры, характеризующиеся содержанием в них 10^{18} спин/г неспаренных электронов, стабильных в течение года, что позволяет рассматривать его в качестве прекурсора для создания гетерогенных катализаторов с повышенной каталитической активностью.

Ключевые слова: координационные полимеры $\text{Pd}(\text{I})$, ненасыщенные карбоновые кислоты, карбоксилаты палладия

DOI: 10.31857/S0044457X25010067, EDN: IAYZVS

ВВЕДЕНИЕ

Среди большого числа металлов с карбоновыми кислотами особое место занимают ненасыщенные карбоксилаты. Ненасыщенные карбоновые кислоты потенциально являются полидентатными лигандами, поскольку помимо карбоксильных групп имеют в своем составе реакционноспособные ненасыщенные связи. Эти особенности могут быть использованы при дальнейшей функционализации комплексов для конструирования новых перспективных материалов. Например, карбоксилатные кластеры переходных металлов рассматриваются как основа

nanoструктурных фрагментов органо-неорганических пленок [1–4]. В качестве микропористых материалов, способных окклюдировать N_2 , O_2 , Ar и Xe , исследуются не только моно- и дикарбоксилаты переходных металлов с ненасыщенными заместителями в карбоксилатном лиганде, но и содержащими N-, P-, S-донорные фрагменты [5–9].

Особое внимание последние десятилетия уделяется исследованию строения и свойств полиядерных комплексов с агостической связью. Изучение влияния промежуточных комплексов с агостической связью, ускоряющих каталити-

ческие процессы [10] в органических реакциях, открывает новые возможности металлоорганической химии и металлоорганического катализа.

Анализ большого числа комплексов металлов со связью М—Н позволил выделить в отдельный класс агостические связи как трехцентровые двухэлектронные связи, изображаемые М...Н—С. Поскольку значения параметров агостической связи М...Н—С составляют для Pd...Н 1.83–1.88, Pd—С 2.352, С...Н 1.144 [11], агостическая связь была отнесена к группе сильных связей [12–18], тогда как слабые водородные связи М...Н в комплексах Pd(II) и Ru(II) характеризуются величиной 2.81 и 2.70 соответственно [19, 20].

Другим направлением, успешно развивающимся в настоящее время при изучении катализических процессов, является исследование систем переходных металлов с неспаренными электронами. В первых работах на примере димеризации этилена в бутен показано существенное ускорение этого процесса неспаренными электронами, появляющимися при облучении в обменных цеолитах NaPd-X и CaPd-X, допированных аминатными комплексами палладия [21]. Такое же влияние неспаренных электронов в палладий-обменных цеолитах зафиксировано и при гидрогенизации CO [22–24], восстановлении NO [23], пиридина и ацетонитрила [25]. В результате анализа большого числа исследований влияния неспаренных электронов на скорость катализических процессов сформирован новый тип катализа — спиновый катализ [26].

Представленные ниже экспериментальные результаты исследования соединений палладия с ненасыщенными моно- и дикарбоновыми кислотами показывают возможность образования координационных полимеров Pd(I) с агостическими связями и неспаренными электронами в их полимерной матрице.

Первые соединения с ненасыщенными моно-карбоновыми кислотами — трехъядерные комплексы Pd(II) $[Pd_3(\mu\text{-RCOO})_6]$ — были описаны в работах [27, 28] и получены взаимодействием ацетата Pd(II) с кротоновой, 1-метилкротоновой и циннамовой кислотами с двойными связями, сопряженными с карбоксильной группой, в ароматическом растворителе. Согласно данным элементного анализа, ИК- и КР-спектроскопии, координационный полимер в них формируется мостиковыми карбоксилатными группами. Двойные связи в образовании комплексов не участвуют.

Наши исследования взаимодействия ацетата Pd(II) с 4-пентеновой и сорбиновой кислотами с

двойными связями, не сопряженными с карбоксильной группой, в метаноле при соотношении реагентов 1 : 1 показали, что образуются paramagnитные координационные полимеры Pd(I) $\{[Pd(C_5H_6O_2)]H_2O\}_n$. Остов полученных полимеров сформирован мостиковыми карбоксилатными группами, связями Pd—Pd и координированными двойными связями кислот [29].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ненасыщенных карбоксилатов палладия в качестве исходного соединения использовали ацетат палладия $Pd_3(\mu\text{-MeCO}_2)_6$, полученный по разработанной нами методике [28], $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ и кислоты: 3-пентеновую $CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$ (3-пент), 4-пентеновую $CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOH$ (4-пент), циннамовую $C_6H_5CH=CHCOOH$ (цин), кротоновую $CH_3-CH=CH-COOH$ (крот), итаконовую $HOOC-CH_2-C(=CH_2)-COOH$ (итак) фирмы Sigma-Aldrich. Растворителями служили метиловый спирт, ацетон, бензол, толуол, гексан, бензонитрил, петролейный эфир фирмы Химмед.

Элементный анализ проводили на анализаторе фирмы Carlo Erba Instruments CHNSO EA 1108.

ИК-спектры кристаллических образцов регистрировали в интервале 4000–550 cm^{-1} методом НПВО на ИК-Фурье-спектрометре NEXUS фирмы Nicolet (однолучевой, сканирующий, светоделитель CsI, детектор TGS-CsI, фотометрическая точность 0.1%, разрешение 2 cm^{-1}) с использованием приставки MIRacle фирмы PIKE Technologies с алмазным кристаллом. Образцы наносили непосредственно на алмазный кристалл без дополнительной пробоподготовки.

КР-спектры регистрировали на приборе in Via Reflex Renishaw: объектив 100 \times , облучаемая площадка 10 μm в диаметре, мощность источника возбуждения 100 мкВт. В качестве источника использовали Не—Не-лазер с длиной волны 633 нм. Для детектирования сигнала применяли CCD-матрицу с Пельтье-охлаждением, спектральное разрешение 2 cm^{-1} .

Спектры ЭПР соединений регистрировали с помощью спектрометра ЭПР Elexsys E680X фирмы Bruker в X-диапазоне (рабочая частота ~9.8 ГГц) при комнатной температуре. Исследуемые вещества помещали в кварцевые ампулы и хранили в ампулах в течение всего времени эксперимента. Нагревание до 40°C проводили непосредственно в ампулах. Спектры исследуемых соединений корректировали с учетом спектра пустого резонатора. Концентрацию неспаренных электронов определяли двойным интегри-

рованием спектров ЭПР и последующим анализом результатов с помощью функции Spin-Count ЭПР-спектрометра, калиброванного эталоном Alanine Spin Concentration Sample фирмы Bruker с концентрацией неспаренных электронов $1.75 \times 10^{17} (\pm 10\%)$.

Дифференциальный термический анализ проводили на синхронном термоанализаторе SDT Q600 (TA Instruments) при скорости нагревания образцов 5 град/мин в интервале температур от 30 до 400 или 800°C в аргоне.

Синтез $\{[Pd(\pi-C_5H_7O_2)] \cdot H_2O\}_n$ (1). В раствор 224 мг (1 ммоль) $Pd(CH_3COO)_2$ в 20 мл метанола вводили 0.1 мл (1 ммоль) **3-пент**. После перемешивания при 20–25°C в течение 2 ч реакционную смесь выдерживали 20 ч при +6°C до образования осадка светло-коричневого цвета, который отфильтровывали через фильтр Шотта №16, промывали бензолом (3×10 мл) и высушивали в вакууме при 0.7 мм рт. ст. до постоянной массы. Выход составил 82%.

Найдено, %: C 27.12; H 3.60.

Для $C_5H_9O_3Pd$ вычислено, %: C 26.86; H 3.43.

ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 1565, 1555 $\nu_{as}(COO^-)$, 1394 $\nu_s(COO^-)$, 3400–3200 $\nu(HOH)$.

КР-спектр (ν , см $^{-1}$): 1518 $\nu(C=C)$, 366 $\nu(Pd-Pd)$.

Синтез $[trans-PdCl_2(\pi-C_5H_8O_2)(H_2O)]$ (2). К раствору 383 мг (1 ммоль) $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ в 20 мл бензола при перемешивании добавляли 0.3 мл (3 ммоль) **3-пент**. Синтез проводили в течение 30 ч при 20–25°C до образования осадка желтого цвета. Далее по методике синтеза 1. Выход 65%.

Найдено, %: C 23.34; H 2.80.

Для $C_5H_{10}O_3Cl_2Pd$ вычислено, %: C 20.32; H 3.41.

ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 1678 $\nu(C=O)$, 1519 $\nu(C=C)$, 338 $\nu(Pd-Cl)$, 3400–3200 $\nu(HOH)$.

Синтез $\{[Pd(\pi-C_5H_7O_2)] \cdot C_5H_8O_2\}_n$ (3). В раствор 224 мг (1 ммоль) $Pd(CH_3COO)_2$ в смеси 20 мл толуола + 20 мл гексана при перемешивании вводили 0.2 мл (2 ммоль) **4-пент**. Синтез осуществляли в течение 4 ч при 20–25°C до образования осадка светло-коричневого цвета. Далее по методике синтеза 1. Выход 82%.

Найдено, %: C 39.22; H 4.78.

Для $C_{10}H_{15}O_4Pd$ вычислено, %: C 39.43; H 4.63.

ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 1545 $\nu_{as}(COO^-)$, 1417 $\nu_s(COO^-)$, 1756 $\nu(C=O)$.

КР-спектр (ν , см $^{-1}$): 1518 $\nu(C=C)$, 335 $\nu(Pd-Pd)$.

Синтез $[PdCl_2(\pi-C_5H_8O_2)]_2$ (4). В раствор 383 мг (1 ммоль) $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ в 20 мл бензола приливали 0.5 мл (5 ммоль) **4-пент** при пере-

мешивании. Синтез проводили в течение 3 ч до образования осадка темно-оранжевого цвета, который отфильтровывали, промывали бензолом и петролейным эфиром. Далее по методике синтеза 1. Выход составил 83%.

Найдено, %: C 21.47; H 2.69.

Для $C_{10}H_{16}O_4Cl_2Pd_2$ вычислено, %: C 21.64; H 2.90.

ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 1697 $\nu(C=O)$; 1520 $\nu(C=C)$; 350, 319, 302 $\nu(Pd-Cl)$.

Синтез $[Pd(C_9H_7O_2)]_n$ (5). В раствор 224 мг (1 ммоль) $Pd_3(CH_3COO)_6$ в 20 мл метанола добавляли 148 мг (1 ммоль) **цин**. Реакционную смесь перемешивали при 20–25°C в течение 24 ч до образования осадка оранжевого цвета. Далее по методике синтеза 1. Выход 57%.

Найдено, %: C 42.06; H 3.59.

Для $C_9H_9O_2Pd$ вычислено, %: C 42.69; H 2.77.

ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 1566, 1538 $\nu_{as}(COO^-)$; 1386 $\nu_s(COO^-)$; 1634 $\nu(C=C)$.

КР-спектр (ν , см $^{-1}$): 1636 $\nu(C=C)$, 360 $\nu(Pd-Pd)$.

Синтез $\{[Pd(C_4H_5O_2)] \cdot H_2O\}_n$ (6). В раствор 224 мг (1 ммоль) $Pd(CH_3COO)_2$ в 20 мл метанола вносили 86 мг (1 ммоль) **корт**. Далее по методике синтеза 1. Выход 45%.

Найдено, %: C 22.64; H 2.42.

Для $C_4H_7O_3Pd$ вычислено, %: C 22.97; H 3.35.

ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 1575, 1533 $\nu_{as}(COO^-)$; 1385 $\nu_s(COO^-)$; 1640 $\nu(C=C)$; 3400–3100 $\nu(HOH)$.

КР-спектр (ν , см $^{-1}$): 1646 $\nu(C=C)$, 323 $\nu(Pd-Pd)$.

Синтез $\{[Pd(C_5H_4O_4)H_2O] \cdot 2H_2O\}_n$ (7). В раствор 224 мг (1 ммоль) $Pd(CH_3COO)_2$ в 20 мл метанола при перемешивании добавляли 148 мг (1 ммоль) **итак**. Синтез комплекса проводили при 20–25°C в течение 24 ч до образования осадка оранжевого цвета. Далее по методике синтеза 1. Выход 57%.

Найдено, %: C 20.32; H 3.27.

Для $C_5H_{10}O_7Pd$ вычислено, %: C 20.82; H 3.47.

ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 1528 $\nu_{as}(COO^-)$; 1390 $\nu_s(COO^-)$; 3400–3000 $\nu(HOH)$.

Синтез $[Pd_3(C_5H_5O_4)_6]$ (8). В круглодонную колбу помещали раствор 224 мг (1 ммоль) $Pd(CH_3COO)_2$ в 20 мл бензола и 260 мг (2 ммоль) **итак**. Синтез комплекса осуществляли при 45°C в течение 6 ч до образования осадка оранжевого цвета. Далее по методике синтеза 1. Выход 48%.

Найдено, %: C 33.48; H 3.80.

Для $C_{30}H_{30}O_{24}Pd_3$ вычислено, %: C 33.15; H 2.22.

ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 1696 $\nu(C=O)$; 1594 $\nu_{as}(COO^-)$; 1412, 1395 $\nu_s(COO^-)$.

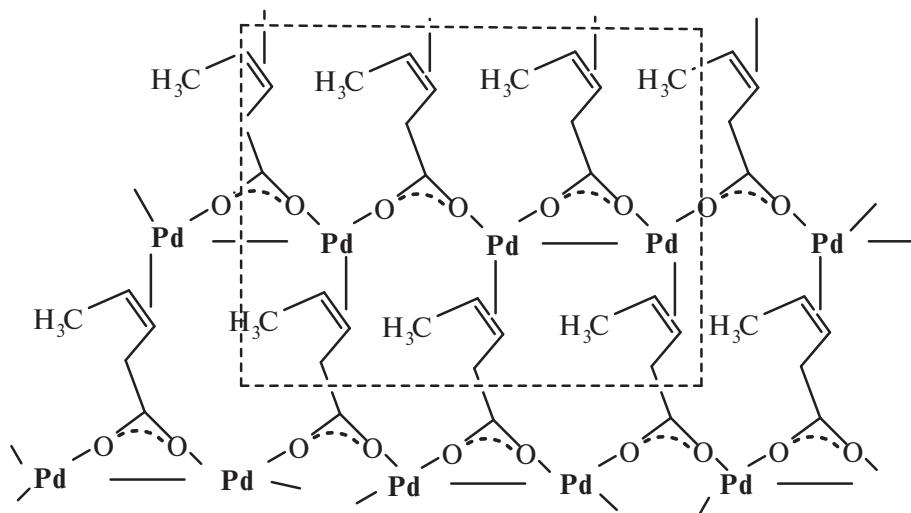


Рис. 1. Вид бесконечно развивающегося в двух направлениях строительного блока координационного полимера Pd(I) с 3-пент (1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выяснения влияния положения двойных связей в ненасыщенных монокарбоновых кислотах и условий синтеза на характер образующихся соединений были синтезированы и изучены восемь новых координационных полимеров Pd(I) и комплексов Pd(II): с **3-пент** и **4-пент** с одной двойной связью, не сопряженной с карбоксильной группой; с **цин** и **крот** с двойной связью, сопряженной с карбоксильной группой, и **итак** с двойной связью, сопряженной только с одной карбоксильной группой, с фрагментом, подобным в **цин** и **крот**.

Взаимодействие **3-пент** ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) с ацетатом Pd(II) в метаноле сопровождается образованием координационного полимера Pd(I) $\{[\text{Pd}(\pi\text{-C}_5\text{H}_7\text{O}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) (рис. 1), что подтверждается результатами микроанализа, ИК- и КР-спектроскопии, а также данными ТГА. ИК-спектр 1 содержит полосы $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ при 1565 , 1555 см^{-1} и $\nu_s(\text{COO}^-)$ при 1394 см^{-1} , свидетельствующие о формировании мостиковых карбоксильных групп **3-пент** в 1.

В КР-спектре 1 фиксируется полоса при 366 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связи Pd(I)-Pd(I), а также полоса при 1518 см^{-1} , соответствующая координированной палладием(I) двойной связи.

Присутствие сольватной молекулы воды в 1 отмечается в ИК-спектре широкой полосой при 3400 – 3700 см^{-1} . По данным ТГА, эндотермический процесс при 100°C сопровождается потерей сольватной молекулы воды с потерей массы 6.5% . Полная потеря молекулы воды соответствует по-

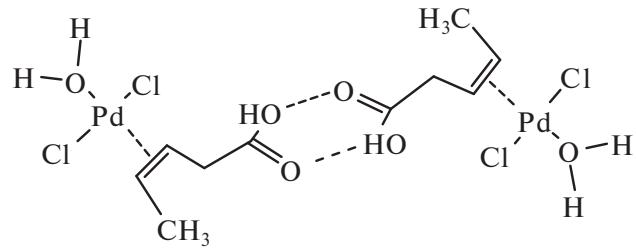


Рис. 2. Строение комплекса Pd(II) с 3-пент (2).

тере 8.4% массы, однако этот процесс перекрывается экзотермическим процессом разложения 1, который начинается при 115°C .

Для подтверждения правильности отнесения в ИК-спектре 1 полосы координированной двойной связи C=C при 1518 см^{-1} лежащей в области частот валентного колебания мостиковых карбоксилатных групп в области 1500 – 1565 см^{-1} , был применен известный метод замещения бензоинтрильного лиганда в $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ ненасыщенным лигандом. Этот метод будет применяться в статье и далее, так как в присутствии иона хлора исключается ошибка выбора частоты колебаний координированной двойной связи в случае присутствия частот мостиковых карбоксилатных групп. В реакции **3-пент** с $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ образуется моноядерный комплекс $[\text{PdCl}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ (2) (рис. 2). В ИК-спектре 2 наблюдается полоса координированной двойной связи $\nu(\text{C}=\text{C})$ при 1518 см^{-1} , подтверждающая правильность отнесения этой полосы к координированной двойной связи в координационном полимере 1. Полоса $\nu(\text{OH})$ при 3188 см^{-1} свидетельствует о

присутствии в **2** координированной молекулы воды. Широкая полоса 3100–2600 см⁻¹ в **1** характеризует межмолекулярные водородные связи свободных карбоксильных групп –COOH двух соседних комплексов **1**.

Исследование координационного полимера **1** выявило его идентичность (по составу и строению) координационному полимеру Pd(I) с **4-пент** [29], что свидетельствует об отсутствии влияния положения двойной связи в углеводородном радикале на состав координационного полимера.

Сравнительное изучение ЭПР-спектров **1** и упомянутого выше полимера с **4-пент** показывает, что оба они парамагнитны. Уширение ЭПР-спектров обоих полимеров является следствием взаимодействия парамагнитных ионов Pd(I), свидетельствующим о незавершенности формирования связей Pd–Pd в этих полимерах. Оба координационных полимера содержат практически одинаковое количество неспаренных электронов: 1.06×10^{17} спин/г в **1** и 3.03×10^{17} спин/г в полимере с **4-пент**. Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что сдвиг двойной связи в **3-пент** на одну углеродсодержащую группу к карбоксильной группе не влияет на скорость формирования связей Pd–Pd в них.

При взаимодействии **4-пент** ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) с ацетатом Pd(II) в смеси толуола с гексаном при соотношении реагентов 2 : 1 формируется координационный полимер Pd(I) $\{[\text{Pd}(\pi\text{-C}_5\text{H}_7\text{O}_2)] \cdot \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2\}_n$ (**3**). В ИК-спектре **3** фиксируются полосы колебаний мостиковых карбоксильных групп при 1545 см⁻¹ $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ и 1415 см⁻¹ $\nu_s(\text{COO}^-)$. В КР-спектре **3** присутствуют полосы колебаний связи Pd–Pd при 336 см⁻¹ и полоса колебаний координированной двойной связи в **4-пент** при 1518 см⁻¹, формирующем координационный полимер **3**. Сольватную молекулу **4-пент** характеризует полоса $\nu(\text{C=O})$ при 1765 см⁻¹, близкая по значению к $\nu(\text{C=O})$ при 1789 см⁻¹ для газообразной **4-пент**.

Для уточнения правильности отнесения полосы $\nu_{\text{коорд}}(\text{C=C})$ при 1518 см⁻¹ в **3** был синтезиро-

ван хлоридный комплекс $[\text{PdCl}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_8\text{O}_2)]_2$ (**4**). Положение полосы $\nu_{\text{коорд}}(\text{C=C})$ при 1518 см⁻¹ в **3** совпадает с ее положением при 1520 см⁻¹ в ИК-спектре синтезированного биядерного комплекса $[\text{PdCl}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_8\text{O}_2)]_2$ (**4**). Полоса некоординированной карбоксильной группы $\nu(\text{C=O})$ при 1697 см⁻¹ несколько занижена по сравнению с ее положением в димере **4** (1704 см⁻¹), что является следствием образования сильных межмолекулярных водородных связей между двумя карбоксильными группами соседних молекул **4**. Димерное строение **4** подтверждается присутствием в его ИК-спектре полос двух типов связей Pd–Cl: $\nu(\text{Pd–Cl})_{\text{конц}}$ при 350 см⁻¹ и $\nu(\text{Cl–Pd–Cl})_{\text{мостик}}$ при 319 и 302 см⁻¹ (рис. 3).

Сольватный характер молекулы **4-пент** в **3** подтверждают и данные ТГА. Процесс потери массы **3** начинается при температуре 84°C, идентичной температуре кипения свободной **4-пент**. Повышение температуры до 117–135°C сопровождается экзотермическим процессом разложения **3** с общей потерей массы 60.4%. Анализ остатка после разложения **3** показал в нем содержание углерода 10.16%, что соответствует теоретическому содержанию углерода в карбиде палладия PdC 10.14%. Однако этот результат требует дальнейшего исследования, поскольку ранее при термическом разложении полимеров Pd(II) в качестве остатка образовывалась окись Pd или металлический Pd.

Сравнительное исследование методом ЭПР **3** с сольватной молекулой **4-пент** и его аналога $\{[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ с сольватной молекулой воды [29] показало, что оба полимера Pd(I) содержат парамагнитные центры, характеризующиеся разным содержанием неспаренных электронов. Содержание неспаренных электронов в **3** (2.14×10^{15} спин/г) на три порядка ниже, чем в его аналоге с сольватной молекулой воды (3.03×10^{18} спин/г), что свидетельствует об ускорении формирования связей Pd–Pd в полимере **3** в присутствии сольватной молекулы **4-пент**. Следует отметить, что превращение **3** из парамагнитного в диамагнитный происходит в течение 4 мес. при его хранении при комнатной темпе-

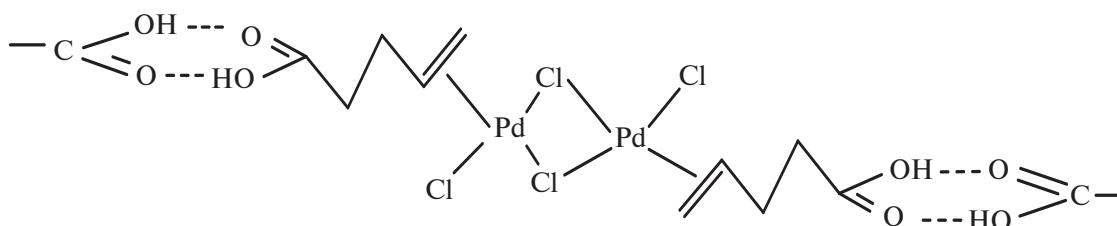


Рис. 3. Строение комплекса Pd(II) с **4-пент** (**4**).

туре, т.е. достранивание связей Pd–Pd возможно и в твердой фазе.

В результате взаимодействия ацетата Pd(II) с ненасыщенными монокарбоновыми кислотами **цин** ($C_6H_5CH=CHCOOH$) и **крот** ($CH_3-CH=CH-COOH$), имеющими в своем составе двойные связи, сопряженные с карбоксильной группой, при соотношении реагентов 1 : 1 в метаноле были выделены диамагнитные координационные полимеры Pd(I) с **цин** [$Pd(C_6H_5O_2)$] (**5**) и **крот** {[$Pd(C_4H_7O_2)$] $\cdot H_2O$ } (**6**). Полимерные цепочки формируются мостиковыми карбоксилатными группами, которые характеризуются в ИК-спектрах полосами $\nu_s(COO)$ при 1386 cm^{-1} и $\nu_{as}(COO)$, лежащими в диапазоне частот $1575-1500\text{ cm}^{-1}$. В отличие от ИК-спектров координационных полимеров Pd(I) **1** и **3** с монокарбоновыми кислотами **3-пент** и **4-пент**, полосы $\nu_{as}(COO)$ в спектрах **5** и **6** расщепляются на три полосы: $1571, 1555, 1511\text{ cm}^{-1}$ в **5** и $1575, 1537, 1505\text{ cm}^{-1}$ в **6**. Расщепление можно объяснить влиянием на карбоксильные группы сильных *транс*-расположенных агостических связей Pd...H–C, образуемых в **5** терминальной CH-группой бензольного кольца **цин**, а в **6** – протоном CH₃-группы **крот**. Образование в **5** агостической связи Pd...H–C CH-группой бензольного кольца **цин** вызывает исчезновение в спектре **5** полосы $\nu(Ph)$ при 1599 cm^{-1} , проявляющейся в ИК-спектре свободной **цин**. Изменения положения полос в ИК-спектрах **крот** также наблюдаются при формировании координационного полимера **6** с агостической связью. Так, присутствующая в ИК-спектре **крот** синглетная полоса $\delta(CH_3)$ при 1428 cm^{-1} в спектре **6** расщепляется на три полосы: при $1443, 1435$ и 1421 cm^{-1} , что вызвано участием одного из атомов водорода метильной группы **крот** в образовании агостической связи Pd...H–C в координационном полимере.

Образование агостических связей в комплексах **5** и **6** приводит к изменениям в спектрах в диапазоне частот $3100-2800\text{ cm}^{-1}$, где фиксируются характеристичные полосы $\nu(CH)$. Так, в ИК-спектре комплекса **5** полоса валентного колебания C–H бензольного кольца смешена в низкочастотную область до 3050 cm^{-1} по сравнению с ее значением в спектре **цин** при 3067 cm^{-1} . Аналогично в спектре **6** полосы $\nu_{as}(CH_3)$ (2955 cm^{-1}) и $\nu_s(CH_3)$ (2813 cm^{-1}) смешены в низкочастотную область относительно соответствующих полос (2976 и 2895 cm^{-1}) в спектре **крот**.

По данным ИК-спектроскопии, двойные связи C=C **цин** и **крот** не участвуют в формировании **5** и **6**. Об этом свидетельствуют как полосы

колебаний двойных связей C=C при 1634 (**5**) и 1647 cm^{-1} (**6**) в ИК-спектрах, так и полосы $\nu(C=C)$ при 1634 (**5**) и 1647 cm^{-1} (**6**) в КР-спектрах, идентичные полосам колебаний двойных связей $\nu(C=C)$ при 1627 cm^{-1} (**цин**) и $1653, 1636\text{ cm}^{-1}$ (**крот**) в ИК-спектрах. Аналогичное положение полос колебаний двойных связей выявлено в спектрах трехъядерных комплексов Pd(II) с **цин** (1632 cm^{-1}) и **крот** (1646 cm^{-1}) [28].

Остовы координационных полимеров **5** и **6** формируются также связями Pd–Pd, проявляющимися в спектрах КР полосами $\nu(Pd-Pd)$ при 323 (**5**) и 360 cm^{-1} (**6**) (рис. 4).

Присутствие сольватной молекулы воды в **6** подтверждается в ИК-спектре широкой полосой $\nu(OH)$ при $3400-3200\text{ cm}^{-1}$, а также данными ТГА. При $70^\circ C$ в **6** фиксируется потеря массы $\sim 7\%$, отвечающая потере одной молекулы воды. Дальнейшее нагревание **6** до $125^\circ C$ приводит к разложению **6**, сопровождающему на термограмме экзотермическим эффектом при $120-140^\circ C$. Сравнительное рассмотрение термической стабильности (по данным ТГА) координационных полимеров **1**, **3**, **5** и **6** свидетельствует о более высокой термической устойчивости **5** и **6** (с агостической связью) по сравнению с **1** и **4** (с координированной двойной связью), термический распад которых начинается уже при $84-115^\circ C$ соответственно.

Для сравнения характера координационных полимеров **5** и **6**, образуемых монокарбоновыми кислотами с двойной связью, сопряженной с карбоксильной группой, было изучено взаимодействие ацетата палладия с **итак** ($HOOC-CH_2-C(=CH_2)-COOH$) – дикарбоновой кислотой, в которой двойная связь сопряжена только с одной карбоксильной группой подобно фрагменту в **цин** и **крот**. Вместе с тем присутствие в **итак** второй карбоксильной группы может повлиять на состав и свойства образуемого **итак** координационного полимера Pd(I).

При взаимодействии **итак** с ацетатом Pd(II) в метаноле при соотношении реагентов 1 : 1 образуется координационный полимер Pd(I) {[$Pd(C_5H_4O_4)H_2O$]} $\cdot 2H_2O$ (**7**). В ИК-спектре **7** наблюдаются полосы только карбоксилатных групп $\nu_{as}(COO^-)$ при 1525 cm^{-1} и $\nu_s(COO^-)$ при 1394 cm^{-1} , что свидетельствует об участии обеих карбоксилатных групп в формировании **7** аналогично координационным полимерам Pd(I) с малеиновой, фумаровой и цитраконовой кислотами [30]. В координационном полимере двойная связь **итак** не участвует в формировании **7**, о чем свидетельствуют идентичность полос колебаний

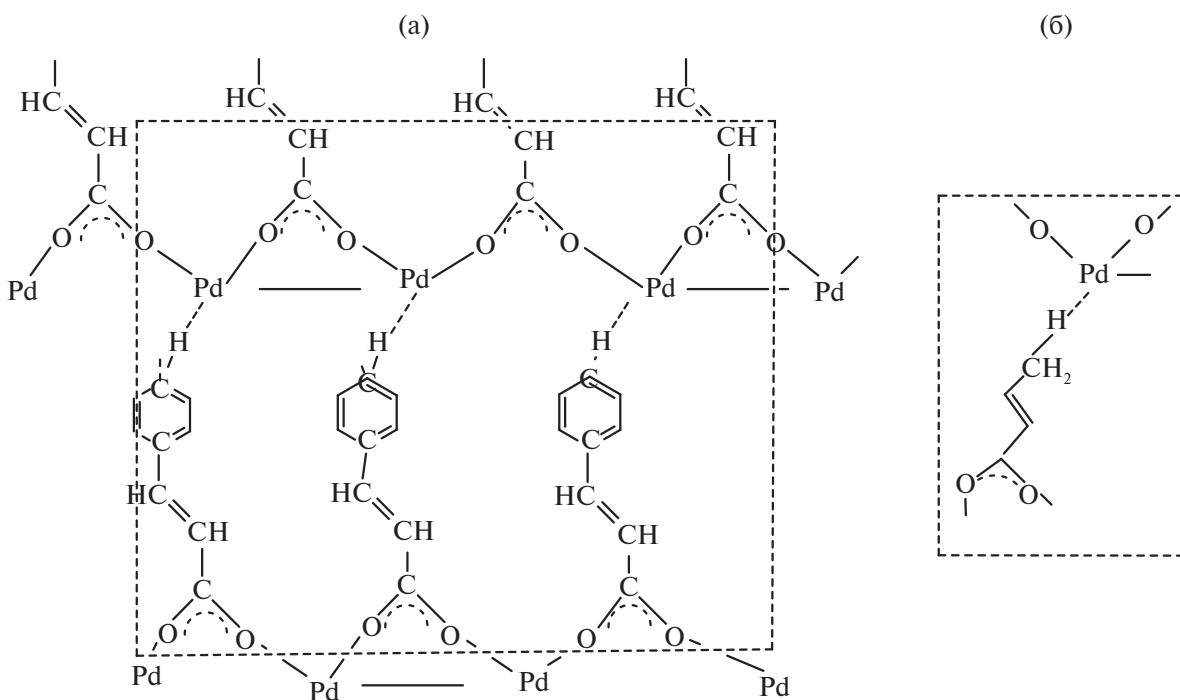


Рис. 4. Вид бесконечно развивающегося в двух направлениях строительного блока координационных полимеров Pd(I): а – с цин (5), б – фрагмент строения агостической связи в координационном полимере Pd(I) с крот (6) при идентичности его строения с 5.

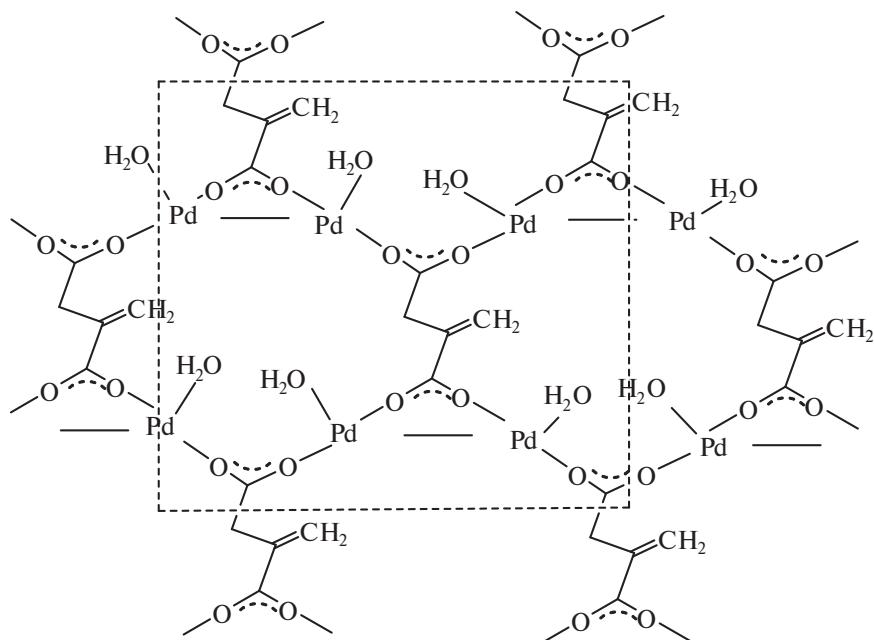


Рис. 5. Вид бесконечно развивающегося в двух направлениях блока координационного полимера Pd(I) с итак (7).

двойной связи и частота колебаний двойной связи $\nu(C=C)$ 1628 см⁻¹ в спектрах 7 и итак. Присутствие молекул воды в 7 характеризуется широкой полосой $\nu(OH)$ в области 3400–3000 см⁻¹ (рис. 5).

Потеря двух сольватных молекул воды в 7 составляет 13%, однако на термограмме фиксируется только потеря массы 9%, так как при дальнейшем нагревании этот эндотермический эффект перекрывается экзотермическим про-

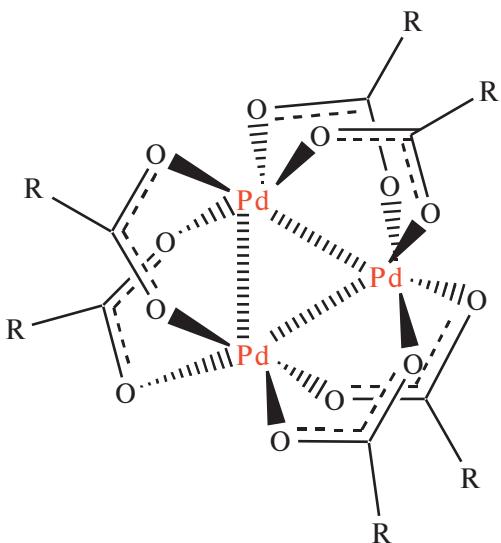


Рис. 6. Строение трехъядерного комплекса Pd(II) с итак (8).

цессом разложения 7 при 130°C. Потеря массы 7 при нагревании до 500°C составляет 48.3%, что соответствует образованию остатка, содержащего только Pd_{мет.}

Взаимодействие итак с ацетатом Pd(II) в бензоле сопровождается образованием трехъядерного комплекса Pd(II) [Pd₃(C₅H₄O₄)₆] (8), в котором координируется только одна карбоксильная группа, что подтверждается наличием в его ИК-спектре полос колебаний ν_{as}(COO) при 1594 см⁻¹ и ν_s(COO) при 1412 см⁻¹. Присутствие некоординированной карбоксильной группы подтверждается в ИК-спектре 8 колебаниями ν(C=O) при 1696 см⁻¹ и ν_{as}(COO) при 1395 см⁻¹ (рис. 6).

Координационный полимер Pd(I) с итак характеризуется присутствием диамагнитных центров, содержащих 5.88×10^{18} спин/г неспаренных электронов, количество которых остается стабильным более года хранения полимера при комнатной температуре, что представляет несомненный интерес для использования их в качестве прекурсоров гетерогенных катализаторов для органических реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показано, что при взаимодействии ацетата Pd(II) с ненасыщенными монокарбоновыми кислотами 3-пент, 4-пент и дикарбоновой кислотой итак в метаноле образуются координационные полимеры Pd(I), формируемые мостиковыми карбоксильными группами и связями Pd–Pd. Достраивание ко-

ординационных полимеров 1 и 3 с монокарбоновыми кислотами с двойными связями, не сопряженными с карбоксильной группой, осуществляется координированными палладием двойными связями. В случае монокарбоновых кислот с двойными связями, сопряженными с карбоксильной группой, координационные полимеры 5 и 6 дополняются агостическими связями. В случае дикарбоновой кислоты с двойной связью, сопряженной только с одной карбоксильной группой, координационный полимер 7 формируется обеими карбоксилатными группами и достраивается координированной палладием молекулой воды.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН и ИФХЭ РАН в области фундаментальных научных исследований. Исследования частично проведены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ЦКП ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Robin A., From K.M. // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 2127.
- Jams S. // Chem. Soc. Rev. 2003. V. 32. P. 276.
- Moulton B., Zaworotko M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1296.
- Moulton B., Zaworotko M., Opin C. // Solid State Mater. Sci. 2002. V. 6. P. 117.
- Takamizawa S., Yamaguchi K., Mori W. // Inorg. Chem. Commun. 1998. V. 1. P. 177.
- Mori W., Hoshino H., Nishimoto Y. et al. // Chem. Lett. 1999. V. 331. P. 123.
- Mori W., Takamizawa S. // J. Solid State Chem. 2000. V. 152. P. 120.
- Mori W., Sato T., Ohmura T. et al. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 2555.
- Sherchnev P., Kudryavtsev E. et al. // Mater. Today: Proceeding. 2021. V. 34. P. 235.
- Brookhart M., Green M.L.H., Parkin G. // PNAS. 2007. V. 104. P. 6909.
- Sajjad M.A., Chistensen K.E., Rels N.M. et al. // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 4187.
- Cotton F.A., Jacour T., Stanislovski A.G. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5074.
- Trofimenco S. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 2493.
- Sajjad M., Schwerdtfeger P., Harrison J. et al. // Polyhedron. 2018. V. 151. P. 68.
- Harrison Y., Nielson A., Sajjad A. et al. // Organomet. Chem. 2019. V. 38. P. 1903.

16. Lin X., Wu W., Mo Y. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 419. P. 213401.
17. Maggioni D., Tunzi D., Ylliano P. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2022. V. 529. P. 120641.
18. Efremenko I., Montag M. // *Organometallics*. 2022. V. 41. P. 2022.
19. Baily N., Jenkins J., Mason R. et al. // *Chem. Commun.* 1965. V. 11. P. 237.
20. Ibeis Y. // *Abst. Am. Cryst. Assoc.* 1965. V. 10. P. 34.
21. Ghosh A.K., Kevan L. // *J. Am. Soc.* 1988. V. 110. P. 8044.
22. Prakash A., Waswicz T., Kevan L. // *J. Phys. Chem.* 1997. V. 101. P. 11985.
23. Stokes L., Murphy D., Farley P. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 621.
24. Kikuzuno Y., Kagami S., Nauto S. et al. // *Chem. Lett.* 1981. V. P. 1249.
25. Descorme C., Gelin P., Lewy C. et al. // *J. Catal.* 1998. V. 177. P. 352.
26. Буяченко А.Л., Бердинский В.Л. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 1123.
27. Stromnova T.A., Monakhov K.Yu., Campora J. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2007. V. 360. P. 4111.
28. Efimenco I.A., Ankudinova P.V., Kuz'mina L.G. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 848.
29. Efimenco I.A., Erofeeva O.S., Ugolkova E.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. P. 632.
30. Ефименко И.А., Ефимов Н.Н., Ерофеева О.С. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 10. С. 640.

THE INFLUENCE OF THE POSITION OF DOUBLE BONDS OF UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS ON THE TYPE OF THE RESULTING COORDINATION POLYMERS OF PALLADIUM(I)

I. A. Efimenco^{a,*}, N. A. Ivanova^a, O. S. Erofeeva^a, N. N. Efimov^a, L. I. Demina^b,
A. A. Averin^b, N. P. Simonenko^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, 119991 Russia*

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

For the first time in the coordination chemistry of palladium, a new class of palladium(I) polymers with unsaturated monocarboxylic acids obtained by the interaction of palladium(II) acetate $\text{Pd}_3(\mu\text{-MeCO}_2)_6$ with monocarboxylic 3-pentenoic and 4-pentenoic acids with a double bond not conjugated with the carboxyl group, cinnamic and crotonic acids with a double bond conjugated with the carboxyl group was isolated, and the interaction with a dicarboxylic acid (itaconic) with a double bond conjugated with only one carboxyl group, similar to cinnamic and crotonic acids, was studied. Analysis of the composition of eight newly synthesized compounds, as well as their IR, Raman and EPR spectra showed that the obtained coordination polymers of Pd(I) $[\text{Pd}(\text{RCOO})_6]_n$ with 3-pentenoic $\{[\text{Pd}(\pi\text{-C}_5\text{H}_7\text{O}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ and 4-pentenoic $[\text{Pd}(\pi\text{-C}_5\text{H}_7\text{O}_2) \cdot \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2]_n$ acids are diamagnetic, and with cinnamic $[\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)]_n$, crotonic $\{[\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)]\text{H}_2\text{O}\}_n$ and itaconic $\{[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ acids they are paramagnetic. The backbone of the obtained polymers is formed by bridging carboxylate groups and Pd–Pd bonds. The completion of the coordination polyhedron in the case of complexes with 3- or 4-pentenoic acid is carried out by coordinating their double bond with palladium, in polymer complexes with cinnamic and crotonic acids - by the formed agostic bond, in complexes with itaconic acid - by a coordinated water molecule. According to EPR spectroscopy, the polymer with itaconic acid contains paramagnetic centers characterized by a content of 10^{18} spin/g of unpaired electrons stable for a year, which allows it to be considered as a precursor for the creation of heterogeneous catalysts with increased catalytic activity.

Keywords: coordination polymers of Pd(I), unsaturated carboxylic acids, palladium carboxylates

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.73+546.35+547.442+546.312.4

ЛЕТУЧИЕ β -ДИКЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Rb-Co:
ЭФФЕКТ ВВЕДЕНИЯ ЭФИРА 18-КРАУН-6
В КАЧЕСТВЕ НЕЙТРАЛЬНОГО ЛИГАНДА

© 2025 г. Д. В. Кочелаков^a, *, П. А. Стабников^a, Е. С. Викулова^a

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

*e-mail: pi-3@outlook.com

Поступила в редакцию 05.08.2024 г.

После доработки 01.10.2024 г.

Принята к публикации 09.10.2024 г.

Гетерометаллические β -дикетонатные комплексы $M^I[M(L)_n]$, содержащие *s*-элемент, представляют большой интерес с точки зрения их использования для получения галоидных перовскитов. Однако для $M^I = Rb$ такие соединения являются малоизученными, и сведения об их кристаллическом строении отсутствуют. Представленные в работе комплексы $Rb[Co(hfac)_3]$ (1) и неизвестный ранее $[Rb(18C6)] [Co(hfac)_3]$ (2), где hfac – гексафторацетилат-ион $CF_3COCHCOF_3^-$, 18C6 – эфир 18-краун-6, исследованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, РСА, РФА и ТГА. Оба комплекса имеют цепочечное строение, причем введение нейтрального лиганда 18C6 эффективно уменьшает количество контактов между катионом и комплексным анионом $[Co(hfac)_3]^-$. Оба гетерометаллических комплекса термически более стабильны, чем $Rb(hfac)$, причем соединение 1 частично переходит в газовую фазу уже при атмосферном давлении.

Ключевые слова: гетерометаллические комплексы, рубидий, кобальт, гексафторацетилатонат, рентгеноструктурный анализ, термические свойства, фтороперовскиты

DOI: 10.31857/S0044457X25010073, EDN: CVQSUH

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время фтороперовскиты типа $M^I M^{II} F_3$ (M^I – катион щелочного металла) привлекают все большее внимание благодаря своим уникальным свойствам. Например, они перспективны в качестве элементов солнечных батарей [1, 2], светоизлучающих устройств [3, 4] и фотокаталитических систем [5, 6]. Интерес к ним связан с повышенной стабильностью неорганических перовскитов к влаге по сравнению с аналогами, включающими органические катионы [7]. Варьируя металлы M^I и M^{II} , можно получать соединения с разнообразными свойствами [8]. Наиболее широко исследуемыми являются Rb -содержащие перовскиты, среди которых, согласно расчетам, интересные для применения в спинtronике магнитные и электронные свойства ожидаются для $RbCoF_3$ [9–11]. При ширине запрещенной зоны 4.10–4.60 эВ для него предсказаны относительно высокие значения магнитного момента $\mu = 3.0 \text{ A m}^2$ [8]. Отметим, что экспериментальные данные подтверждают наличие антиферромагнитных свойств [12, 13], найденных в теоретических работах.

Получают подобные соединения обычно сплавлением галогенидов при высоких температурах ($>800^\circ\text{C}$) или методом растворного микроволнового синтеза в дорогостоящих установках (главным образом из-за коррозионной природы фторидов) [14]. Для смягчения условий синтеза необходимо перейти к металлоорганическим прекурсорам. На примере биметаллических трифторацетатов [15, 16] показано, что фтороперовскиты щелочных металлов можно получать выше $\sim 250^\circ\text{C}$ как твердофазным способом, так и в растворе. Перспективным для получения систем $M^I M^{II} F_3$ является также химическое газофазное осаждение (MOCVD), позволяющее достичь высокой равномерности покрытий на объектах сложной геометрии [17]. Для применения в MOCVD гетерометаллический прекурсор должен обладать летучестью и термической стабильностью. В частности, фторированный β -дикетонат $K[Mn(hfac)_3]$ (hfac – 1,1,1,5,5-гексафторпентандионат-2,4) был успешно использован для получения пленок $KMnF_3$ на подложке MgO [17]. Однако подобные соединения для Rb и Cs изучены недостаточно, а примеры газофазного осаждения Co -содержащих фтороперовскитов отсутствуют.

Отметим, что комплексы $M^I[Co(hfac)_3]$, где $M^I = K, Rb, Cs$, получены в 1970-х гг. научной группой М.З. Гуревича и проф. Б.Д. Степина [18, 19], их термические свойства исследованы рядом методов. Однако данные по изучению продуктов синтеза для $M^I = K, Rb$ не представлены, а величины давления насыщенных паров представляются завышенными, вероятно, вследствие использованного метода, так как изотенископный метод допускает контакт паров комплексов с ртутью, находящейся в манометре [20]. Позднее [21] было установлено, что комплекс $K[Co(hfac)_3]$ имеет цепочечное полимерное строение.

Для уменьшения числа взаимодействий внутри цепочек, что могло способствовать повышению летучести подобных комплексов, в 2018 году было предложено использовать дополнительный нейтральный полидентатный лиганд [22], в частности, показано, что $[Na(tetraglyme)][M^{III}(hfac)_4]$ (tetraglyme – 2,5,8,11,14-пентаоксапентадекан, $M^{III} = Y, Gd$) является эффективным MOCVD-прекурсором для получения соответствующих пленок $NaM^{III}F_4$ [22]. Однако число донорных атомов в тетраглиме может быть недостаточным для насыщения координационной сферы катиона с большим ионным радиусом. Кроме того, стерическая лабильность глинов приводит к координации соседних катионов, способствуя упрочнению цепочечных структур, как показано на примере K^+ [23]. В связи с этим для синтеза гетерометаллических комплексов с уменьшенным числом взаимодействий между катионом $M^I = K^+, Rb^+, Cs^+$ мы предлагаем использовать стерически жесткие молекулы с большим количеством донорных атомов, в частности краун-эфиры. Ранее гетерометаллические β -дикетонаты с эфиром 18-краун-6 не были известны.

В настоящей работе представлено первое сравнение строения и термических свойств гетерометаллических комплексов обоих типов: $Rb[Co(hfac)_3]$ и нового $[Rb(18C6)][Co(hfac)_3]$ (18C6 – эфир 18-краун-6).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. Реагентами служили Rb_2CO_3 (>0.99), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (>0.99), 18C6 (>0.99) и $H(hfac)$ (>0.99), в качестве растворителей использовали диэтиловый эфир (чистота >0.98) и дихлорметан (>0.99). Синтез и очистку исходных комплексов $[Co(H_2O)_2(hfac)_2]$ и $Rb(hfac)$ проводили по методикам [24, 25]. ИК-спектры поглощения ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) продуктов синтеза в виде таблеток с KBr или суспензий во фторированном масле регистрировали

на спектрометре Scimitar FTS 2000. Отнесение полос осуществляли путем сравнения с литературными данными [25, 26]. Элементный анализ образцов проводили в Химическом исследовательском центре коллективного пользования СО РАН (Новосибирск, НИОХ СО РАН). Стандартные ошибки определения содержания C, H и F не превышают 0.5 мас. % [27, 28].

Синтез $Rb[Co(hfac)_3]$ (1). Навески 0.181 г (0.619 ммоль) $Rb(hfac)$ и 0.315 г (0.619 ммоль) $[Co(H_2O)_2(hfac)_2]$ совместно растворяли в 20 мл диэтилового эфира. Полученную суспензию перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре. Целевой продукт формировался после упаривания красного маточного раствора. Получено 0.420 г (0.549 ммоль) комплекса. Выход составил 90%. Результаты элементного анализа (мас. %) приведены ниже.

Для $C_{15}H_{3}F_{18}O_6CoRb$ найдено, %: C 23.0; H 0.5; F 45.3;

Вычислено, %: C 23.53; H 0.39; F 44.67.

ИК-спектр (см^{-1}): 1641, 1609, 1562, 1535, 1485 ($\nu(C=O) + \nu(C=C)$); 1256, 1201, 1142 ($\nu(CF)$)).

Синтез $[Rb(18C6)][Co(hfac)_3]$ (2). Навески 0.260 г (0.340 ммоль) $Rb[Co(hfac)_3]$ и 0.090 г (0.340 ммоль) эфира 18-краун-6 совместно растворяли в 20 мл дихлорметана. Полученную суспензию перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре, наблюдали образование прозрачного красного раствора. Целевой продукт кристаллизовался при упаривании растворителя. Получено 0.291 г (0.281 ммоль) комплекса, выход 80%. Ниже представлены результаты элементного анализа (мас. %).

Для $C_{27}H_{27}F_{18}O_{12}RbCo$ найдено, %: C 31.7; H 3.1; F 32.6;

Вычислено: C 31.49; H 2.64; F 33.21.

ИК-спектр (см^{-1}): 3035, 3020 ($\nu(C-H)$); 1626, 1607, 1591, 1579, 1519, 1497 ($\nu(C=O) + \nu(C=C)$); 1222, 1207, 1145 ($\nu(CF)$); 1095 ($\nu(C-O)$)).

Рентгенодифракционное исследование продуктов синтеза проводили на приборе Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, LynxEye XE-T детектор, схема Брэгга–Брентано, вертикальный $\theta-\theta$ -гониометр, диапазон углов $2\theta 5^\circ\text{--}70^\circ$, шаг 0.03°) при комнатной температуре. Поликристаллы всухую растирали в агатовой ступке и упаковывали в углубление стандартной кюветы. Дифрактограммы приведены на рис. 1.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводили на монокристальном дифрактометре Bruker D8 Venture (трехкружный гониометр, микрофокусный источник Incoatec I μ S 3.0,

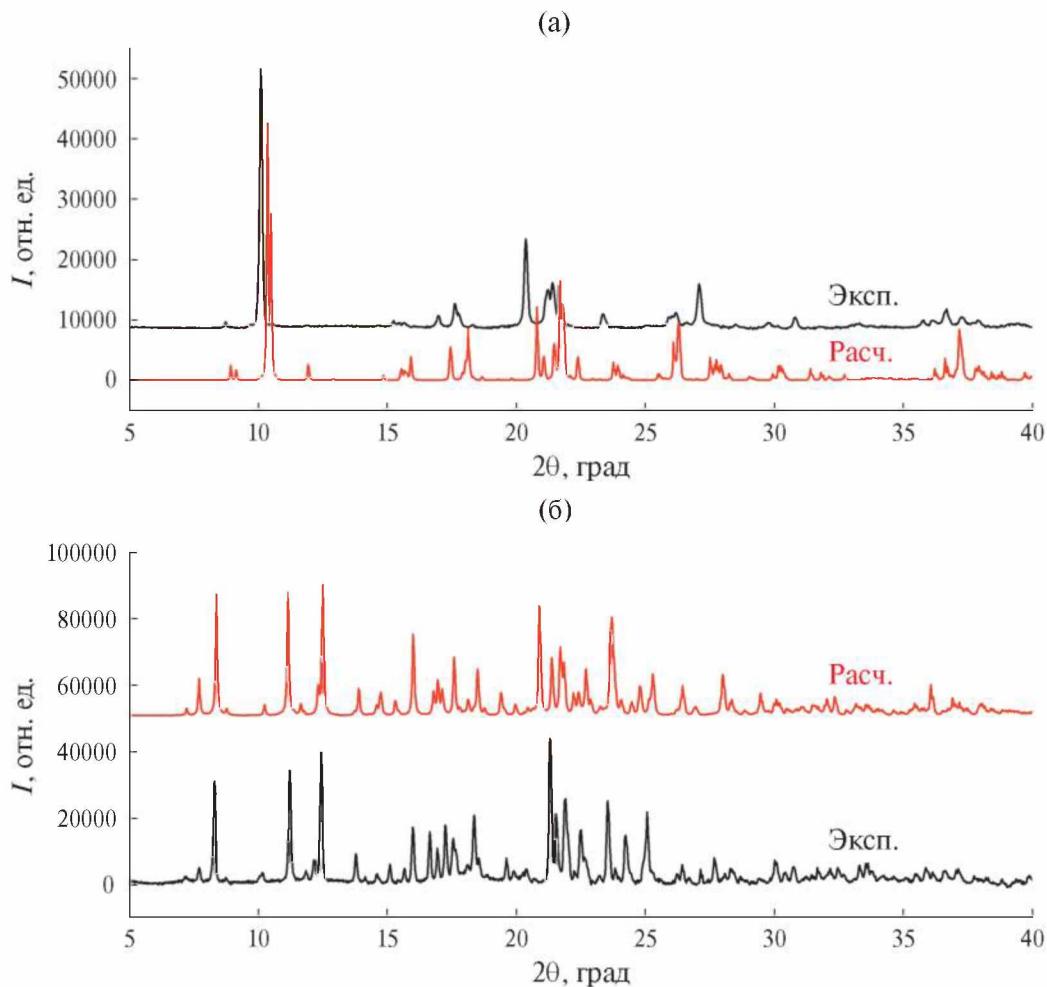


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов синтеза 1 и 2.

$\text{Mo}K_{\alpha}$ -излучение, фокусирование и монохроматизация с многослойными зеркалами Монтиля, детектор Photon III CPAD, разрешение 768×1024). Температуру образцов поддерживали при помощи азотного потокового криостата Oxford Cryosystems Cryostream 800 plus. Интенсивности отражений измерены методом ω -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически с использованием программного комплекса SADABS [29]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью комплекса программ SHELXL [30]. Позиции и тепловые параметры атомов Н органических анионов и молекул уточнены в модели жесткого тела. В структуре $[\text{Rb}(18\text{C}6)][\text{Co}(\text{hfac})_3]$ присутствует позиционное разупорядочение одной из трифторметильных групп с заселенностью позиций 0.756(5) и 0.244(5). Координаты атомов и другие характеристики структур

$\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ и $[\text{Rb}(18\text{C}6)][\text{Co}(\text{hfac})_3]$ могут быть получены в Кембриджском банке структурных данных (deposit@ccdc.cam.ac.uk), а также в дополнительных материалах (табл. 1S, 2S). Соответствующие номера, кристаллографические характеристики и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Некоторые длины связей и величины углов приведены в табл. 2. Искажение координационных полизэдов кобальта оценивали в программе SHAPE 2.1 [31].

Термический анализ образцов выполняли на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 Iris, выпускаемом с прилагаемым пакетом программ Proteus analysis. Масса навесок составляла 10 ± 1 мг. Эксперименты проводили в атмосфере гелия (30.0 мл/мин, открытый тигель Al_2O_3 , 10 град/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Существует несколько подходов к получению гетерометаллических комплексов, содержащих щелочные и переходные металлы.

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия экспериментов для RbCo(hfac)₃ и [Rb(18C6)][Co(hfac)₃]

Параметр	RbCo(hfac) ₃	[Rb(18C6)][Co(hfac) ₃]
Стехиометрическая формула	C ₁₅ H ₃ F ₁₈ O ₆ RbCo	C ₂₇ H ₂₇ F ₁₈ O ₁₂ RbCo
M, г/моль	765.57	1029.88
Размеры кристалла, мм	0.10 × 0.08 × 0.04	0.13 × 0.07 × 0.03
T, К	150(2)	150(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a, Å	12.2962(14)	12.4720(2)
b, Å	16.858(2)	20.6154(3)
c, Å	12.4313(13)	15.7584(2)
α, град	90	90
β, град	106.390(5)	108.8130(10)
γ, град	90	90
V, Å ³	2472.2(5)	3835.27(10)
Z	4	4
Плотность (расчетная), г/см ³	2.057	1.784
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	2.816	1.852
Диапазон сбора данных по 2θ, град	От 2.092 до 25.685 −14 ≤ h ≤ 14 −20 ≤ k ≤ 19 −13 ≤ l ≤ 15	От 1.685 до 27.491 −15 ≤ h ≤ 16 −26 ≤ k ≤ 17 −20 ≤ l ≤ 19
Диапазон h, k, l	10925	29604
Число измеренных рефлексов	4640	8716
Число независимых рефлексов	0.0542	0.0333
R _{int}	98.9	99.2
Полнота сбора данных (θ = 25.25°), %	0.526 и 0.745	0.670 и 0.746
Макс. и мин. пропускание	4640/0/347	8716/1/555
Число рефл./огр./пар.	1.066	1.068
S-фактор по F ²	R ₁ = 0.0734 wR ₂ = 0.1966	R ₁ = 0.0381 wR ₂ = 0.0886
R-фактор [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.1403 wR ₂ = 0.2202	R ₁ = 0.0563 wR ₂ = 0.0933
R-фактор (все данные)	0.915 и −0.684	−0.552 и 1.345
Макс. и мин. ост. эл. плотн., e/Å ³	2374818	2374819
CCDC номер		

Таблица 2. Некоторые длины связей и углы в комплексах M^I[Co(hfac)₃], где M^I = K, Rb, и [Rb(18C6)][Co(hfac)₃]

Параметр	K[Co(hfac) ₃] [21]	Rb[Co(hfac) ₃]	[Rb(18C6)][Co(hfac) ₃]
T, К	295	150	150
Co—O _{hfac} , Å	2.035(10)–2.070(10) <2.05>	2.043(5)–2.058(5) <2.05>	2.052(2)–2.085(2) <2.07>
M ^I —O _{hfac} , Å	2.773(16)–2.802(12) <2.79>	2.931(5)–3.028(5) <2.97>	—
M ^I —F, Å	3.095(16)	3.190(6)–3.153(7)	2.913(3)–2.992(1) 2.851(2)–2.921(2) <2.89>
Rb—O _(18C6)	—	—	1.237(3)–1.254(3) <1.246>
C—O _{hfac} , Å	1.23(2)–1.261(18) <1.245>	1.255(8)–1.284(8) <1.264>	1.378(4)–1.399(4) <1.389>
C—C _g , Å	1.34(3)–1.43(3) <1.378>	1.373(10)–1.393(10) <1.379>	1.470(12)–1.558(10) <1.516>
C—C, Å	1.520(18)–1.56(2) <1.535>	1.530(4)–1.538(3) <1.534>	1.486(4)–1.500(4) <1.49>
C—C _(18C6)	—	—	1.417(3)–1.438(3) <1.42>
C—O _(18C6)	—	—	88.1(6)–88.8(7) <88.5>
∠OCoO _{хел} , град	87.5(5)–88.2(5) <87.9>	88.3(2)–88.6(2) <88.4>	0.078
Индекс CShM	0.499	0.396	

Комплексы без нейтрального лиганда типа $M^I[M^{II}(hfac)_3]$ хорошо растворимы в полярных органических растворителях (ацетон, этилацетат). Их получают двумя способами: по реакции β -дикетоната M^I с неорганической солью M^{II} или с соответствующим предварительно синтезированным β -дикетонатом. Первый способ продемонстрирован при синтезе $K[Mn(hfac)_3]$ из стехиометрических количеств $Mn(NO_3)_2$ и $K(hfac)$ в 96%-ном этаноле с выходом 70% после очистки вакуумной сублимацией [17]. Второй способ представляется более универсальным: он успешно использован для получения не только $M^I[Co(hfac)_3]$, $M^I = K, Rb, Cs$ [18], но и широкого ряда комплексов $Cs[M^{II}(\beta\text{-dik})_3]$, где $M^{II} = Mn, Co, Ni, Zn; \beta\text{-dik} = hfac, tfac (1,1,1\text{-трифторментан-дионат-2,4})$ и алас (пентандионат-2,4) [19]. Синтез проводили в метаноле, где целевые продукты формировались в виде осадков ($\beta\text{-dik} = tfac, alas$) или высыпались хлороформом ($\beta\text{-dik} = hfac$), а возможные примеси исходных бис-хелатов отгоняли в вакууме. Однако выход, а для $M^I = K, Rb$ и данные первичной характеризации продуктов не приводили. Отметим, что кристаллы $K[M^{II}(hfac)_3]$ ($M^{II} = Co$ [21] и Ni [32]) получены как побочные продукты при синтезе полиядерных разнолигандных комплексов.

Таким образом, для синтеза $Rb[Co(hfac)_3]$ (**1**) в данной работе реализован второй подход с заменой растворителя на диэтиловый эфир, при этом выход составил ~90%.

Поскольку катионы в гетерометаллических комплексах с нейтральным лигандром типа $[M^I(Q)][M(hfac)_n]$ окружены большими органическими молекулами Q , это приводит к их лучшей растворимости в некоординирующих органических растворителях (хлороформ, дихлорметан). Данная особенность использована в единственном известном подходе к синтезу таких комплексов: $[Na(tetraglyme)][M^{III}(hfac)_4]$ ($M^{III} = Y, Gd$) получали посредством *in situ* самосборки при кипячении в дихлорметане [22]. При этом последовательность добавления реагентов, вероятно, влияет на состав продуктов: вначале к суспензии $M^{III}(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ добавляли нейтральный лиганд и только после выдержки — $NaOH$ (10%-ный избыток) и $hfac$. Выход целевых продуктов составил ~80%.

В нашем случае попытка синтеза $[Rb(18C6)][Co(hfac)_3]$ (**2**) по реакции $Rb(hfac)$, $[Co(H_2O)_2(hfac)_2]$ и $18C6$ в дихлорметане (одновременное растворение) привела к получению красной маслянистой жидкости, которая не кристаллизовалась >2 мес. (в том числе при $-20^\circ C$), что не позволило установить состав и однофаз-

ность продукта. Напротив, подход, основанный на разбиении полимерной цепи полидентатным лигандом, т.е. на прямой гетерофазной реакции $Rb[Co(hfac)_3]$ с $18C6$, оказался эффективным — выход **2** составил ~80%.

Комpleксы **1** и **2** представляют собой соответственно красные и оранжевые порошки, стабильные при хранении на воздухе. Оба комплекса не содержат в составе воду, что подтверждено методом ИК-спектроскопии (отсутствие полос как симметричных, так и асимметричных валентных колебаний $O-H$ в области $3400-3200\text{ cm}^{-1}$). Также ИК-спектры показывают наличие характеристических колебаний фрагментов β -дикетоната: $\nu(C=O) + \nu(C=C)$ в области $1650-1500\text{ cm}^{-1}$ и $\nu(C-F)$ в области $1300-1100\text{ cm}^{-1}$. Заметным отличием спектров является наличие в комплексе **2** полос поглощения, соответствующих колебаниям групп краун-эфира, при $3065, 3020\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(C-H)$) и 1095 cm^{-1} ($\nu(C-O)$, интенсивная). Отнесение полос поглощения валентных колебаний связей $Co-O$ неоднозначно: полоса средней интенсивности при 723 cm^{-1} присутствует в спектре **2** и соответствует литературным данным для комплексов $[Co(hfac)_3]^-$ с органическим противоионом, например NEt_4^+ [33], а также расчетам для разнолигандных октаэдрических комплексов $Co(II)$ [34]. Однако в спектре **1** такая полоса отсутствует, а наблюдается полоса сопоставимой интенсивности при 671 cm^{-1} и низкоинтенсивная полоса при 745 cm^{-1} . Поскольку длины связей $Co-O$ в обоих комплексах близки (см. ниже), такие изменения можно связать с различием в искажении координационных полиэдров или в кристаллической упаковке.

Данные элементного и рентгенофазового анализа (рис. 1) однозначно подтверждают состав и однофазность комплексов. Отметим, что проведенное уточнение методом Ритвельда [35] показало, что рассматриваемая фаза **1** соответствует экспериментальным данным (Дополнительные материалы, рис. 1S). Кристаллы, пригодные для РСА, были получены после упаривания растворителя во время синтеза.

$Rb[Co(hfac)_3]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$ (рис. 2a). Независимая часть включает по одному катиону Rb^+, Co^{2+} и три $hfac$ -аниона. Все β -дикетонатные лиганды координированы катионом кобальта бидентатно-циклическим способом, формируя комплексные анионы $[Co(hfac)_3]^-$ с искаженно-октаэдрическим полиэдром $\{CoO_6\}$. Длины связей $Co-O$ лежат в узком интервале $2.043(5)-2.058(5)\text{ \AA}$. Окружение катиона рубидия состоит из трех атомов O и двух атомов F одного анио-

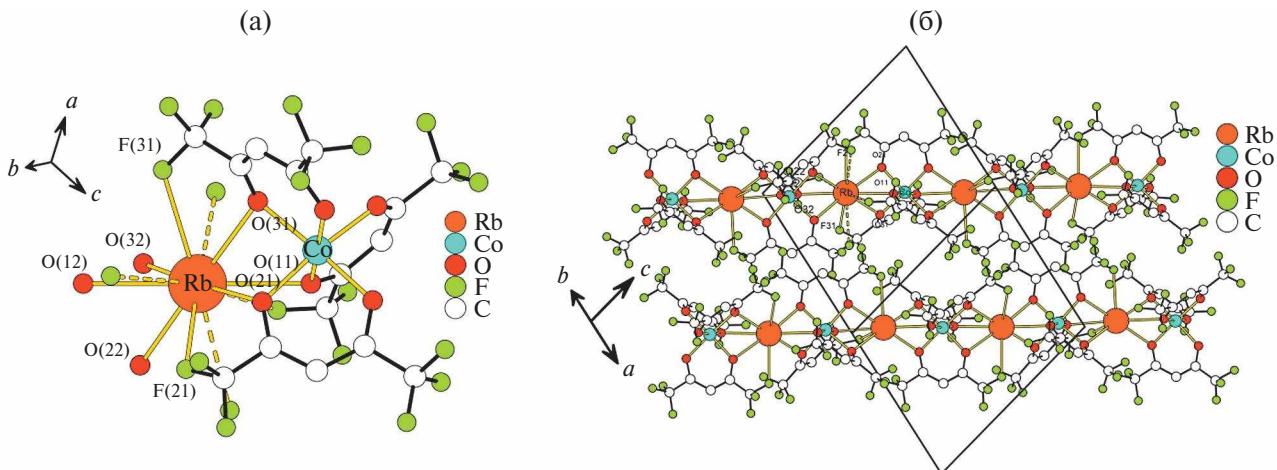


Рис. 2. Фрагмент цепочки $\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ (а), цепочки в направлении (110) (б).

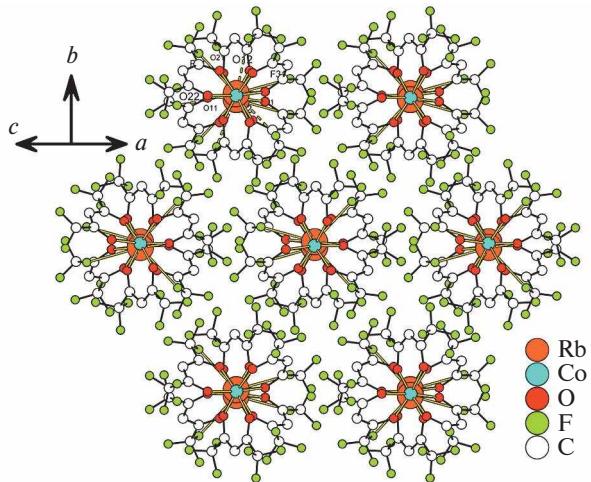


Рис. 3. Гексагональный мотив упаковки цепочек $\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$.

на $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$, а также трех атомов О соседнего аниона $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$. Полиэдр $\{\text{RbO}_6\text{F}_2\}$ представляет собой треугольную антипризму (в основании лежат атомы O(11), O(21), O(31)) с двумя шапками (F(21) и F(31)). Расстояния Rb—O и Rb—F находятся в интервалах 2.931(5)–3.028(5) и 3.153(7)–3.190(6) Å соответственно. Дополнительно присутствуют четыре удлиненных контакта Rb...F: 3.226(7) Å с анионом $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$, предоставляющим атомы F в координационный полигидр рубидия, и 3.277(6), 3.293(8), 3.451(6) Å с соседним анионом. Таким образом, формируются цепочки катионов рубидия и комплексных анионов (рис. 2б), объединенные посредством контактов Rb...F (2 + 4 шт.) и Rb...O (6 шт.) вдоль направления (110). Они укладываются по гексагональному мотиву (рис. 3).

Сравнение с аналогом $\text{K}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ [21] показывает, что, хотя структуры изучены при раз-

ных температурах (табл. 2), расстояния $\text{Co}-\text{O}_{\text{hfac}}$ совпадают в пределах погрешности, хелатные углы OCO и геометрические характеристики hfac-лигандов близки. При этом индексы CShM, показывающие отклонение от идеального полиздра, в нашем случае октаэдра $\{\text{CoO}_6\}$, немного различаются. Таким образом, увеличение радиуса $\text{M}^1 = \text{K} < \text{Rb}$ в структурах $\text{M}^1[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ приводит к формированию более правильной фигуры. Расстояния $\text{M}^1-\text{O}_{\text{hfac}}$ и M^1-F закономерно увеличиваются с ростом ионного радиуса катиона. При этом число соответствующих контактов $\text{M}^1\cdots\text{O}$ в цепочках сохраняется, тогда как для $\text{M}^1 = \text{K}$ характерно большее разнообразие контактов $\text{M}^1\cdots\text{F}$: 2 + 4, 3 + 3, 3 + 0 шт. по сравнению с 2 + 4 шт. для $\text{M}^1 = \text{Rb}$. В целом увеличение радиуса катиона щелочного металла M^1 приводит к уменьшению симметрии кристаллов ($P3c \rightarrow P2_1/n$).

$[\text{Rb}(18\text{C}6)][\text{Co}(\text{hfac})_3]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$ (рис. 4а). Независимая часть включает один лиганд 18C6, по одному катиону Rb^+ и Co^{2+} , три hfac-аниона.

Все β-дикетонатные лиганды координированы к катиону кобальта бидентатно-циклическим способом, формируя комплексные анионы $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$ с искаженно-октаэдрическим полиздром $\{\text{CoO}_6\}$. Длины связей Co—O лежат в интервале 2.0517(17)–2.0854(18) Å (среднее 2.07 Å).

Окружение $\text{Rb}(1)$ состоит из шести атомов О краун-эфира и двух атомов F двух разных анионов $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$. Полиэдр $\{\text{RbO}_6\text{F}_2\}$ представляет собой гексагональную бипирамиду (одна вершина – атом F(11), вторая вершина – один из разупорядоченных атомов фтора (F(14A) или F(16B)), основание бипирамиды – атомы O(401)–O(406). Расстояния Rb—O_(18C6) лежат в интервале 2.8506(17)–2.9205(19) Å (среднее 2.89 Å).

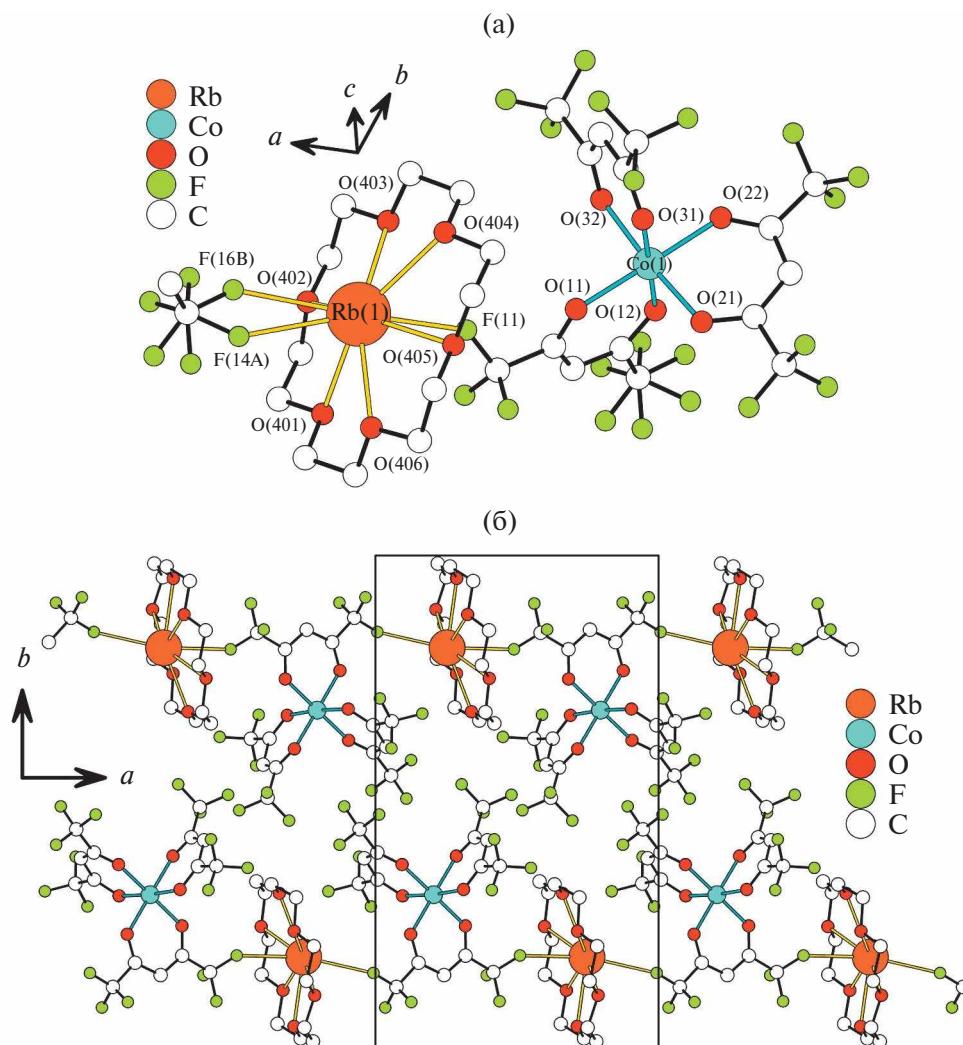


Рис. 4. Фрагмент цепочки $[Rb(18C6)][Co(hfac)_3]$ (а), цепочки вдоль направления *a* для ясности показаны без позиционного разупорядочения (б).

Катион Rb^+ выходит из средней полости краун-эфира (построенной по всем атомам) на 0.745 Å. Средние значения длин связей C—O_(18C6) и C—C_(18C6) составляют 1.42(4) и 1.49(5) Å соответственно, причем последние укорочены по сравнению с типичными связями C—C для алифатических соединений (1.54 Å). Это согласуется с данными по комплексообразованию краун-эфиров [35, 36].

Катионы $[Rb(18C6)]^+$ и анионы $[Co(hfac)_3]^-$ связаны контактами Rb...F длиной 2.9129(17)–2.992(14) Å, формируя цепочки вдоль оси *a*. Такие цепочки укладываются по гексагональному мотиву (рис. 5) аналогично **1**.

В целом геометрические параметры ближайшего окружения кобальта и hfac-лигандов в комплексах **1** и **2** близки, например длины связей совпадают в пределах 0.02 Å (табл. 2). В то же время

индекс CShM показывает, что в комплексе **2** полиэдр $\{CoO_6\}$ более правильный. В результате включения краун-эфира расстояния Co...Rb существенно увеличиваются (3.697–3.719 Å (**1**) << 6.389 Å (**2**)), контакты Rb—O между катионом и комплексным анионом исчезают, а общее количество контактов Rb...F уменьшается до двух. При этом кратчайшие расстояния Rb—F уменьшаются на ~0.15 Å. Таким образом, введение нейтрального лиганда 18C6 приводит к существенному уменьшению расчетной плотности (2.057 (**1**) → 1.784 г/см³ (**2**)), т.е. к “разрыхлению” структуры.

Термические свойства гетерометаллических комплексов **1** и **2** в сравнении с исходными $Rb(hfac)$ и $[Co(H_2O)_2(hfac)_2]$ изучены методом термогравиметрии в диапазоне температур 25–750°C. Эксперименты проводили в инертной

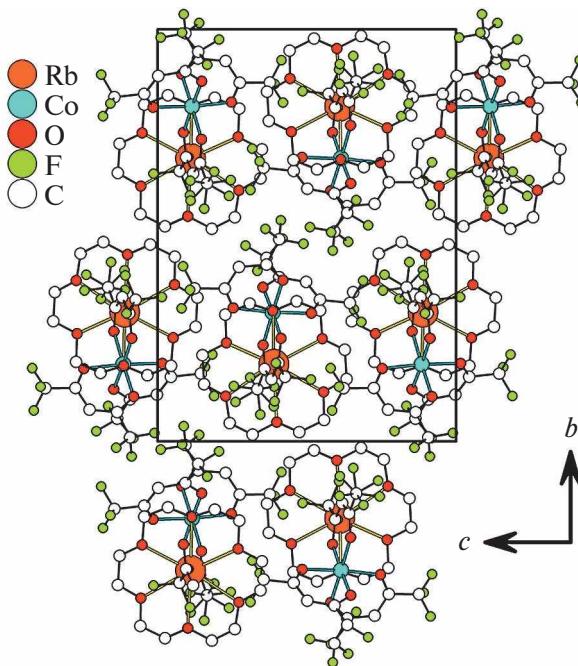


Рис. 5. Гексагональный мотив $[Rb(18C_6)][Co(hfac)_3]$ (перпендикулярно оси a).

атмосфере (гелий) с постоянной скоростью нагрева (10 град/мин). Кривые потери массы представлены на рис. 6, краткие результаты анализа термических свойств – в табл. 3.

Комплекс $Rb(hfac)$, по-видимому, сорбирует воду, на что указывает постепенная потеря массы в интервале температур 50–130°C (расчет согласуется со стехиометрией $Rb(hfac) \cdot 0.5H_2O$). Обезвоженный комплекс стабилен в интервале температур до 180°C, после чего разлагается в одну ступень. И хотя величина конечного остатка массы не соответствует расчетам для RbF (табл. 2), предыдущие работы [23, 25, 38] показывают, что это наиболее вероятный продукт разложения. Плавный ход кривой потери массы при температурах >350°C может соответствовать термическому отжигу углеродсодержащих продуктов разложения. Напротив, комплекс $[Co(H_2O)_2(hfac)_2]$ переходит в газовую фазу количественно в интервале 80–240°C, поэтому

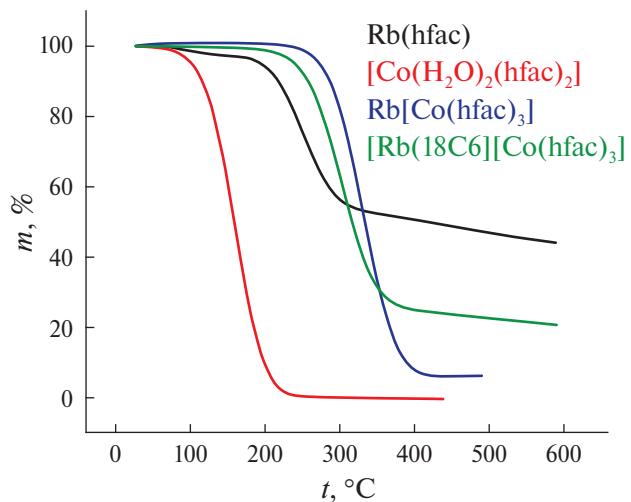


Рис. 6. Термограммы $Rb(hfac)$, $[Co(H_2O)_2(hfac)_2]$, $Rb[Co(hfac)_3]$ и $[Rb(18C_6)][Co(hfac)_3]$ (атмосфера He, скорость нагрева 10 град/мин).

температуру разложения зафиксировать не удалось. Отметим, что кривая потери массы не содержит явной ступени отщепления координированных молекул H_2O .

Постоянство массы **1** и **2** при температурах до 200°C подтверждает отсутствие воды в составе, что согласуется с данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Оба гетерометаллических комплекса термически более стабильны, чем $Rb(hfac)$, и менее летучи, чем $[Co(H_2O)_2(hfac)_2]$. Последнее, а также общий вид кривой потери массы $Rb[Co(hfac)_3]$ (**1**) согласуются с данными [19]. Комплекс с краун-эфиром (**2**) в интервале температур 200–400°C разлагается в одну ступень, по-видимому, до $RbCoF_3$ (табл. 2), тогда как **1** при 240–400°C преимущественно переходит в газовую фазу (остаток массы 6.1% << расчетного значения 26.3% для $RbCoF_3$). Повышенная термическая стабильность комплекса $Rb[Co(hfac)_3]$ в конденсированной фазе, вероятно, обусловлена большим количеством внутрицепочечных контактов. Вероятнее всего, комплекс **1** в газовой фазе находится в виде изолированного фрагмента $Rb[Co(hfac)_3]$. Так, для родственных

Таблица 3. Краткие результаты анализа данных термогравиметрии для $Rb(hfac)$, $[Co(H_2O)_2(hfac)_2]$, $Rb[Co(hfac)_3]$ и $[Rb(18C_6)][Co(hfac)_3]$

Комплекс	$t_{\text{потери воды}}, ^\circ\text{C}$	Потеря H_2O эксп. (расч.), %	$t_{\text{нач. потери массы}}, ^\circ\text{C}$	Остаток массы эксп. (расч.), %
$Rb(hfac)$	50–130	3.0 (3.0–0.5 H_2O)	180	44.3 (34.6, RbF)
$[Co(H_2O)_2(hfac)_2]$	–	–	80	0.0 (19.4, CoF_2)
$Rb[Co(hfac)_3]$ (1)	–	–	240	6.1 (26.3, $RbCoF_3$)
$[Rb(18C_6)][Co(hfac)_3]$ (2)	–	–	200	20.8 (19.6 $RbCoF_3$)

цепочечных комплексов $K[Ln(hfac)_4]$ ($Ln = La, Gd, Lu$) показано, что непрерывные цепи расщепляются на соответствующие ионные пары, в которых катион и анион связывают по три контакта $K...O$ и $K...F$ [39]. В комплексе **2** наличие краун-эфира в координационной сфере рубидия может препятствовать таким контактам, т.е. понизить стабильность ионной пары.

Отметим, что вакуумный сублимационный тест для комплексов в одинаковых условиях ($t = 180^\circ C$, $P = 10^{-2}$ Торр) показал, что **1** переходит в газовую фазу количественно, а в случае **2** конденсируется 47% исходной навески. Согласно данным РФА и ИК-спектроскопии, продукт сублимации в обоих случаях представляет собой $Rb[Co(hfac)_3]$ (рис. S2, S3). Таким образом, происходит отщепление нейтрального лиганда в **2** (по расчетным данным, потери $^{18}C_6$ составляют 25.6%) и частичная сублимация **1**. Для определения последовательности этих превращений требуются исследования газовой фазы комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы комплексы $Rb[Co(hfac)_3]$ и впервые $[Rb(18C_6)][Co(hfac)_3]$, изучены их кристаллические структуры и термические свойства. Оба комплекса имеют цепочечное полимерное строение.

Показано, что для $M^I[Co(hfac)_3]$, где $M^I = K$ и Rb , строение комплексного аниона сохраняется, структурная организация цепочек в целом подобна за счет контактов катионов с атомами O (6 шт.) и F (2–6 шт.). Расстояния M^I-O_{hfac} и M^I-F закономерно увеличиваются с ростом ионного радиуса, тогда как число контактов не соответствует этой тенденции. Добавление полидентатного лиганда $^{18}C_6$ приводит к заполнению координационного окружения Rb^+ , поэтому катионный и анионный фрагменты в комплексе $[Rb(18C_6)][Co(hfac)_3]$ связаны только за счет контактов $Rb-F$ (2 шт.). Изменения в строении влияют на растворимость. Так, комплекс с $^{18}C_6$, в отличие от $M^I[Co(hfac)_3]$, растворяется в некоординирующих растворителях (хлороформ, дихлорметан).

С помощью ТГА показано, что термическая стабильность комплексов увеличивается в ряду $Rb(hfac) < [Rb(18C_6)][Co(hfac)_3] < Rb[Co(hfac)_3]$. Комплекс $Rb[Co(hfac)_3]$, в отличие от остальных, переходит в газовую фазу с частичным разложением уже при атмосферном давлении, что делает его перспективным для тестирования в процессах MOCVD-осаждения соответствующих фторопировских. Комплекс $[Rb(18C_6)][Co(hfac)_3]$ может быть использован для твердофазного синтеза $RbCoF_3$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны Химическому исследовательскому ЦКП СО РАН (НИОХ СО РАН) за выполнение элементного анализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проектов № 121031700314-5 и 121031700313-8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X25010073>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steblevskaya N.I., Ziatdinov A.M., Belobeletskaya M.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 1737. <https://doi.org/10.1134/S0036023623602210>
2. Lin K., Xing J., Quan L.N. et al. // Nature. 2018. V. 562. P. 245. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0575-3>
3. Wehrenfennig C., Eperon G.E., Johnston M.B. et al. // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 10. P. 1584. <https://doi.org/10.1002/adma.201305172>
4. Zeng J., Li X., Wu Y. et al. // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. P. 1804394. <https://doi.org/10.1002/adfm.201804394>
5. Xu Y., Cao M., Huang S. // Nano Res. 2021. V. 14. P. 3773. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3362-7>
6. Temerov F., Baghdadi Y., Rattner E. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2022. V. 5. № 12. P. 14605. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02680>
7. Wang H., Zhang X., Wu Q. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. № 1. P. 665. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08425-5>
8. Körbel S., Marques M.A.L., Botti S. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 15. P. 3157. <https://doi.org/10.1039/C5TC04172D>
9. Mubarak A.A. // Mod. Phys. Lett. B. 2017. V. 31. № 6. P. 1750033. <https://doi.org/10.1142/s0217984917500336>
10. Erum N., Iqbal M.A. // Acta Phys. Pol. A. 2020. V. 138. № 3. P. 509. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.138.509>
11. Hashmi R., Zafar M., Shakil M. et al. // Chin. Phys. B. 2016. V. 25. № 11. P. 117401. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/11/117401>
12. Shafer M.W. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 3. P. 1601. <https://doi.org/10.1063/1.1657792>
13. Dubrovin R.M., Siverin N.V., Syrnikov P.P. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. № 2. P. 024429. <https://doi.org/10.1103/physrevb.100.024429>

14. Parhi P., Kramer J., Manivannan V. // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. № 16. P. 5540.
<https://doi.org/10.1007/s10853-008-2833-5>
15. Munasinghe H.N., Suescun L., Dhanapala B.D. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 23. P. 17268.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02522>
16. Dhanapala B.D., Munasinghe H.N., Suescun L. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 21. P. 13311.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02075>
17. Troyanov S.I., Gorbenko O.Y., Bosak A.A. // *Polyhedron*. 1999. V. 18. № 26. P. 3505.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(99\)00288-0](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(99)00288-0)
18. Гуревич М.З., Сас Т.М., Мазепова Н.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 3. С. 735.
19. Гуревич М.З., Сас Т.М., Степин Б.Д. и др. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 6. С. 1748.
20. Makarenko A.M., Zaitsau D.H., Zherikova K.V. // *Coatings*. 2023. V. 13. № 3. P. 535.
<https://doi.org/10.3390/coatings13030535>
21. Kuznetsova O.V., Fursova E.Y., Letyagin G.A et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. № 7. P. 1202.
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2202-8>
22. Battiatto S., Rossi P., Paoli P. et al. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 24. P. 15035.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02267>
23. Peddagopu N., Sanzaro S., Rossi P. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 2021. № 36. P. 3776.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100553>
24. Gulino A., Fiorito G., Fragalà I. // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. № 4. P. 861.
<https://doi.org/10.1039/b211861k>
25. Kochelakov D.V., Vikulova E.S., Kuratieva N.V. et al. // *J. Struct. Chem.* 2023. V. 64. P. 82.
<https://doi.org/10.1134/S0022476623010055>
26. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and organic compounds. USA, New York: John Wiley & Sons Inc., 1997.
27. Mikhailovskaya T.F., Makarov A.G., Selikhova N.Y. et al. // *J. Fluorine Chem.* 2016. V. 183. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.01.009>
28. Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Nikulicheva O.N. et al. // *Chem. Sust. Develop.* 2022. V. 30. P. 640.
<https://doi.org/10.15372/CSD2022427>
29. APEX3 (v.2019.1-0), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2019.
30. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
31. Casanova D., Llunell M., Alemany P. et al. // *Chem.-Eur. J.* 2005. V. 11. № 5. P. 1479.
<https://doi.org/10.1002/chem.200400799>
32. Fursova E.Y., Kuznetsova O.V., Ovcharenko V.I. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2008. V. 57. № 6. P. 1198.
<https://doi.org/10.1007/s11172-008-0151-3>
33. Palii A.V., Korchagin D.V., Yureva E.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 19. P. 9493.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01473>
34. Klotzsche M., Barreca D., Bigiani L. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 10374.
<https://doi.org/10.1039/D1DT01650D>
35. Rietveld H.M. // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. V. 2. P. 65.
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
36. Pedersen C.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89. № 26. P. 7017.
<https://doi.org/10.1021/ja01002a035>
37. Норов Ш.К. Комплексообразующие и мембранные активные свойства краун-эфиров. Ташкент: Фан, 1991. 60 с. ISBN 5-648-01316-7
38. Peddagopu N., Pellegrino A.L., Bonaccorso C. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27. № 19. P. 6282.
<https://doi.org/10.3390/molecules27196282>
39. Girichev G.V., Giricheva N.I., Khochenkov A.E. et al. // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. № 3. P. 1103.
<https://doi.org/10.1002/chem.202004010>

VOLATILE β -DIKETONATE COMPLEXES OF Rb-Co: EFFECT OF INCORPORATION A NEUTRAL LIGAND 18-CROWN-6 ETHER

D. V. Kochelakov^{a,*}, P. S. Stabnikov^a, E. S. Vikulova^a

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

*e-mail: pi-3@outlook.com

Heterometallic β -diketonate complexes $M^I[M(L)_n]$ containing alkali metal cations M^I are of great interest from the point of view of their use in the preparation of halide perovskites. However, such compounds are poorly studied for $M^I = \text{Rb}$ and there is no information on their crystal structure. In this work, two types of such complexes are presented: $\text{Rb}[\text{Co}(\text{hfac})_3]$ **1** and novel $[\text{Rb}(18\text{C}6)][\text{Co}(\text{hfac})_3]$ **2** ($\text{hfac} = \text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3^-$, hexafluoroacetylacetone ion, $18\text{C}6 = 18$ -crown-6 ester). The compounds were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, single-crystal and powder XRD, and TGA. Both complexes have a chain polymeric structure, whereas the inclusion of the neutral $18\text{C}6$ -ligand effectively reduces the number of contacts between the cation and the complex anion $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$. Both heterometallic complexes are more thermally stable than $\text{Rb}(\text{hfac})$, with **1** partially transitioning into the gas phase at atmospheric pressure.

Keywords: heterometallic complexes, rubidium, cobalt, hexafluoroacetylacetone, X-ray diffraction analysis, thermal properties, fluoroperovskites

ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ БОРОФЕН, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЙ СМЕШАННЫМ ДОПИРОВАНИЕМ: СТРУКТУРА, УСТОЙЧИВОСТЬ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2025 г. Д. В. Стегленко^a, *, Т. Н. Грибанова^a, Р. М. Миняев^a

^aЮжный федеральный университет, Институт физической и органической химии,
пр-т Ставки, 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: dvsteglenko@sedu.ru

Поступила в редакцию 08.07.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 11.09.2024 г.

С помощью DFT-расчетов показана возможность стабилизации гексагональной сотовой формы борофена посредством смешанного допирования в системе $B_6Ga_2Mg_4$, где плоский лист борофена размешен между двумя слоями, сформированными атомами магния и галлия. $B_6Ga_2Mg_4$ представляет собой относительно мягкий материал с металлической проводимостью. Оценка термодинамической устойчивости этого соединения показала, что плавление будет происходить при температуре выше 1200 К.

Ключевые слова: двумерные материалы, DFT-расчеты, зонная структура, механические свойства, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0044457X25010082, EDN: CVNOSN

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время двумерные (**2D**) материалы привлекают большое внимание в связи с их необычными физическими и химическими свойствами [1, 2]. Благодаря пониженной размерности и возможности дополнительной функционализации они приобретают такие улучшенные свойства, как снижение склонности к коагуляции, химическую устойчивость, технологичность [3], и могут найти применение в качестве электронных или оптоэлектронных устройств [4–7], в спинтронике [8, 9], а также в элементах солнечных батарей, катализаторах, аккумуляторах электрической энергии и сенсорных устройствах [3, 10, 11]. Особый интерес вызывают построенные из атомов бора двумерные системы, имеющие сотовую структуру [12–15], поскольку предполагается, что именно борная гексагональная подрешетка ответственна за сверхпроводимость в MgB_2 [16–18]. Однако из-за отсутствия электронов на p_z -орбиталах двумерный лист бора с сотовой структурой демонстрирует решеточную нестабильность, поэтому вопрос стабилизации гексагональной борной структуры имеет первостепенное значение.

Эффективным способом стабилизации нестандартных борных форм, таких как фуллерены, протяженные борные цепочки и др., является допирование, которое может осуществляться

с использованием атомов как металлов, так и неметаллов [19–23]. Стабилизировать двумерную борную решетку с сотовой структурой можно посредством донорования электронной плотности на p_z -орбиталях путем ее допирования атомами щелочных и щелочноземельных металлов [24] или самодопирования [25]. Как показали исследования, полиморфные модификации двумерных борных листов, возникающие в случае самодопирования, могут обладать сверхпроводящими свойствами с температурой $T_c \sim 10\text{--}20\text{ K}$ [26]. Модификации донорной системы позволяют регулировать свойства и устойчивость борофеновых производных, а исследование способов стабилизации двумерных борных листов с гексагональной решеткой открывает новые возможности для получения материалов с технологически полезными свойствами. Ранее [27] нами был предложен способ стабилизации гексагональной борной решетки путем двухстороннего допирования, где в качестве донора электронов рассматривался натрий. В настоящей работе представлено теоретическое исследование трехслойной системы $B_6Ga_2Mg_4$ (рис. 1), в которой стабилизация плоского борофенового листа обеспечивается двухсторонним допированием в результате его расположения между двумя слоями смешанного состава, сформированными атомами Ga и Mg.

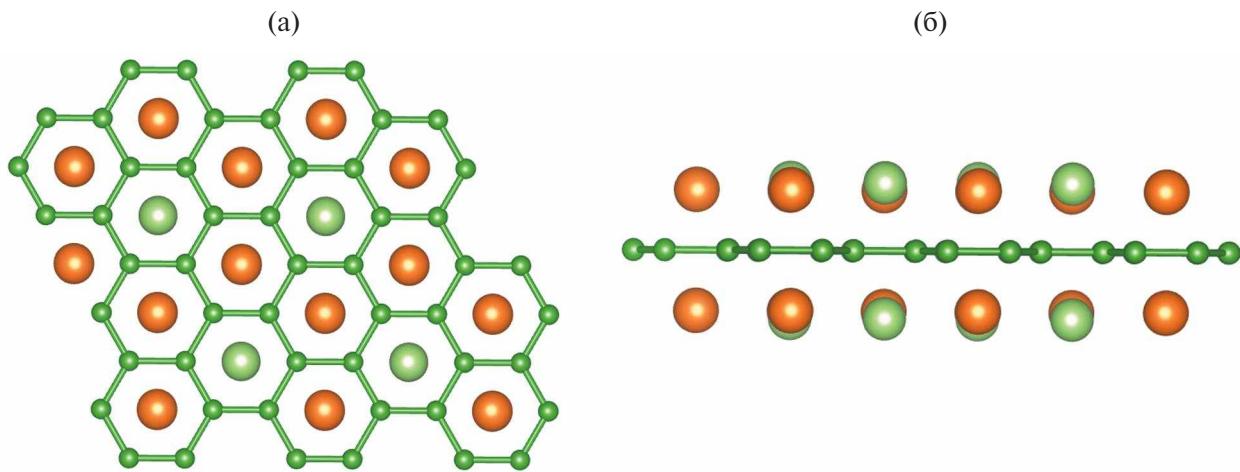


Рис. 1. Строение двумерной системы $B_6Ga_2Mg_4$. Атомы бора, формирующие сотовую структуру, изображены зеленым цветом, атомы магния и галлия, находящиеся в апикальном положении, – оранжевым и светло-зеленым цветом соответственно: а – вид сверху, б – вид сбоку.

Таблица 1. Рассчитанные параметры решетки Браве, координаты атомов и позиции Вайкоффа для $B_6Ga_2Mg_4$

Вектора трансляции, Å					
$\bar{a} = 5.2839$		$\bar{c} = 13.3784$			
атом	позиции Вайкоффа	координаты атомов			z
		x	y	z	
Ga	$2e$	0.00000	0.00000	0.64319	
Mg	$4h$	0.33333	0.66666	0.62737	
B	$6k$	0.33201	0.00000	0.50000	

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Расчеты в приближении двумерного бесконечного кристалла были выполнены с помощью программного пакета VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [28–31] с использованием функционала PBE [32] и псевдопотенциалов PAW (версия GW) [33, 34]. Во всех расчетах энергия плоских волн составляла 550 эВ, порог минимизации волновой функции был установлен на уровне 1×10^{-8} эВ, а остаточные градиенты на атомах были меньше 1×10^{-4} эВ/Å. Дискретизацию зоны Бриллюэна проводили по методу Монкхорста–Пэка [35] с автоматически генерируемой сеткой плотностью $15 \times 15 \times 1$. Фононный спектр рассчитывали с помощью программы Phonopy [36] для суперъячейки размером $6 \times 6 \times 1$. При расчетах зонной структуры дискретизация зоны Бриллюэна была увеличена до $31 \times 31 \times 1$. Для снижения влияния соседних слоев друг на друга было установлено межслоевое расстояние > 13 Å. Для оценки термической стабильности $B_6Ga_2Mg_4$ были выполнены расчеты методом молекулярной динамики (МД) в приближении канонического (NVT) ансамбля при температурах 1000, 1200 и 1300 К. Для этого

использовали суперъячейку размером $4 \times 4 \times 1$, а дискретизация зоны Бриллюэна устанавливалась как $1 \times 1 \times 1$. Во всех расчетах методом МД энергия плоских волн составляла 550 эВ. Температурный контроль осуществляли по схеме терmostата Nosé [37]. Для визуализации исследуемых систем использовали программу Vesta [38]. Пространственную группу симметрии определяли с помощью программного пакета ISOTROPY (FINDSYM) [39].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывают результаты расчетов, оптимизированная кристаллическая структура имеет гексагональную сингонию и относится к пр. гр. $P\bar{6}/mm$ (191). В табл. 1 приведены длины соответствующих векторов решетки Браве, координаты атомов в элементарной ячейке и позиции Вайкоффа для атомов галлия, магния и бора. На рис. 2 показано пространственное строение $B_6Ga_2Mg_4$.

Базис решетки Браве составляют шесть атомов бора, два атома галлия и четыре атома магния со стехиометрическим соотношением 1 : 2 : 3 (Ga : Mg : B). Атомы бора формируют идеально

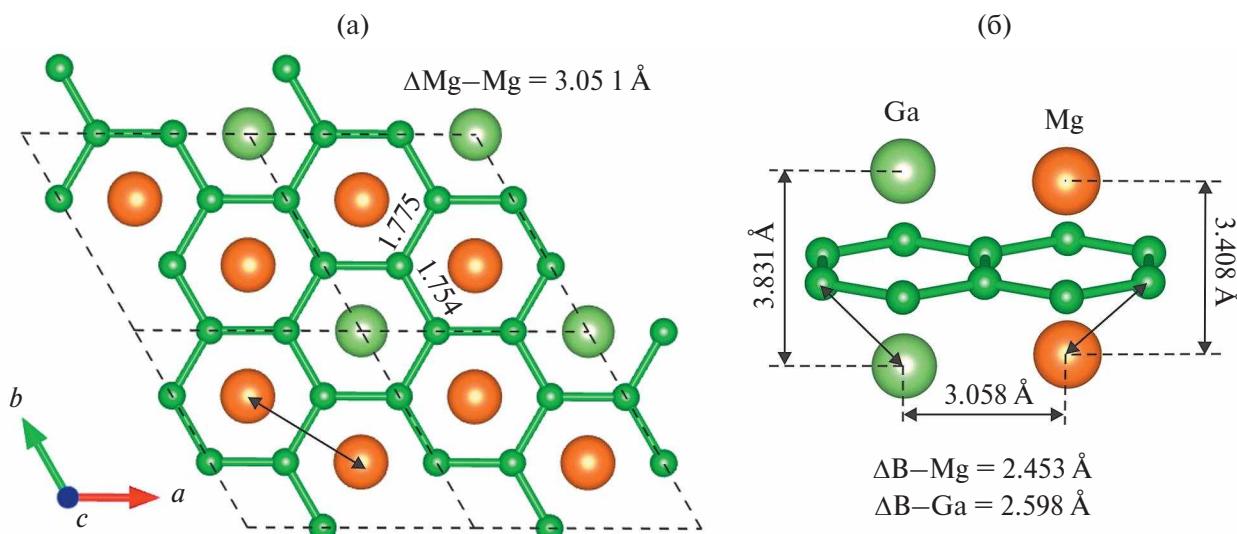


Рис. 2. Вид сверху и строение элементарной ячейки двумерной системы $B_6Ga_2Mg_4$ (а), вид сбоку фрагмента поверхности (б).

плоскую гексагональную решетку, находящуюся между двумя гетероатомными слоями, в которых атомы галлия и магния расположены апикально с двух сторон относительно центров борных шестиугольников. Рассчитанные расстояния $B\text{--Ga}$ и $B\text{--Mg}$ составляют 2.598 и 2.453 Å. Борная решетка имеет два типа связей: длина связи между атомами бора, формирующими цикл, над которым расположен атом галлия, составляет 1.754 Å, а длины связей $B\text{--B}$, соединяющих борные циклы с апикальными атомами галлия, равны 1.775 Å (рис. 2). Такие экзоциклические связи $B\text{--B}$ незначительно (0.025 Å) превышают сумму ковалентных радиусов атомов бора, а эндоциклические – фактически равны длине одинарной связи $B\text{--B}$ (1.75 Å [40]). В то же время расстояния $B\text{--Ga}$ и $B\text{--Mg}$ превышают соответственно сумму ковалентных радиусов $B\text{--Ga}$ на 0.468 Å ($d_{cov} = 2.130$ Å) $B\text{--Mg}$ на 0.213 Å ($d_{cov} = 2.224$ Å). При этом расстояния между соседними атомами магния равны 3.051 Å, что превышает сумму ковалентных радиусов ($d_{cov} = 2.720$ Å) на 0.331 Å. Расстояние $Ga\text{--Mg}$ практически равно расстоянию $Mg\text{--Mg}$ и составляет величину 3.058 Å, которая превышает сумму ковалентных радиусов ($d_{cov} = 2.61$ Å) на 0.448 Å.

Для оценки динамической устойчивости двумерной борографеновой системы нами был рассчитан фононный спектр (рис. 3). Результаты расчетов показывают, что в фононном спектре отсутствуют дисперсионные кривые, лежащие в мнимой области, т.е. рассматриваемая структура является динамически устойчивой. На фононном спектре можно отметить отсутствие энергетической щели между акустическими и оптическими ветвями.

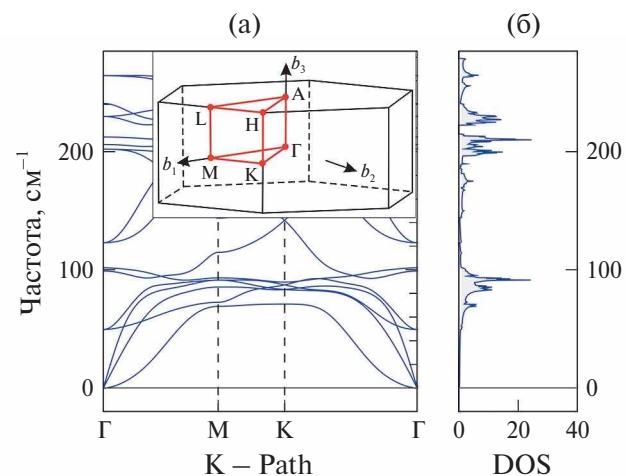


Рис. 3. Рассчитанные дисперсионные кривые фононного спектра вдоль пути $\Gamma\text{--M--K--}\Gamma$ (а) и плотность фононных состояний (б) для $B_6Ga_2Mg_4$.

Расчеты электронной зонной структуры $B_6Ga_2Mg_4$ вдоль высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна показывают, что такое соединение должно обладать металлическими свойствами (рис. 4). Так, здесь отсутствует запрещенная зона, а зона проводимости и валентная зона пересекают уровень Ферми ($E = 0$). Таким образом, аналогично двумерному натрий-допированному борофену [27] $B_6Ga_2Mg_4$ также будет металлом. На рис. 5–7 представлены частичные плотности электронных состояний, сформированные атомами бора, галлия и магния.

Как видно из рис. 5, в $B_6Ga_2Mg_4$ зона, расположенная ниже уровня Ферми, сформирована главным образом p -орбиталью атомов бора. В меньшей степени здесь представлены p -орбитали

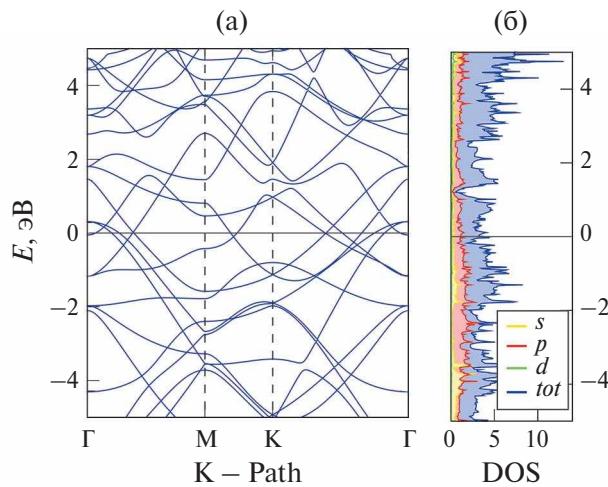


Рис. 4. Электронная зонная структура $B_6Ga_2Mg_4$ вдоль пути Γ –М–К– Γ (а) и плотность электронных состояний (б).

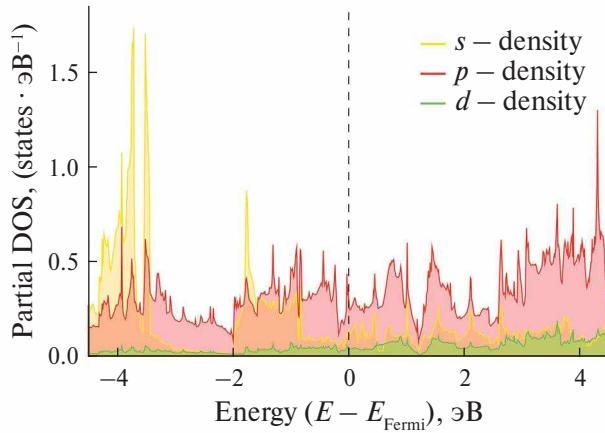


Рис. 6. Частичная плотность электронных состояний, образованных атомами галлия. Вертикальной пунктирной линией отмечен уровень Ферми.

атомов галлия (рис. 6). В то же время основной вклад от атомов магния в формирование зоны, лежащей выше уровня Ферми, приходится на s -орбитали, а вклад p -орбиталей совсем незначителен (рис. 7).

Зона проводимости сформирована в основном p -орбиталью атомов бора и галлия, и вклады p -орбиталей этих атомов сопоставимы (рис. 5 и 6). В меньшей степени в формировании зоны проводимости участвуют s - и p -орбитали атомов магния.

С помощью DFT-расчетов нами был определен критерий механической устойчивости двумерного $B_6Ga_2Mg_4$, а также модуль Юнга и коэффициент Пуассона, которые характеризуют меру жесткости и поперечной деформации при сжатии или растяжении твердого

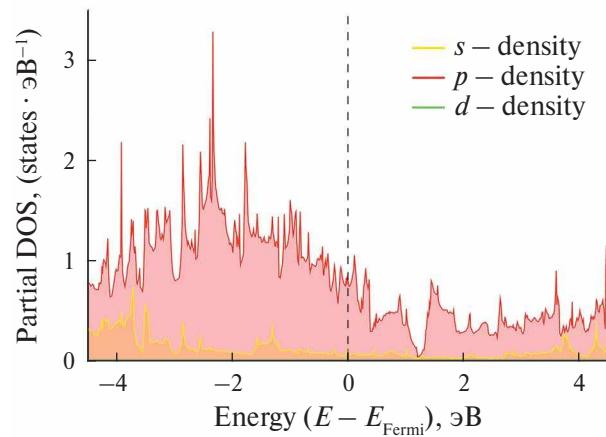


Рис. 5. Частичная плотность электронных состояний, образованная атомами бора. Вертикальной пунктирной линией отмечен уровень Ферми.

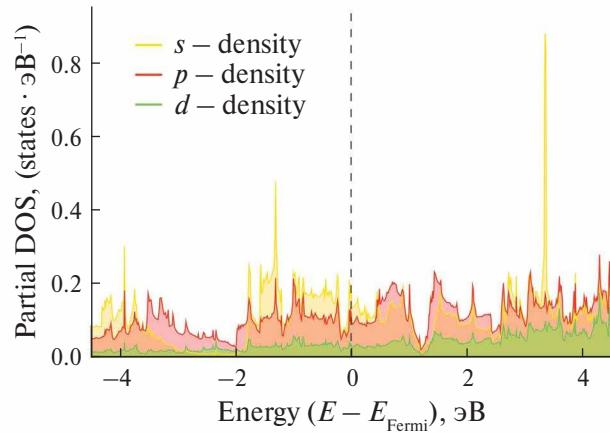


Рис. 7. Частичная плотность электронных состояний, образованных атомами магния. Вертикальной пунктирной линией отмечен уровень Ферми.

тела. В случае гексагональных систем необходимый и достаточный критерий механической устойчивости определяется следующим образом [41]: $c_{11} > |c_{12}|$, $2c_{13}^2 < c_{33}(c_{11} + c_{12})$, $c_{44} > 0$. В двумерном случае приведенные выше неравенства для компонент тензора упругости принимают вид: $c_{11} > |c_{12}|$, $c_{66} > 0$. Рассчитанные значения упругих постоянных представлены в табл. 2. Для поперечно-изотропного материала модуль Юнга можно рассчитать по формуле: $Y_x = (c_{11} - c_{12}) \cdot ((c_{22} + c_{21}) \cdot c_{33} - 2c_{13}^2) / c_{22} \cdot c_{33} - c_{13}^2$ [42]. В случае двумерного поперечно-изотропного материала получаем: $Y_{2D} = c_{11}^2 - c_{12}^2 / c_{11}$. Аналогичным образом коэффициент Пуассона определяется как $\nu = c_{12} / c_{11}$ [43, 44].

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что рассчитанный модуль Юнга (Y_{2D}) для $B_6Ga_2Mg_4$

Таблица 2. Рассчитанные значения констант эластичности (c_{ij} , Н/м), модуль Юнга (Y_{2D} , в Н/м) и коэффициент Пуассона ν

Соединение	c_{11}	c_{12}	c_{66}	Y_{2D}	ν
Графен	358.0 ^[45]	55.0 ^[45]	152.0 ^[45]	340.0 ± 50 ^[46, 47]	
2D- <i>hex</i> -BN	293.2 ^[48]	66.1 ^[48]	113.6 ^[48]	289 ± 24 ^[49]	0.218 ^[48]
2D-MoS ₂	140.0 ^[50]	40.0 ^[50]	50.0 ^[50]	130 ^[50, 51]	0.290 ^[50]
2D-B ₄ P ₂	142.5 ^[52]	2.5 ^[52]	13.6 ^[52]	142.5 ^[52]	0.017 ^[52]
2D-B ₆ Ga ₂ Mg ₄	145.8	30.2	57.79	139.6	0.206
2D-B ₄ As ₂	130.4 ^[53]	1.9 ^[53]	13.2 ^[53]	130.4 ^[53]	0.015 ^[53]
2D-B ₂ Na ₂	107.1 ^[27]	8.36 ^[27]	49.35 ^[27]	106.4 ^[27]	0.078 ^[27]
Силицен	71.3 ^[54]	23.2 ^[54]	24.1 ^[54]	62 ^[55]	0.325 ^[54]

Таблица 3. Рассчитанные значения энергии (в эВ) атомов бора, галлия, магния и двумерного B₆Ga₂Mg₄. Энергия образования E_J в пересчете на формульную единицу (эВ), E_{J2} в пересчете на атом (эВ/атом)

Соединение	B	Ga	Mg	B ₆ Ga ₂ Mg ₄	E_J , эВ	E_{J2} , эВ/атом
Энергия, эВ	-0.337	-0.277	-0.001	-50.148	-47.57	-3.96

составляет 139.6 Н/м, что значительно ниже, чем для графена (340 ± 50 Н/м) [46, 47] и двумерного нитрида бора *hex*-BN (289 ± 24 Н/м) [49], однако сопоставимо с двумерным MoS₂ (180 ± 60 , 130 Н/м) [50, 51] и незначительно выше, чем у допированного натрием борофена B₂Na₂ [27] или монослоя силицина (62 Н/м) [52, 55]. По своим механическим свойствам B₆Ga₂Mg₄ схож с двумерными B₄P₂ и B₄As₂, для которых $Y_{2D} = 42.5$ и 130.4 Н/м соответственно [53]. Таким образом, теоретически предсказанный B₆Ga₂Mg₄ – относительно мягкий материал. Низкое значение коэффициента Пуассона указывает на то, что при одноосном растяжении или сжатии поперечная деформация монослоя B₆Ga₂Mg₄ будет сопоставимой с двумерным hex-BN.

В табл. 3 приведены рассчитанные значения энергии атомов бора, галлия, магния и двумерного B₆Ga₂Mg₄. Для изолированных атомов спин-поляризованные DFT-расчеты проводили методом нарушенной симметрии.

Энергию образования рассчитывали по формуле:

$$E_f = \frac{E_{B_6Ga_2Mg_4} - (6E_B + 2E_Ga + 4E_Mg)}{n},$$

где $n = 1$ в случае E_J и $n = 12$ в случае E_{J2} .

Как следует из табл. 3, предсказанный двумерный B₆Ga₂Mg₄ должен представлять собой относительно стабильное соединение, термодинамическая стабильность которого выше, чем двумерного борофена, допированного натрием (3.54 эВ/атом) [27].

Для оценки термической стабильности было выполнено квантово-химическое моделирова-

ние процесса плавления листа B₆Ga₂Mg₄ методом МД. Во всех расчетах методом МД шаг интегрирования составлял 3 фс, а полная траектория в фазовом пространстве – 10.5 пс (3500 шагов). Для моделирования процесса плавления использовали суперъячейку размером $4 \times 4 \times 1$, содержащую 192 атома. Серия расчетов, проведенных при различных температурах, показала, что лист B₆Ga₂Mg₄ сохраняет свою стабильность при 1200 К (рис. 8).

Для отслеживания процесса плавления была использована парная корреляционная функция, отражающая степень дальнего порядка в веществе [56]. При фазовом переходе твердое тело–жидкость пики, отвечающие наличию дальнего порядка, исчезают, что указывает на плавление [57], происходящее в двумерном листе B₆Ga₂Mg₄ при 1300 К (рис. 8). Уширение и уменьшение пиков обусловлено ростом амплитуды тепловых колебаний, которые искажают структуру (рис. 8в), однако плавление не происходит (по крайней мере, при 1200 К).

Из графика парной корреляционной функции (рис. 8а) можно сделать вывод, что начало плавления наступает при температуре ~ 1300 К. На это указывают уширение и уменьшение пиков, что говорит о резком уменьшении дальнего порядка в твердом теле. Это также заметно и по значительному искажению структуры двумерного B₆Ga₂Mg₄ (рис. 8г). При этом МД-моделирование при температурах 1000 и 1200 К в течение 10.5 пс показало, что несмотря на значительные искажения общая структура двумерного листа B₆Ga₂Mg₄ сохраняется (рис. 8б, 8в). Отсюда можно сделать вывод, что термическая устойчивость B₆Ga₂Mg₄ должна сохраняться до температуры

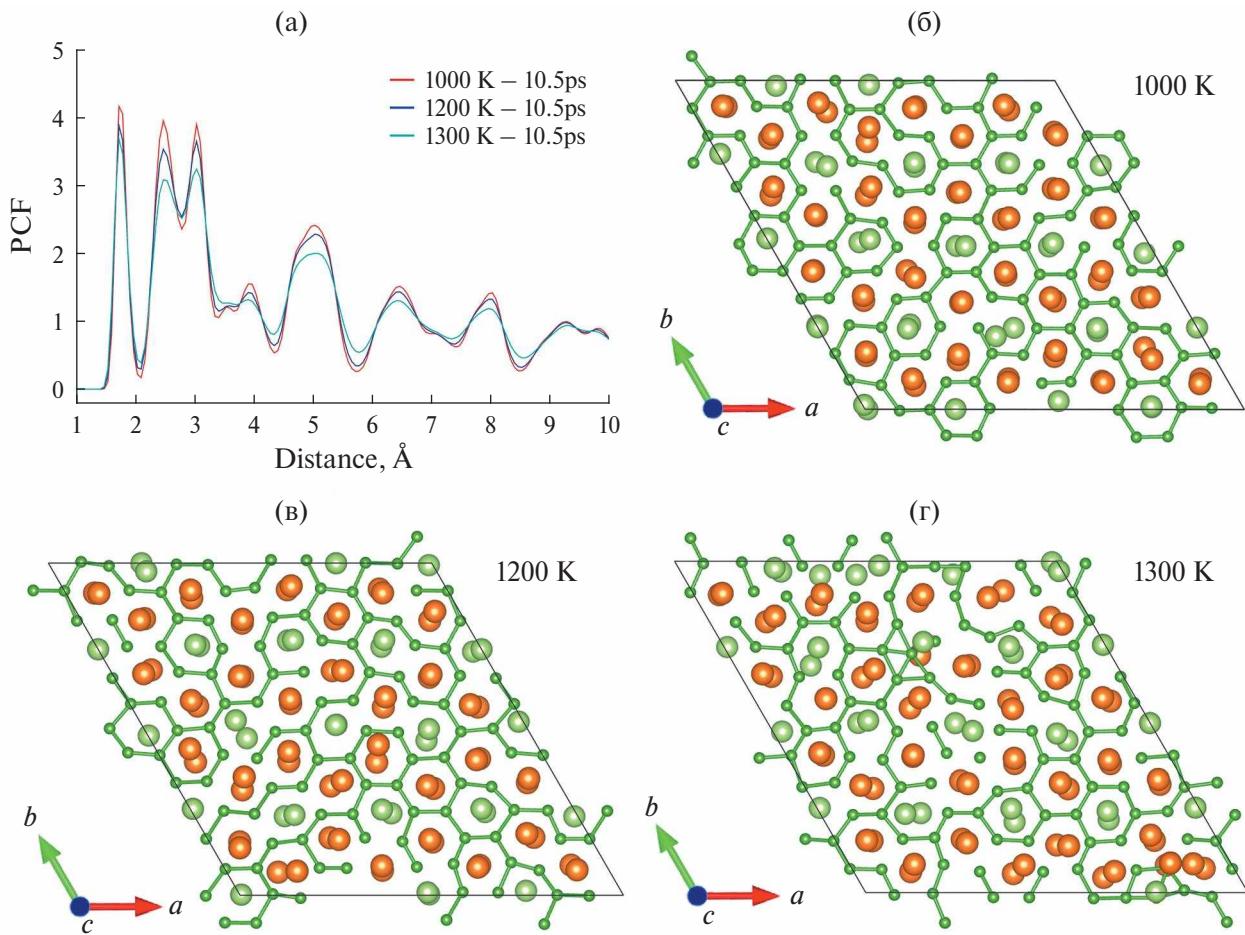


Рис. 8. Парная корреляционная функция (PCF), рассчитанная для двумерного $B_6Ga_2Mg_4$ при различных температурах (а); фрагмент поверхности размером $4 \times 4 \times 1$ при 1000 (б), 1200 (в) и 1300 К (г).

~1200 К. Таким образом, $B_6Ga_2Mg_4$ является термически более устойчивым по сравнению с ранее изученным Na-допированным борофеном [27], который стабилен при температурах <200 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью квантово-химического моделирования методом DFT было изучено пространственное и электронное строение, проведена оценка динамической и термической стабильности, критерия механической устойчивости, рассчитаны модуль Юнга и коэффициент Пуассона для двумерного борного листа с сотовой структурой, допированного атомами магния и галлия. Полученные результаты показывают, что система $B_6Ga_2Mg_4$ является устойчивой, обладает металлическими свойствами и высокой термической стабильностью. Результаты анализа механических свойств показывают, что такое соединение должно быть относительно мягким

и походить на двумерный MoS₂. Таким образом, смешанное додирование является эффективным способом стабилизации гексагональной структуры борофена, позволяющим направленно регулировать его устойчивость и свойства.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках ПЧ ГЗ “Теоретический дизайн, синтез и исследование новых полифункциональных органических, металлокомплексных, двух и трехмерных элементоорганических и неорганических структур и материалов для молекулярной электроники, спинtronики и медицинских целей” (FENW-2023-0017).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>

2. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R. et al. // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. № 1. P. 109.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
3. Yang X., Xu M., Qiu W. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 22. P. 8096.
<https://doi.org/10.1039/c1jm10697j>
4. Wang Q.H., Kalantar-Zadeh K., Kis A. et al. // Nat. Nanotechnol. 2012. V. 7. № 11. P. 699.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>
5. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J. et al. // Nat. Nanotechnol. 2011. V. 6. № 3. P. 147.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>
6. Chen Y.L., Analytis J.G., Chu J.-H. et al. // Science. 2009. V. 325. № 5937. P. 178.
<https://doi.org/10.1126/science.1173034>
7. Jariwala D., Sangwan V.K., Lauhon L.J. et al. // ACS Nano. 2014. V. 8. № 2. P. 1102.
<https://doi.org/10.1021/nn500064s>
8. Miao N., Xu B., Bristowe N.C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 32. P. 11125.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b05133>
9. Kumar H., Frey N.C., Dong L. et al. // ACS Nano. 2017. V. 11. № 8. P. 7648.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02578>
10. Tan C., Cao X., Wu X.-J. et al. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 9. P. 6225.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00558>
11. Xu M., Liang T., Shi M. et al. // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 5. P. 3766.
<https://doi.org/10.1021/cr300263a>
12. Gribanova T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I. et al. // Struct. Chem. 2020. V. 31. № 6. P. 2105.
<https://doi.org/10.1007/s11224-020-01606-9>
13. Kaneti Y.V., Benu D.P., Xu X. et al. // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 1. P. 1000.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00233>
14. Yadav S., Sadique M.A., Kaushik A. et al. // J. Mater. Chem. B. 2022. V. 10. № 8. P. 1146.
<https://doi.org/10.1039/d1tb02277f>
15. Wang Z.-Q., Lü T.-Y., Wang H.-Q. et al. // Front. Phys. 2019. V. 14. № 3. P. 33403.
<https://doi.org/10.1007/s11467-019-0884-5>
16. An J.M., Pickett W.E. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. № 19. P. 4366.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.4366>
17. Kortus J., Mazin I.I., Belashchenko K.D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. № 20. P. 4656.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.4656>
18. Choi H.J., Roundy D., Sun H. et al. // Nature. 2002. V. 418. № 6899. P. 758.
<https://doi.org/10.1038/nature00898>
19. Gribanova T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I. // Chem. Phys. 2019. V. 522. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.02.008>
20. Gribanova T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I. // Struct. Chem. 2018. V. 29. № 1. P. 327.
<https://doi.org/10.1007/s11224-017-1031-y>
21. Gribanova T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I. // Struct. Chem. 2017. V. 28. № 2. P. 357.
<https://doi.org/10.1007/s11224-016-0886-7>
22. Gribanova T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I. // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. № 6. P. 485.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.11.008>
23. Steglenko D.V., Gribanova T.N., Minyaev R.M. // J. Phys. Chem. C. 2023. V. 127. № 31. P. 15533.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02427>
24. John D., Nharangatt B., Chatanathod R. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 37. P. 11493.
<https://doi.org/10.1039/c9tc03628h>
25. Tang H., Ismail-Beigi S. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 13. P. 134113.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.134113>
26. Penev E.S., Kutana A., Yakobson B.I. // Nano Lett. 2016. V. 16. № 4. P. 2522.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00070>
27. Steglenko D.V., Gribanova T.N., Minyaev R.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 60.
<https://doi.org/10.1134/s0036023622601477>
28. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 1. P. 558.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
29. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 20. P. 14251.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
30. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
31. Kresse G., Furthmüller J. // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 15.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
32. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
33. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 24. P. 17953.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
34. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 3. P. 1758.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
35. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. № 12. P. 5188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
36. Togo A., Tanaka I. // Scripta Mater. 2015. V. 108. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>
37. Nosé S. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 1. P. 511.
<https://doi.org/10.1063/1.447334>
38. Koichi M., Fujio I. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1272.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
39. Stokes H.T., Hatch D.M. // J. Appl. Crystallogr. 2005. V. 38. № 1. P. 237.
<https://doi.org/10.1107/S0021889804031528>
40. Emsley J. The elements. Oxford, 1991.
41. Mouhat F., Couder F.-X. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. № 22. P. 224104.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104>

42. Lubarda V.A., Chen M.C. // *J. Mech. Mater. Struct.* 2008. V. 3. № 1. P. 153.
<https://doi.org/10.2140/jomms.2008.3.153>
43. Wei X., Fragneaud B., Marianetti C.A. et al. // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. № 20. P. 205407.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.205407>
44. Cadelano E., Palla P.L., Giordano S. et al. // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. № 23. P. 235414.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.235414>
45. Klintenberg M., Lebègue S., Ortiz C. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. V. 21. № 33. P. 335502.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/33/335502>
46. Lee C., Wei X., Kysar J.W. et al. // *Science.* 2008. V. 321. № 5887. P. 385.
<https://doi.org/10.1126/science.1157996>
47. Kudin K.N., Scuseria G.E., Yakobson B.I. // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64. № 23. P. 235406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.235406>
48. Peng Q., Ji W., De S. // *Comput. Mater. Sci.* 2012. V. 56. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.12.029>
49. Falin A., Cai Q., Santos E.J.G. et al. // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. № 1. P. 15815.
<https://doi.org/10.1038/ncomms15815>
50. Cooper R.C., Lee C., Marianetti C.A. et al. // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87. № 3. P. 035423.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.035423>
51. Bertolazz S., Brivio J., Kis A. // *ACS Nano.* 2011. V. 5. № 12. P. 9703.
<https://doi.org/10.1021/nn203879f>
52. Steglenko D.V., Tkachenko N.V., Boldyrev A.I. et al. // *J. Comput. Chem.* 2020. V. 41. № 15. P. 1456.
<https://doi.org/10.1002/jcc.26189>
53. Fedik N., Steglenko D.V., Muñoz-Castro A. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. № 31. P. 17280.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02939>
54. Peng Q., Wen X., De S. // *RSC Adv.* 2013. V. 3. № 33. P. 13772.
<https://doi.org/10.1039/c3ra41347k>
55. Şahin H., Cahangirov S., Topsakal M. et al. // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. № 15. P. 155453.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155453>
56. Ding J., Xu M., Guan P.F. et al. // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. № 6. P. 064501.
<https://doi.org/10.1063/1.4864106>
57. Sun J., Liu P., Wang M. et al. // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 3408.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-60416-5>

HEXAGONAL BOROPHENE STABILIZED BY MIXED DOPING: STRUCTURE, STABILITY, ELECTRONIC AND MECHANICAL PROPERTIES

D. V. Steglenko^{a, *}, T. N. Gribanova^a, R. M. Minyaev^a

^a*Southern Federal University, Institute of Physical and Organic Chemistry, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

**e-mail: dvsteglenko@sfedu.ru*

Using DFT calculations, the possibility of stabilizing the hexagonal honeycomb shape of borophene by mixed doping in the $B_6Ga_2Mg_4$ system was showed, where a flat sheet of borophene is placed between two layers formed by magnesium and gallium atoms. $B_6Ga_2Mg_4$ is a relatively soft material with metallic conductivity. Evaluation of the thermodynamic stability of this compound shows that melting will occur at temperatures above 1200 K.

Keywords: two-dimensional materials, DFT calculations, band structure, mechanical properties, thermal stability

СТРОЕНИЕ ГИДРАТИРОВАННОЙ И СУЛЬФАТИРОВАННОЙ ОЛОВЯННОЙ КИСЛОТЫ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2025 г. Т. С. Зюбина^{a,*}, А. С. Зюбин^a, Р. В. Писарев^a,
А. В. Писарева^a, Ю. А. Добровольский^{a,b}

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

^bООО “Центр водородной энергетики” (ПАО АФК “Система”),
пр-т Академика Семенова, 3, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 17.08.2024 г.

После доработки 14.10.2024 г.

Принята к публикации 14.10.2024 г.

Различные комплексы H_2SnO_3 и их гидратированные и сульфатированные производные изучены квантово-химическим методом в рамках кластерного приближения с функционалом ω B97XD и базисами LanL2DZ(Sn) и 6-31G**(O,S,H), а также с учетом периодических граничных условий с функционалом PBE и базисом проектированных плоских волн PAW. Установлено, что среди гидратированных форм наименьшими по размеру кластерами с признаками кристалла SnO_2 (2–3-кратнокоординированные атомы кислорода и 5–6-кратно координированные атомы олова) являются кластеры $(H_2SnO_3)_6$ с диаметром описанной сферы $d \sim 10 \text{ \AA}$. Энергетически выгодно их объединение (в виде глобул ($d \sim 20 \text{ \AA}$), цепочек, пленок) за счет водородных связей друг с другом и молекулами воды. Возможно также их укрупнение за счет ковалентных связей $Sn-O-Sn$ и $Sn-OH-Sn$ с образованием разнообразных более крупных наночастиц, например $(H_2SnO_3)_{12}$. Интересно, что часть из них представляет собой полые структуры. Молекулы серной кислоты, адсорбированные на поверхности кластеров $(SnO_2)_n(H_2O)_m$, связаны с поверхностными атомами Sn анионами SO_4^{2-} , а отщепившиеся при этом протоны достраиваются каналы проводимости, формируя в них катионы H_3O^+ и $H_5O_2^+$ в дополнение к анионам OH^- и воде.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, функционал плотности, оловянная кислота, протонообменные мембранны

DOI: 10.31857/S0044457X25010097, EDN: CVIXRH

ВВЕДЕНИЕ

Гидратированный диоксид олова применяют в качестве селективного катализатора в реакциях окислительного дегидрирования органических веществ [1]. Гелеобразные гидратированные диоксиды элементов IV группы находят также применение в качестве адсорбентов при извлечении платиноидов, золота, ртути и меди из комплексообразующих сред [2]. В последнее время наиболее широко оксиды олова используются в протонообменных (протонпроводящих) мембрanaх (ПОМ) для химических источников тока: в литий-ионных аккумуляторах и низкотемпературных топливных элементах. Одним из вариантов улучшения свойств ПОМ является включение в их состав наноразмерных порошков SnO_2 с поверхностной функционализацией, в первую оче-

редь серной кислотой и водой. В работах [3–6] показано положительное влияние введения в мембранны протонпроводящих наполнителей, таких как гидратированный оксид олова (SnO_2/nH_2O) и его сульфатированные производные $((SnO_2)_n(H_2SO_4)_k(H_2O)_m$, в некоторых работах для краткости обозначенные как $SSnO_2$. Изменение морфологии поверхности и улучшенная гидратация отражаются на повышении протонной проводимости таких композитных мембранны и способности работать в топливных элементах в более жестких условиях. В связи с этим существенный интерес представляет изучение причин столь эффективной работы наноструктур состава $(SnO_2)_n(H_2SO_4)_k(H_2O)_m$.

Растворимый в кислотах и щелочах гидрат SnO_2/nH_2O (α -оловянная кислота) образуется в

виде осадка, например, при гидролизе SnCl_4 в присутствии NH_3 . Со временем или при нагреве он переходит в β -оловянную кислоту, растворимую только в расплавленных щелочах. Можно предположить, что понижение реакционной способности β -оловянной кислоты связано с процессами поликонденсации, уменьшением числа активных OH -групп и образованием прочных связей $\text{Sn}—\text{O}—\text{Sn}$.

Исследования с помощью эффекта Мессбауэра и дифракции рентгеновских лучей приводят к выводу о кластерной структуре оловянных кислот [7–9]. Оловянная кислота является высокодисперсной и состоит из частиц, характеризующихся средним рентгенографическим диаметром $d \sim 20 \text{ \AA}$. Однако анализ изменения фактора Дебая–Валлера с изменением температуры отжига показал значительный вес в образцах оловянных кислот более мелких частиц с диаметром $d \leq 10 \text{ \AA}$, присутствие которых рентгенографически непосредственно не обнаруживается. Форма резонансных линий говорит о том, что ближайшее окружение атомов олова не меняется в ходе превращений оловянных кислот и соответствует октаэдру из атомов кислорода.

В зависимости от способа получения и растворимости было выделено шесть разновидностей оловянных кислот [10–12]. Например, ксерогель гидратированного диоксида олова состава $\text{SnO}_2/1.75\text{H}_2\text{O}$ состоит из олово-кислород-гидроксильных фрагментов и представляет собой полимерную частицу, структура которой образована связями $=\text{Sn}—\text{O}—\text{Sn}=$, $=\text{Sn}—\text{O}(\text{H})—\text{Sn}=$, $=\text{Sn}—\text{O}—\text{H}$ и пронизана водородными связями, в том числе с участием молекул H_2O , которые входят в состав поверхностных и внутренних слоев частицы [13]. В структуре гранул оловянной кислоты за счет водородных связей удерживается не более 1 моль молекул воды. Ксерогель обезвоживается в диапазоне температур 50–890°C. При нагревании до 123°C реализуются процессы в пределах индивидуальных гранул: удаляется молекулярная вода, протекает поликонденсация мостиковых групп $=\text{Sn}—\text{O}(\text{H})—\text{Sn}=$, часть молекул воды переходит из молекулярной в гидроксильную форму. Выше 123°C удаление воды приводит к поликонденсации олово-кислородных групп, в результате чего гранулы укрупняются. При температуре $>200^\circ\text{C}$ строение гранул определено как касситерит, покрытый слоем оксигидрата олова [14]. При нагревании до 600°C размеры частиц $\text{SnO}_2/n\text{H}_2\text{O}$ увеличиваются от 20 до 130 Å [7, 9, 13, 15].

Таким образом, осадок оловянной кислоты можно рассматривать как разновидность неор-

ганического полимера. При его получении первой стадией является образование нестабильного гидроксида $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Стадия превращения гидроксида в гель оловянной кислоты проходит очень быстро, однако часть гидроксид-ионов остается в структуре геля $\text{SnO}_2/2\text{H}_2\text{O}$ [16]. Согласно [13], на начальной стадии состав осадка соответствует $\text{SnO}_2/1.75\text{H}_2\text{O}$. При нагревании до 123°C содержание воды снижается до 0.75 на SnO_2 , при дальнейшем прокаливании формируются нанокристаллы касситерита с гидратированной поверхностью. В работе [17] состав оловянной кислоты при комнатной температуре соответствует соотношению $\text{SnO}_2/1.3\text{H}_2\text{O}$. Анализ этих образцов показал наличие концевых и мостиковых гидроксильных групп ($\text{Sn}—\text{OH}$ и $\text{Sn}—(\text{OH})—\text{Sn}$ соответственно). На основании этих результатов была предложена модель, согласно которой ядро коллоидной частицы состоит из кристаллического диоксида олова, а поверхностный слой – из гидроксида олова.

Внедрение сильной неорганической кислоты в протонообменные мембранны вызывает значительный интерес из-за двойной функции – улучшения удержания воды и создания дополнительных кислотных центров [18, 19]. В работе [20] показано, что на поверхности сульфатированного диоксида олова кислотные центры Льюиса в присутствии воды могут легко переходить в кислотные центры Бренстеда, которые действуют как доноры протонов [19, 21]. В композитной мембране кислотные центры и гидрофильные сульфокислотные группы на поверхности сульфатированного диоксида олова (SSnO_2) обладают сильными водоудерживающими свойствами. Кроме того, SSnO_2 может обеспечить дополнительные места для перескока протонов с одного ионного кластера на другой, что может уменьшить сопротивление переносу протона и увеличить взаимодействие неорганических наполнителей с полимерами [4, 5]. В [5] изучено влияние сульфатации на свойства наночастиц SnO_2 , включенных в состав гибридных мембранных на основе Нафиона. Выявлено, что количество сульфатных групп, хемосорбированных на поверхности SnO_2 , увеличивается с уменьшением размера частиц оксида. Меньший размер кристаллитов и более высокая сульфатация поверхности способствуют большему сродству к воде и более регулярной организации ионных каналов [5].

Цель настоящей работы – изучение строения кластеров оловянной кислоты и ее сульфатированных наночастиц, моделирование протонпроводящих каналов в них и природы образования гелей на их основе.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для оценки структуры и стабильности различных вариантов формирования изучаемых систем моделирование было выполнено в рамках кластерного приближения с использованием гибридного функционала плотности ωB97XD [22] с базисами 6-31G** для атомов S, O, H [23] и LanL2DZ для Sn с псевдопотенциалом LanL2 [24,25] с помощью программного комплекса GAUSSIAN-09 [26]. Для моделирования полимерных систем (типа гелей) использовали приближение периодических граничных условий (ПГУ) с функционалом PBE [27] и базисом проектированных плоских волн (PAW [28]) с пределом по энергии 400 и 600 эВ в рамках программного комплекса VASP [29–32]. При определении энергетических характеристик изучаемых систем их геометрические параметры были оптимизированы полностью.

В настоящей работе рассчитаны кластеры с размерами описывающей сферы $d \leq 20 \text{ \AA}$ и образованные из них полимерные нити, пленки и глобулы. Повторяющийся фрагмент, использованный для расчета в приближении ПГУ, в тексте будет взят в квадратные скобки. Например, повторяющийся фрагмент бесконечной пленки $(\text{SnO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$ (с соотношением $1\text{SnO}_2/1\text{H}_2\text{SO}_4/1.3\text{H}_2\text{O}$) обозначен как $[(\text{SnO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Структуры и относительные энергии наиболее типичных нанокластеров приведены на рис. 1, 2, а энергии распада на фрагменты даны в табл. 1, 2. Принятые обозначения энергии: $E(\text{SCF})$ (рассчитанная в рамках самосогласованного поля) и $E(H)$ (с учетом энталпии образования при температуре 298.15 К и давлении 1 атм). Энталпию рассчитывали в приближении жесткий ротор–гармонический осциллятор, для

Таблица 1. Энергии образования кластеров $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$, эВ

$(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$	SCF	H
$\text{H}_2\text{O} + \text{SnO}_2 \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1)	2.5	2.4
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_2$	2.8×2	2.8×2
$3(\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3$ (2)	3.5×3	3.4×3
$4(\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_4$	3.7×4	3.6×4
$5(\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_5$	4.1×5	4.0×5
$6(\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6$ (3)	4.2×6	4.2×6
$12(\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}$ (4)	4.9×12	4.8×12
$16(\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{16}$	5.0×16	4.9×16
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3$ (2) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6$ (3)	2.4×2	2.3×2
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6$ (3) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}$ (4)	4.0×2	3.9×2
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_1$ (5) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (6)	2.4×2	2.3×2
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (6) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$ (7)	4.7×2	4.6×2
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_1$ (5) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (6)	2.1×2	2.1×2
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (6) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$ (7)	2.6×2	2.6×2
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (9)	2.6×2	2.5×2
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (9) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$ (11)	1.6×2	1.6×2
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$ (11) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (12)	1.7×2	1.6×2
$(\text{H}_2\text{SnO}_3) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4$	3.3	3.3
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$	1.4	1.4
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$ (5)	1.5	1.4
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$	1.0	0.9
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6$ (3) $+ \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$	1.4	1.3
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (6)	1.1	1.0
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (7)	1.4×2	1.4×2
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (6)	1.3×2	1.2×2
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (7)	1.4×4	1.3×4
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$	1.4×6	1.3×6
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_8$	1.2×8	1.1×8
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{16} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$	1.7×4	1.7×4
$(\text{SnO}_2)_{32} + 44\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{SnO}_2)_{32}(\text{H}_2\text{O})_{44}$ (8)	2.0×44	2.0×44

Таблица 2. Энергии образования кластеров $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{SO}_4)_k(\text{H}_2\text{O})_m$

$(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{SO}_4)_k(\text{H}_2\text{O})_m$	SCF	H
$(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OS(OH)}_4$	1.9	1.9
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3\text{H}_2\text{O} + (\text{H}_2\text{SO}_4) \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}$	1.7	1.6
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}$	1.0	0.9
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	1.1	1.0
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_3\text{H}_2\text{O}$ (14)	1.1	1.0
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3 + (\text{H}_2\text{SO}_4) \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$	2.2	2.1
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$	2.1	2.0
$((\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$	2.4	2.2
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6$ (13) + $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (15)	0.9×2	0.9×2
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6$ (13) + $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_6$ (13)	0.8×6	0.8×6
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6$ (13) + $8\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_8$ (16)	0.9×8	0.8×8
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6$ (13) + $14\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{14}$ (17)	0.9×14	0.8×14
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (15) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$ (18)	1.2×2	1.2×2

этого были выполнены расчеты частот колебаний, значения которых для приведенных структур строго положительны. Ниже будут рассмотрены лишь наиболее энергетически выгодные конфигурации комплексов.

Сравнительные характеристики уровней расчета. Для сравнения энергии взаимодействия молекул воды с моделируемыми системами и энергии водородной связи между молекулами воды в рамках использованного приближения (ω B97XD) был выполнен расчет кластера из 12 молекул воды. В рамках данной модели энергия каждой водородной связи в кластере составила 0.3 эВ(Н), что хорошо согласуется с экспериментальной оценкой этой величины (0.3 эВ [33]).

Относительные энергии (E), полученные в рамках самосогласованного поля (SCF) и с учетом энталпии (H) при температуре 298.15 К и давлении 1 атм близки (в пределах 0.1 эВ). Переход от функционала ω B97XD с базисом на основе гауссовых функций к расчетам на уровне PBE/PAW понижает значения энергии образования наноструктур на 1–1.5 эВ, при этом тенденции изменения энергий связи в рядах одинаковы для этих уровней расчета. Моделирование полимерных систем и пленок было выполнено в рамках приближения с использованием периодических граничных условий и базисов плоских волн. В рамках этого приближения отсутствуют краевые эффекты и эффект суперпозиции базисов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидратированный оксид олова ($\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$

Рассчитанные структуры кластеров $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ (в некоторых случаях в двух ра-

курсах) приведены на рис. 1 (относительные энергии изомеров даны после запятой в эВ), в некоторых случаях водородные связи показаны пунктирными линиями. Поскольку молекулы H_2SnO_3 (соотношение $1\text{SnO}_2/1\text{H}_2\text{O}$) содержат два фрагмента OH и двойную связь O=Sn, они объединяются с существенным понижением полной энергии, образуя олигомеры и полимеры. Уже при объединении в димер (табл. 1, рис. 1) энергетический выигрыш превышает 2 эВ на каждый фрагмент H_2SnO_3 . При увеличении количества объединяемых молекул H_2SnO_3 величина понижения энергии возрастает и выходит на насыщение, следовательно, до определенных размеров энергетически выгодно объединение в более крупные частицы. При малом количестве фрагментов H_2SnO_3 циклические структуры комплексов энергетически более выгодны, чем объемные, однако далее малые комплексы начинают объединяться в объемные структуры, например, две молекулы $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3$ объединяются в $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6$, а две $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6$ – в $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}$ и т.д. При больших значениях n вода вытесняется на поверхность, а внутри комплекса растет область кристаллической структуры SnO_2 , примером может служить структура 8 ($(\text{SnO}_2)_{32}(\text{H}_2\text{O})_{44}$, рис. 1).

Самыми малыми кластерами, имеющими признаки кристалла (трехкратно координированные атомы кислорода, пяти- и шестикратно координированные атомы олова), являются, например, кластеры $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6$ (структуре 3) с соотношением $1\text{SnO}_2/1\text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (структуре 6) с соотношением $1\text{SnO}_2/1.3\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (структуре 9) с соотношением $1\text{SnO}_2/1.7\text{H}_2\text{O}$ ($d = 12$ – 13 Å, рис. 1) и т.д. Наличие большого количества концевых OH-фрагментов

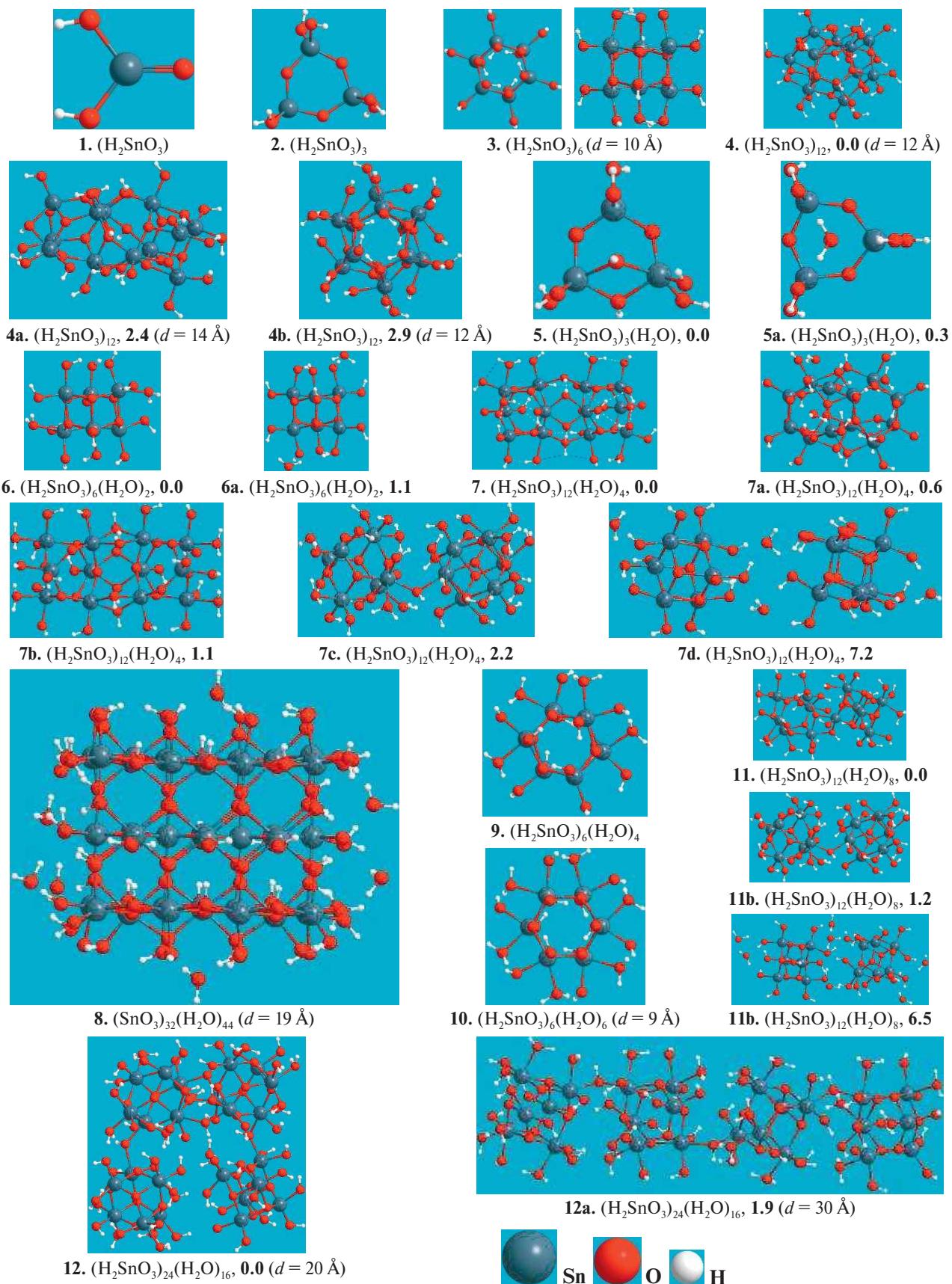


Рис. 1. Структуры $(SnO_2)_n(H_2O)_m$. Относительные энергии изомеров даны после запятой (в эВ).



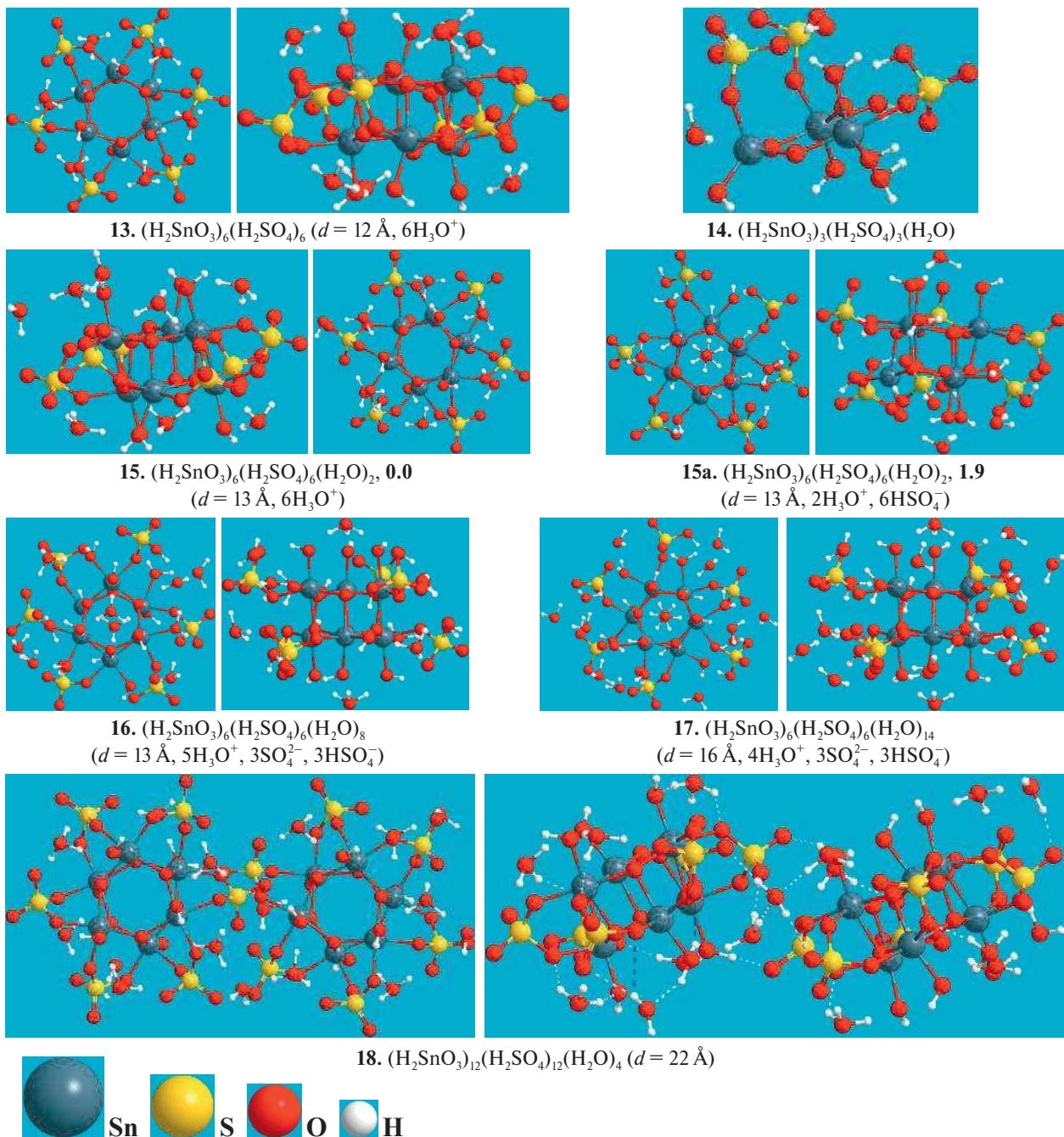


Рис. 2. Структуры $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{SO}_4)_k(\text{H}_2\text{O})_m$ (в некоторых случаях представлены в двух ракурсах). Относительные энергии даны после запятой (в эВ). В некоторых случаях пунктирными линиями показаны водородные связи.

и молекул H_2O приводит к возможности слипания этих кластеров между собой. В результате образуются протяженные структуры, нити и пленки (например, типа **12** и **12a** для $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{16}$), глобулы (типа **4** для $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}$ или **11**, **11a** для $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$), полые крупные кластеры (**4a**, **4b**), связанные водородными связями цепочки (типа **11b** для $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$) и т.д.

Взаимодействие с водой приводит к тому, что недокоординированные атомы олова на поверх-

ности кластера дополняют свою координацию до шести. Так, в изомере **6** ($(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$) каркасные атомы кислорода и молекул воды координированы трехкратно, связанные с водой два атома олова координированы шестикратно, остальные четыре атома олова – пятикратно, концевые атомы кислорода, связанные с атомами водорода, координированы двукратно (соотношение $1\text{SnO}_2/1.3\text{H}_2\text{O}$). При образовании полимеров возможно как образование

водородно-связанных комплексов типа структуры **7d** ($(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$), так и более энергетически выгодных ковалентно связанных (за счет мостиков $\text{Sn}-\text{O}(\text{H})-\text{Sn}$) кластеров со структурами **7**, **7a–7c**. Последние образуются за счет того, что OH -группы на поверхности кластера обобщаются между двумя соседними атомами олова, и они оба становятся шестикратно координированными. Аналогично ведут себя и структуры $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$ с соотношением $1\text{SnO}_2/1.7\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее добавление воды приводит к образованию структуры типа **10** ($(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$) с соотношением $1\text{SnO}_2/2\text{H}_2\text{O}$, где все атомы олова шестикратно координированы, поэтому ковалентно связанных полимеров типа описанных выше ожидать не следует (однако это не отрицает возможности объединения с образованием более крупных структур с выделением воды).

Наличие структур, описанных выше, может приводить к тому, что введение гидратированного оксида олова ($\text{SnO}_2/n\text{H}_2\text{O}$) будет положительно влиять на свойства мембранны [4, 5]. Полученные данные хорошо согласуются с исследованиями с помощью эффекта Мессбауэра и дифракции рентгеновских лучей и выводами о кластерной и высокодисперсной структуре оловянных кислот со средним рентгенографическим диаметром частиц от 10 до 20 Å и тем, что ближайшее окружение атомов олова не меняется в ходе превращений оловянных кислот и соответствует октаэдру из атомов кислорода [7–9, 13, 14].

Значение энергии связи оловянной кислоты с молекулами воды (рассчитываемое на одну молекулу воды как $E_{\text{в}} = \{E(\text{A}) + mE(\text{B}) - E[\text{AB}_m]\}/m$, где $E(\text{A})$, $E(\text{B})$ и $E[\text{AB}_m]$ – энергии кластера $(\text{SnO}_2)_n$, молекулы воды и кластера $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ соответственно) больше энергии водородной связи между молекулами воды. Поэтому они с энергиями 1.4–2.0 эВ (табл. 1, рис. 1) присоединяются к кластерам оловянной кислоты, образуя протонпроводящие каналы. Однако в случае $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ эти каналы носят хаотический характер (рис. 1).

Сульфатированный гидроксид олова $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{SO}_4)_k(\text{H}_2\text{O})_m$

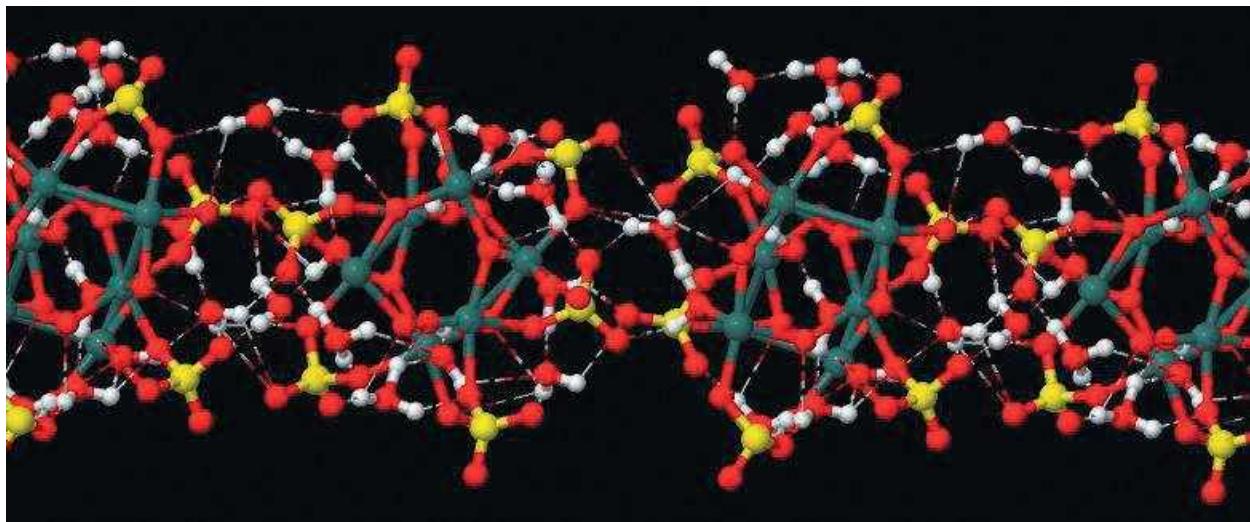
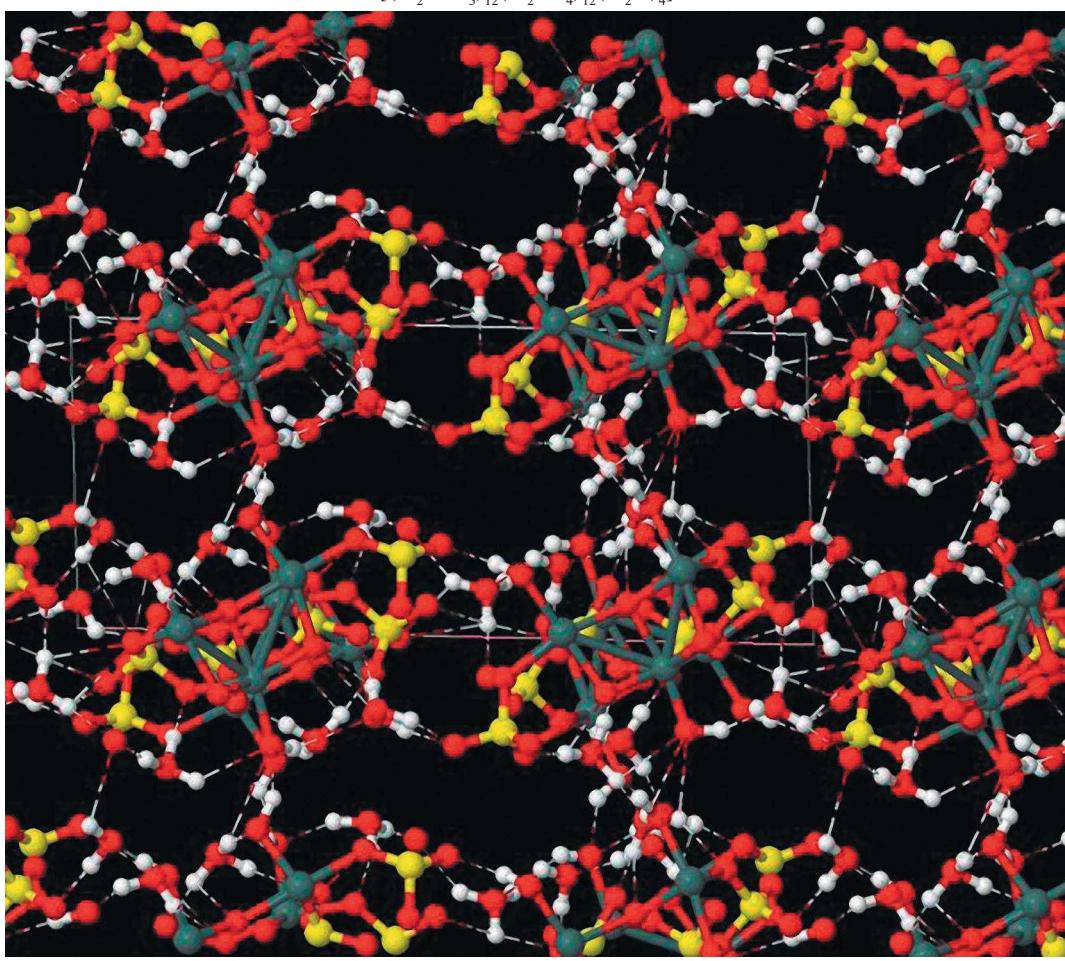
Структура комплексов $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_k(\text{H}_2\text{SO}_4)_m$ (табл. 2, рис. 2) имеет существенное сходство со строением рассмотренных выше аналогичных гидроксидов $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$. Однако образование молекулы $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{SO}_4)_k(\text{H}_2\text{O})_m$ из SnO_2 , H_2SO_4 и H_2O идет с более значительным понижением энергии (табл. 2), при этом присоединение H_2SO_4 к кластеру гидрата оловянной кислоты энергетически в полтора–два раза выгоднее, чем молекулы воды к сульфату этого кластера (табл. 1 и 2).

Например, присоединение к структуре **3** шести молекул H_2SO_4 приводит к формированию структуры **13**, в которой анионы SO_4^{2-} присоединяются двумя атомами кислорода к атомам олова поверхности, а протоны кислоты объединяются с OH -фрагментами, формируя шесть катионов H_3O^+ , входящих в состав протонпроводящего слоя. На поверхности кластера чередуются отрицательно ($Q(\text{SO}_4) = -1.3e$) и положительно ($Q(\text{H}_3\text{O}) = 0.7e$) заряженные (по Малликену) фрагменты. Диаметр описывающей сферы при сульфатировании увеличивается с 10 (3) до 12 Å (13).

К поверхности гидратированных кластеров на основе SnO_2 молекулы серной кислоты могут присоединяться двумя способами: 1) встраиваясь в систему водородных связей поверхностного слоя и частично сохраняя свою структуру, например структура **15a** ($(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$), и 2) вытесняя часть молекул воды с поверхности SnO_2 и формируя анионы SO_4^{2-} , связанные с атомами олова, т.е. молекулы серной кислоты вытесняют молекулы воды во внешнюю сферу, например структура **15** ($(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$), рис. 2. Первый способ является энергетически менее выгодным. При увеличении количества адсорбированных молекул серной кислоты взаимодействие между ними заметно влияет на энергетику системы. При полном покрытии поверхности кластера молекулами серной кислоты формируется слой из связанных с атомами олова анионов SO_4^{2-} , мостиков $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ и протонпроводящего слоя, состоящего из воды, OH^+ и H_3O^+ (см., например, $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$ (структуре **18**, рис. 2)). Сульфатированные нанокластеры оловянной кислоты формируют более упорядоченные, по сравнению с гидратированными, протонпроводящие каналы. Например, на рис. 2 в структуре **18** ($(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$) с соотношением $1\text{SnO}_2/1\text{H}_2\text{SO}_4/1.3\text{H}_2\text{O}$ четко видны протонпроводящие каналы, в то время как на рис. 1 для аналогичного гидрата $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$ (структуре **7**) с тем же соотношением $1\text{SnO}_2/1.3\text{H}_2\text{O}$ видны лишь разрозненные неупорядоченные водородные связи. Сульфатирование привело к формированию 12 катионов H_3O^+ , которые связали протонпроводящие каналы между собой, а присутствие 12 фрагментов SO_4^{2-} их упорядочило.

Полимеризация

Наличие большого количества фрагментов, образующих водородные связи, приводит к гелеобразованию. Например, структуры $[(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ образуют за счет водородных связей нити и пленки типа структур **19** и **20**, показанные на рис. 3. Сформирован-

19. $[(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ нить20. $[(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ пленкаРис. 3. Структуры нити и пленки $[(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$. Пунктирными линиями показаны водородные связи.

ные в них бесконечные каналы проводимости аналогичны рассмотренным выше для кластера $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$ (структура 18, рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных можно ожидать, что при осаждении оловянной кислоты из раствора путем самосборки могут формироваться гидратированные структуры на основе кластеров $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с квазикристаллической сердцевиной. При их сульфатации возможно получение комплексов, в которых анионы SO_4^{2-} присоединены к атомам олова через два атома кислорода, а отделившиеся протоны, связываясь с атомами кислорода фрагментов OH и воды, образуют протонпроводящий слой, более упорядоченный и имеющий гораздо больше катионов H_3O^+ по сравнению с несульфатированными структурами. Это может объяснить увеличение проводимости при сульфатировании, отмеченное в работах [13, 17]. В результате образования хорошо структурированного протонпроводящего слоя на поверхности кластеров сульфатированный гидроксид олова (SSnO_2) может обеспечить дополнительные места для перескока протонов с одного ионного кластера на другой, что может повлечь за собой уменьшение сопротивления переносу протона, а также увеличение взаимодействия между полимерами [20, 21]. Поскольку сульфатные группы располагаются на поверхности кластеров оксидов, относительное количество сульфатных групп, хемосорбированных на поверхности, увеличивается с уменьшением размера частиц (но не более чем $1\text{SnO}_2/1\text{H}_2\text{SO}_4$). Меньший размер кристаллитов и более высокая сульфатация поверхности способствуют более регулярной организации ионных каналов, что согласуется с экспериментальными результатами [4, 20].

В сульфатированных структурах $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{SO}_4)_k(\text{H}_2\text{O})_m$ формируются протонпроводящие каналы, в то время как для аналогичного гидрата с тем же составом $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ видны лишь разрозненные неупорядоченные водородные связи. Сульфатирование приводит к формированию катионов H_3O^+ , которые связывают протонпроводящие слои между собой, а присутствие фрагментов SO_4^{2-} упорядочивает проводящие каналы.

Конечно, полученные в данной работе результаты не претендуют на количественное описание относительной стабильности различных образований, состоящих из диоксида олова, воды и серной кислоты, при изменении их строения и состава, однако на основании предыду-

щих расчетов такого уровня можно ожидать, что относительные изменения и качественную картину они описывают верно.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными при исследовании каталитических реакций олигомеризации и изомеризации систем на основе сульфатированного SnO_2 [34, 35] и протонной проводимости гидратированного SnO_2 [36, 37].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена в соответствии с государственным заданием (тема № 124013000692-4) на ВЦ ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Часть расчетов выполнена на рабочей станции GODWIN в Институте экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского в г. Черноголовка.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hattori T., Athoh S., Tagawa T. et al. // Preparation of Catalysts IV. Amsterdam: Elsevier, 1987. p. 113. <https://shop.elsevier.com/books/preparation-of-catalysts-iv/poncelet/978-0-444-42796-0>
2. Печенюк С.И. // Изв. АН. Сер. Хим. 1999. Т. 48. С. 228.
3. Kesava M., Dinakaran K. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P. 130. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08739>
4. Scipioni R., Gazzoli D., Teocoli F. et al. // Membranes. 2014. V. 4. P. 123. <https://www.mdpi.com/2077-0375/4/1/123>
5. Chen F., Mecheli B., D'Epifanio A. et al. // Fuel Cells. 2010. V. 10. № 5. P. 790. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/fuce.200900179>
6. Brutti S., Scipioni R., Navarra M.A. et al. // Int. J. Nanotechnol. 2014. V. 11. P. 882. <https://www.inderscienceonline.com/doi/abs/10.1504/IJNT.2014.063796>
7. Фабричный П.Б., Бабешкин А.М., Портяной В.А. и др. // Журн. структур. химии. 1970. № 4. С. 772.
8. Fabrichnyi P.B., Babeshkin A.M., Portyanoi V.A. et al. // J. Struct. Chem. 1971. V. 11. P. 715. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00743453>
9. Fabrichnyi P.B., Babeshkin A.M., Nesmeyanov A.N. // J. Phys. Chem. Solids. 1970. V. 31. P. 1399. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0022369770901447>
10. Willstuter R., Krant H., Fremery R. // Ber. 1924. Bd. 57. S. 1491.
11. Денисова Е.Ф., Плетнев Р.Н., Федотов М.А. и др. Радиоспектроскопия твердого тела. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. С. 54.
12. Fabrichnyi P., Afanassov M., Demazeau G. // C.R. Acad. Sc. Paris. 1986. V. 303. Ser. II. P. 1197.

13. Кострыкин А.В., Спиридонов Ф.М., Линько И.В. и др. // Журн. структур. химии. 2007. Т. 52. С. 1176.
14. Giesecke E.W., Gutowsky H.S., Kirkov P. et al. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1294.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic50053a005>
15. Паршуткин В.В., Ярославцев А.Б., Прозоровская З.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 1. С. 56.
16. Brauer G. Handbook der Preparativen Anorganischen Chemie in drei Banden. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1975.
17. Karelina A.I., Leonova L.S., Tkacheva N.S. et al. // Heliyon. 2022. V. 8. P. e11450.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11450>
18. Liu L., Pu Y., Lu Y. et al. // J. Membr. Sci. 2021. V. 621. P. 118972.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118972>
19. Navarra M.A., Abatti C., Scrosati B. // J. Power Sources. 2008. V. 183. P. 109.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.033>
20. Arata K. // Green Chem. 2009. V. 11. P. 1719.
<https://doi.org/10.1039/B822795K>
21. Varala R., Narayana V., Kulakarni S.R. et al. // Arab. J. Chem. 2016. V. 9. P. 550. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535216300028>
22. Chai J.-D., Head-Gordon M. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 084106. <https://doi.org/10.1063/1.2834918>
23. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R. et al. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650.
<https://doi.org/10.1063/1.438955>
24. Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1993. V.98. P. 5612. <https://doi.org/10.1063/1.464906>
25. Wadt W.R., Hay P.J. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 284. <https://doi.org/10.1063/1.448800>
26. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
27. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
28. Hafner J. // J. Comput. Chem. 2008. V.29. P. 2044.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21057>
29. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
30. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 14251.
31. Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>
32. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.59.1758>
33. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. 695 с.
34. Страумал Е.А., Юркова Л.Л., Баранчиков А.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 298.
35. Лермонтов С.А., Юркова Л.Л., Страумал Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. С. 283.
36. Карелин А.И., Ткачева Н.С., Надхина С.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 1201.
37. Карелин А.И., Леонова Л.С., Арсатов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. С. 804.

STRUCTURE OF HYDRATED AND SULFATED STANNOUS ACID. QUANTUM CHEMICAL MODELING

T. S. Zyubina^a, * , A. S. Zyubin^a, R. V. Pisarev^a, A. V. Pisareva^a, Yu. A. Dobrovolsky^{a, b}

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

^b*Center of Hydrogen Energy (PJSC “Sistema”), Chernogolovka, 142432 Russian*

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

Different complexes of H_2SnO_3 and its hydrated and sulfated derivatives were studied by the quantum chemical method within the framework of the cluster approximation with the ω B97XD functional and LanL2DZ(Sn), 6-31G**(O,S,H) basis sets, and with periodic boundary conditions approach with the PBE functional and the basis of the projector-augmented plane waves. It was found that among the hydrated forms, the smallest clusters with features of a SnO_2 crystal (twofold and threefold coordinated oxygen atoms and fivefold and sixfold coordinated tin atoms) are $(H_2SnO_3)_6$ clusters with a diameter of the described sphere $d \sim 10 \text{ \AA}$. Their combination (in the form of globules ($d \sim 20 \text{ \AA}$), chains, films) due to hydrogen bonds with each other and water molecules is energetically favorable. It is also possible their consolidation due to covalent $Sn-O-Sn$ and $Sn-OH-Sn$ bonds with the formation of various larger nanoparticles, for example $(H_2SnO_3)_{12}$. The interesting thing is that some of them are hollow structures. Sulfuric acid molecules adsorbed on the surface of $(SnO_2)_n(H_2O)_m$ clusters are bound to the surface Sn atoms by SO_4^{2-} anions, and the protons split off in this case complete the conduction channels, forming H_3O^+ and $H_5O_2^+$ cations in them in addition to OH-anions and water.

Keywords: quantum chemical modeling, density functional, stannous acid, proton exchange membranes

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.552:550.8.013:544.344.015.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ
ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$

© 2025 г. Т. М. Бубликова^a, *, Т. В. Сеткова^a, В. С. Балицкий^a

^aИнститут экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, ул. Академика Осипьяна, 4,
Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: tmb@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 07.08.2024 г.

После доработки 27.09.2024 г.

Принята к публикации 28.09.2024 г.

Методом термодинамического моделирования исследовано фазообразование в системе $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ в интервале температур 25–100°C при $p = 0.1$ МПа и концентрации амиака 0, 0.01 и 2.0 моль/кг. Определены поля стабильности тенорита $[\text{CuO}]$, малахита $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ и азурита $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$, рассчитаны составы равновесных с твердыми фазами растворов. Показано влияние температуры и концентрации амиака на изменение фазовых соотношений в системе. Установлено, что при взаимодействии тенорита, малахита и азурита с растворами амиака 1.0–3.0 моль/кг содержание меди в растворе возрастает с увеличением концентрации амиака и уменьшается при повышении температуры. Представленные результаты являются основой для понимания механизма минералообразования в водных медно-карбонатных системах, а также для решения ряда экологических проблем и разработки технологических процессов амиачного выщелачивания.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, тенорит, малахит, азурит, растворы амиака

DOI: 10.31857/S0044457X25010105, **EDN:** CVIBYE

ВВЕДЕНИЕ

Изучение условий фазообразования в водных медно-карбонатных системах актуально, поскольку имеет непосредственное отношение к решению важных теоретических и практических задач: определению условий образования медьсодержащих минералов в природе, созданию новых технологий синтеза основных карбонатов меди, прогнозированию экологической обстановки и оценке экологических рисков в районах разработки месторождений меди и горно-обогатительных комбинатов, выбору состава растворов, используемых в гидрометаллургических процессах амиачного выщелачивания.

Твердые фазы системы тенорит (**Tnr**) $[\text{CuO}]$, малахит (**Mlc**) $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ и азурит (**Azu**) $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ являются широко распространенными минералами зоны окисления медных сульфидных и полиметаллических месторождений. Общая схема образования так называемых “руководящих” минералов меди с участием сульфатных и карбонатных растворов была предложена в работе [1] на основе изучения геохимии и минералогии наиболее важных элементов, встречающихся в зоне окисления.

Наиболее полно результаты изучения условий образования тенорита, малахита и азурита представлены в работе [2]. Отмечая большое расхождение в значениях термодинамических величин минералов в существующих базах данных, авторы экспериментально определили константы растворимости малахита и азурита. Полученные результаты хорошо согласуются с данными других исследователей [3, 4]. Рассчитанные поля устойчивости оксида и карбонатов меди представлены на диаграмме устойчивости соединений системы $\text{Cu}^{2+}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при температурах 280–350 К. В целом имеющиеся к настоящему времени экспериментальные и теоретические данные позволяют судить об устойчивости тенорита и малахита при температурах 280–373.15 К, азурита при 293.15–323.15 К в широком диапазоне pH растворов. Следует отметить, что фазовые диаграммы приводятся, как правило, при постоянной мольной доле меди: 10^{-4} [2] и 10^{-6} моль/кг [5]. Количественные данные о химическом составе растворов, в которых происходит кристаллизация тенорита, малахита и азурита, в литературе отсутствуют. Имеющиеся результаты анализов на содержание меди в рудничных водах медных сульфидных месторождений различают-

ся на порядок и более. Так, концентрация меди в рудничных водах месторождений Южного Урала составляет от 46.1 мг/л на Узельгинском до 1920 мг/л на месторождении Гайское. В районе непосредственной добычи полезных ископаемых в горных выработках на Узельгинском месторождении содержание меди в воде достигает 175 мг/л. Изучение распределения растворенных ионных форм меди экспериментально не проводили [6].

Исследование условий фазообразования в водных медно-карбонатных системах в присутствии низких концентраций иона NH_4^+ имеет особую практическую значимость в связи с изучением коррозионной стойкости контейнеров в планируемых хранилищах отработавшего ядерного топлива. Медь рассматривается в качестве одного из возможных конструкционных материалов контейнеров для захоронения высокорадиоактивных отходов [7]. С использованием метода химической термодинамики авторы работы [5] дали оценку влияния подземных вод на процесс коррозии меди. Состав модельного раствора соответствовал составу вод в гранитах Швеции на глубине ~500 м. Согласно расчетам, при контакте стенок медных контейнеров с поровыми водами гранитов, содержащими 0.01 моль/кг общего азота, при температурах 25 и 100°C возможно образование оксидов и основных солей меди.

Изучение поведения твердых фаз системы $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ с участием концентрированных растворов амиака (до 13.0 М NH_3) имеет непосредственное отношение к вопросам совершенствования технологии гидрометаллургического извлечения меди, поскольку малахит, тенорит и азурит относятся к 15 медьсодержащим минералам, имеющим промышленное значение. Совокупность факторов, влияющих на условия применения комплексных растворов амиака с солями аммония в гидрометаллургических процессах извлечения меди из обедненных руд, хвостов и промышленных отходов, рассмотрена в достаточно большом количестве публикаций [8–14]. Эффективность использования растворов амиака без добавления солей аммония в процессе выщелачивания малахита показана в работе [9]. С помощью программы геохимического моделирования авторы рассчитали и экспериментально определили концентрацию меди при растворении малахита в 0–3.0 М растворах NH_3 . Однако расчеты и эксперименты проводили при температуре 25°C, хотя процесс амиачного выщелачивания часто проводят при повышенных температурах [10, 15]. Данных по взаимодействию азурита с гидрооки-

сью аммония весьма мало. Тем не менее азурит является важным представителем минералов оксида меди, а его запасы уступают только запасам малахита.

Целью настоящего исследования является решение следующих задач методом термодинамического моделирования:

- 1) изучение условий образования твердых фаз системы $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ в условиях, типичных для зоны окисления медных сульфидных месторождений (0 М NH_3), техногенных и промышленных процессов (0.01 и 2.0 М NH_3); интервал температур 25–100°C, давление 0.1 МПа;

- 2) определение форм нахождения меди и состава равновесных с теноритом, малахитом и азуритом растворов (0, 0.01 и 2.0 М NH_3);

- 3) установление влияния температуры на изменение фазовых соотношений в системе $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ (0.01 и 2.0 М NH_3) при повышении температуры от 20 до 100°C;

- 4) расчет концентрации растворенной меди при взаимодействии тенорита, малахита и азурита с 1.0–3.0 М растворами амиака в интервале температур 20–100°C.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Фазовые соотношения в системе $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ определяли с использованием программного комплекса геохимического моделирования “HCh” [16]. Основным термодинамическим параметром, используемым в программном комплексе “HCh” при моделировании геохимических процессов, является изменение свободной энергии Гиббса компонентов системы (твердых фаз, комплексов и частиц водного раствора) из базовых компонентов [17]. Для поставленных задач применение комплекса позволяет рассчитать концентрацию всех компонентов системы, валовый состав раствора, находящегося в равновесии с твердыми фазами, ионную силу и pH раствора. При формировании базы данных для расчетов особое внимание уделено согласованию термодинамических величин. Значения свободной энергии Гиббса твердых фаз, частиц водного раствора и комплексов меди приведены в табл. S1. В расчетах энергии Гиббса частиц водного раствора при повышенных температурах использовали уравнения Рыженко [18] и Хелгесон–Киркхем–Флауэрса [19], в расчете термодинамических функций малахита и азурита – экспериментальные данные по их теплоемкости, полученные нами ранее [20]. Фазовые диаграммы растворимости соединений меди рассчитывали для температур 25–100°C

и давления 0.1 МПа. Общее количество воды в растворе постоянно и равно 1 кг, концентрация компонентов в растворе приведена в моль/кг H_2O . Для решения поставленных задач выбраны сечения пространства составов системы с концентрацией аммиака 0, 0.01 и 2.0 моль/кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазообразование в системе $CuO-CO_2-H_2O-NH_3$, $C_{NH_3} = 0$ моль/кг

В атмосферных условиях ($t = 25^\circ C$, $p_{CO_2} = 10^{-3.45}$ атм), как видно из рис. 1, образование тенорита наиболее вероятно; тенорит и малахит устойчивы относительно азурита. В природных процессах источником дополнительного количества углекислоты, необходимого для образования карбонатов меди, являются грунтовые воды, атмосферный CO_2 и бикарбонатные растворы. Понижение парциального давления CO_2 в атмосфере и уменьшение насыщенности углекислым газом растворов, циркулирующих в зоне окисления, приводят к уменьшению содержания карбонат-бикарбонатных ионов меди, что способствует замещению малахита теноритом.

Исследование состава рудничных, подотвальных и вод шахтных озер методом мембранных анализов показало, что 92.4–99.5% меди переносится в растворенном виде [6]. Согласно нашим расчетам, в равновесии с теноритом растворе доминируют частицы $CuOH^+$ и Cu^{2+} (рис. 2а). С увеличением концентрации CO_2 (понижением pH) в растворе содержание водных частиц $CuOH^+$, $Cu_2(OH)_2^{2+}$ и $Cu(OH)_2(aq)$ уменьшается, а карбонат-бикарбонатных частиц $CuHCO_3^+$ и $CuCO_3(aq)$ растет. Суммарная концентрация частиц CuO_2^{2-} , $Cu(OH)_3^-$, $Cu_3(OH)_4^{2+}$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$ и $Cu(OH)_4^{2-}$ в растворе составляет <0.1% и существенного вклада в общее количество растворенной меди не вносит. Общая концентрация меди увеличивается с ростом парциального давления CO_2 . Содержание ее в равновесии с малахитом растворе составляет 2.69×10^{-5} – 4.38×10^{-4} моль/кг, с азуритом – 4.38×10^{-4} – 2.04×10^{-3} моль/кг.

При температуре $100^\circ C$ вид изотермы и общий характер изменения концентрации частиц меди в растворе существенно не меняются (рис. 1, 2). В равновесии с малахитом и азуритом растворе концентрация меди выше, чем при $25^\circ C$ (с малахитом – 1.15×10^{-4} – 4.86×10^{-4} моль/кг, с азуритом – 4.86×10^{-4} – 1.87×10^{-3} моль/кг, снижаясь к границе равновесия с карбонатом меди). Таким образом, при повышенных температурах образование малахита происходит из более насыщенных медью растворов. Полученные

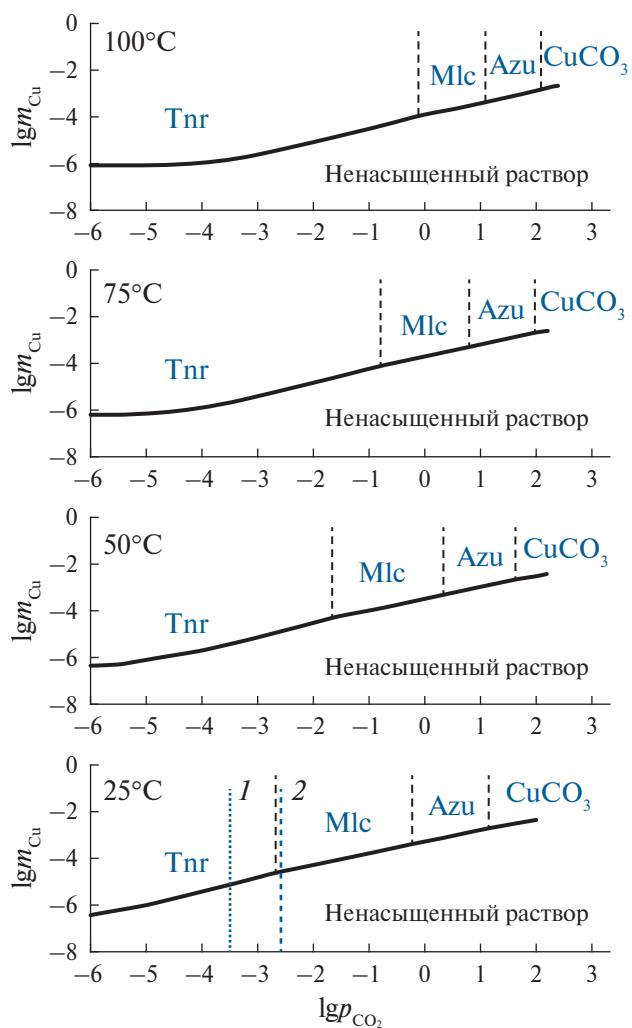


Рис. 1. Изотермические диаграммы растворимости соединений системы $CuO-CO_2-H_2O$: $t = 25, 50, 75, 100^\circ C$; $p = 0.1$ МПа; Tnr – тенорит, Mlc – малахит, Azu – азурит; 1 – парциальное давление CO_2 в атмосферных условиях; 2 – содержание CO_2 в дождевой воде [1].

данные не противоречат результатам исследования минерализации шахтных вод Левихинского медно-колчеданного месторождения (Средний Урал). В зависимости от понижения горизонта с 85 до 205 м содержание меди в воде увеличивается от 125 до 2548 мг/л [21].

Поля стабильности малахита и азурита при повышении температуры смещаются в область более высокого парциального давления CO_2 (более низких значений pH). Влияние температуры на устойчивость фаз в рассматриваемой системе заключается в повышении стабильности тенорита относительно малахита и малахита относительно азурита.

Полученные результаты позволяют объяснить процесс образования так называемой “медной

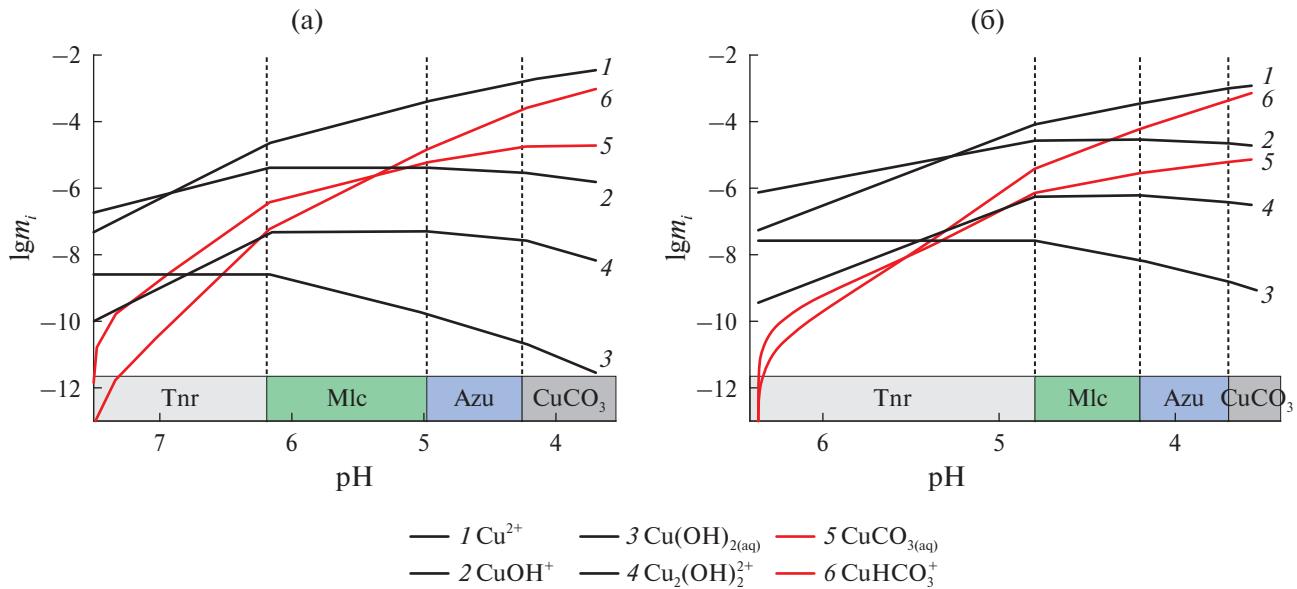


Рис. 2. Концентрация частиц меди в растворе, находящемся в равновесии с твердыми фазами системы $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, в зависимости от pH ; $t = 25$ (а), 100°C (б); $p = 0.1$ МПа.

зелени” на поверхности медных крыш зданий и археологических объектов из бронзы [22]. По данным [1], атмосферные осадки сильно обогащены углекислотой, растворенный в дождевой воде воздух содержит 10 об. % углекислого газа. Штриховой линией 2 на рис. 1 ($t = 25^\circ\text{C}$) обозначено парциальное давление углекислого газа, соответствующее его концентрации в дождевой воде 1.34×10^{-4} моль/кг. Из анализа диаграммы следует, что в атмосферных условиях при контакте меди с дождевой водой образование фазы малахита закономерно.

Установлено и экспериментально доказано, что в результате взаимодействия меди с водой в атмосферных условиях образуется рентгеноаморфный аналог малахита — джорджеит $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [23]. В настоящем исследовании условия образования джорджеита не рассматриваются. В литературе очень мало сообщений о его свойствах из-за чрезвычайно редкой распространенности в природе.

Фазообразование в системе $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$, $C_{\text{NH}_3} = 0.01$ моль/кг

В России геологическую изоляцию высокорадиоактивных отходов предполагается осуществлять в Красноярском крае на участке “Енисейский” Нижнеканского массива [24]. Пункты глубинного захоронения расположены в скальных породах на глубине ~ 500 м. По данным химических анализов, в составе подземных вод участка присутствует аммиак, растворы которо-

го являются типичной средой, способствующей коррозионному растрескиванию меди при механической нагрузке [25]. Медь рассматривается в качестве возможного конструкционного материала контейнеров. Концентрация иона NH_4^+ в водах составляет 0.24–0.80 мг/л [26]. Ожидаемая температура поверхности контейнера в начальный период размещения будет достигать 80°C и постепенно снижаться до 15°C после закрытия хранилища [5]. Для оценки влияния аммиака на процесс образования и поведения твердых фаз, а также для понимания механизма взаимодействия подземных вод с поверхностью медных контейнеров в качестве модельной нами принятая система $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$, концентрация аммиака 0.01 моль/кг, температуры 25 и 100°C .

В работе [5] установлено, что окисление меди во влажной среде происходит с образованием слоя оксида и основных солей меди, в основном с карбонатом. Как показывают наши расчеты (рис. 3), при температурах 25 и 100°C тенорит, малахит и азурит имеют достаточно широкие поля стабильности. Концентрация меди в равновесном с теноритом растворе при температуре 25°C выше, чем при 100°C . Общую концентрацию меди определяет главным образом содержание гидроксокомплекса CuNH_3OH^+ (рис. 4а). Основной вклад в суммарную концентрацию меди в растворе, равновесном с малахитом, вносит водная частица $\text{CuCO}_3(\text{aq})$, с азуритом — Cu^{2+} и CuHCO_3^+ . Концентрация меди в равновесном с малахитом и азуритом растворе при температуре

100°C выше, чем при 25°C (рис. 4), поля стабильности тенорита, малахита и азурита смещаются в область более высоких значений CO₂, т.е. в более кислую область (рис. 4б).

Большая часть растворенного неорганического углерода в природных водах присутствует в форме аниона HCO₃⁻ [27], что соответствует данным химических анализов подземных вод на глубине ~500 метров. Концентрация бикарбонат-иона в подземных водах, приведенная в работах [5, 26], достигает 450 мг/л (штриховая линия 1 на рис. 3а; lgm_{CO₂} = -2.13). Согласно нашим расчетам, концентрация растворенного CO₂ в точке равновесия тенорит–малахит–раствор составляет величину 8.71 × 10⁻³ (lgm_{CO₂} = -2.06) моль/кг, необходимую и достаточную для образования малахита при температуре 25°C. Таким образом, при контакте меди с водой, содержащей 0.01 M NH₃, вероятное образование тенорита. Незначительное повышение концентрации в воде бикарбонат-иона создает условия для образования малахита. При температуре 100°C рассчитанная концентрация углекислого газа выше – 1.78 × 10⁻² моль/кг (lgm_{CO₂} = -1.75). Наиболее благоприятные условия для образования малахита создаются при понижении температуры по мере остывания контейнера. В соответствии с расчетами образование азурита маловероятно.

Очевидно, успешное применение меди в качестве материала для изготовления контейнеров зависит от поведения тенорита и малахита в приведенных условиях. Для определения возмож-

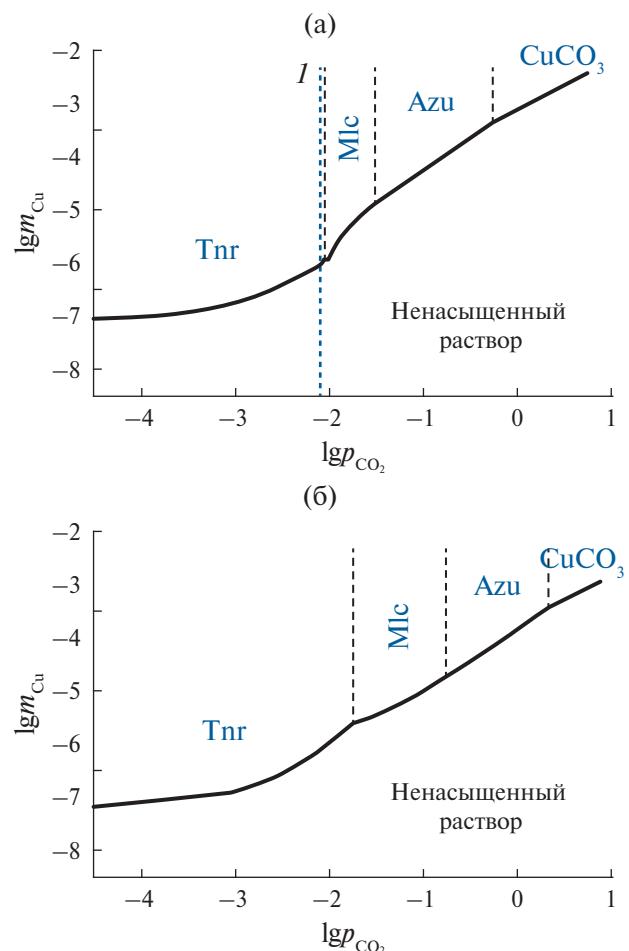


Рис. 3. Изотермические диаграммы растворимости соединений системы CuO–CO₂–H₂O–NH₃; C_{NH₃} = 0.01 моль/кг; t = 25 (а), 100°C (б); p = 0.1 МПа.

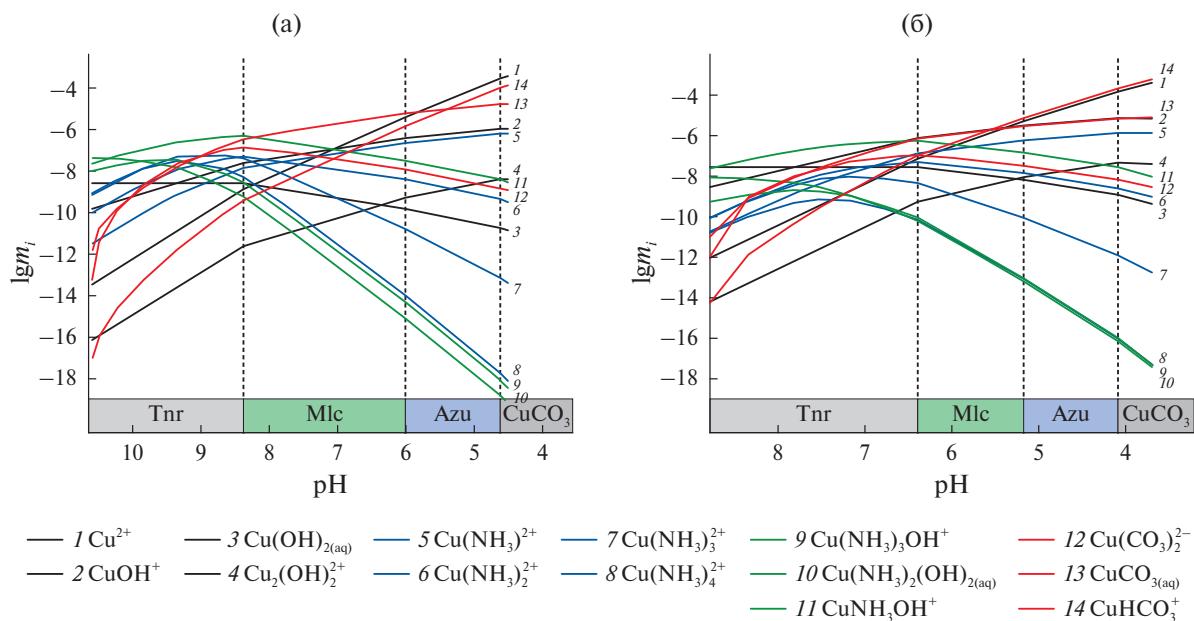


Рис. 4. Концентрация водных частиц и комплексов меди в растворе, находящемся в равновесии с твердыми фазами системы CuO–CO₂–H₂O–NH₃, в зависимости от pH. C_{NH₃} = 0.01 моль/кг; t = 25 (а), 100°C (б); p = 0.1 МПа.

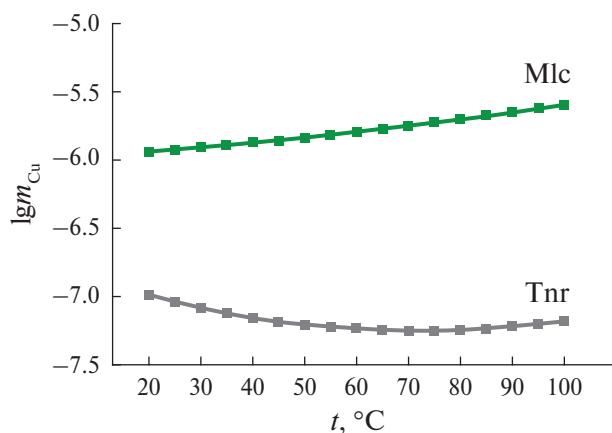


Рис. 5. Зависимость концентрации меди в растворе от температуры при растворении тенорита (Tnr) и малахита (Mlc) в растворе 0.01 М NH₃.

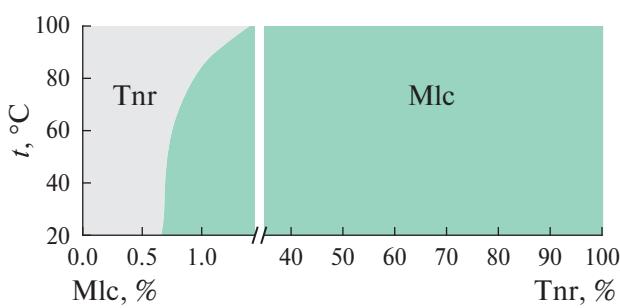


Рис. 6. Соотношение твердых фаз в процессе инконгруэнтного растворения малахита (Mlc) в растворе 0.01 М NH₃.

ных фазовых изменений в системе с повышением температуры проведен расчет растворимости тенорита и малахита в растворах 0.01 М NH₃ в диапазоне температур 20–100°C. Зависимость растворимости тенорита от температуры имеет нелинейный характер (рис. 5). С повышением температуры до 70°C растворимость его уменьшается до минимальных значений и далее до температуры 100°C возрастает. В точке минимума происходит качественное изменение состава раствора за счет изменения соотношения частиц меди: концентрация гидроксокомплексов меди Cu(NH₃)OH⁺ и Cu(NH₃)₂(OH)₂(aq) уменьшается при повышении температуры, концентрация частиц CuOH⁺, Cu(OH)₂(aq), Cu(OH)₃ растет.

Содержание меди в растворе при растворении малахита с повышением температуры от 20 до 100°C увеличивается, зависимость растворимости от температуры близка к линейной. Во всем интервале температур 25–100°C тенорит более устойчив, концентрация меди в растворе при растворении тенорита на 1–1.5 порядка ниже, чем при растворении малахита.

Растворение малахита в 0.01 М NH₃ происходит инконгруэнтно с образованием фазы тенорита (рис. 6). Инконгруэнтный характер растворения малахита в 0.01 М NH₃ имеет большое практическое значение для понимания механизма коррозии медных контейнеров. При возможном контакте подземных вод, содержащих 0.01 М NH₃, с поверхностью медных контейнеров, покрытых налетом малахита, последний начинает растворяться с образованием более устойчивой фазы тенорита. Предполагается, что в качестве одного из защитных инженерных барьеров хранилища будет использоваться слой бентонита. Давление набухающего во влажной среде бентонита [28] будет приводить к уменьшению пористости слоя и уплотнению образовавшихся фаз малахита и тенорита, способствуя пассивному поведению меди. В рассмотренных условиях малахит и тенорит являются пассивирующими фазами на поверхности стенок контейнера.

В результате растворения тенорита в 0.01 М NH₃ концентрация свободного аммиака NH₃(aq) в растворе при понижении температуры от 100 до 20°C практически не меняется; при растворении малахита – увеличивается с 0.0008 до 0.0012 моль/кг, что повышает его отрицательное воздействие на поверхность контейнера. Однако критическая концентрация аммиака при 70°C составляет 0.05 моль/л и выше при понижении температуры [25]. Таким образом, столь незначительное повышение концентрации аммиака в растворе не приводит к повышению риска коррозионного растрескивания меди. Для оценки скорости коррозии меди как конструкционного материала контейнеров для хранения радиоактивных отходов термодинамического моделирования недостаточно, необходимо дополнительное проведение экспериментальных работ.

Фазообразование в системе CuO–CO₂–H₂O–NH₃, $C_{\text{NH}_3} = 2.0$ моль/кг

К числу основных факторов, влияющих на эффективность гидрометаллургических процессов извлечения меди, относятся концентрация аммиака и температура. В зависимости от состава исходной руды технологический процесс проводят как в атмосферных условиях, так и при нагревании до 135°C с использованием растворов аммиака с концентрацией до 13 моль/л [10, 15].

Для определения полей устойчивости твердых фаз системы и состава равновесных с твердыми фазами растворов в процессе выщелачивания на основе термодинамических расчетов построены изотермические диаграммы растворимости соединений системы CuO–CO₂–H₂O–NH₃ при

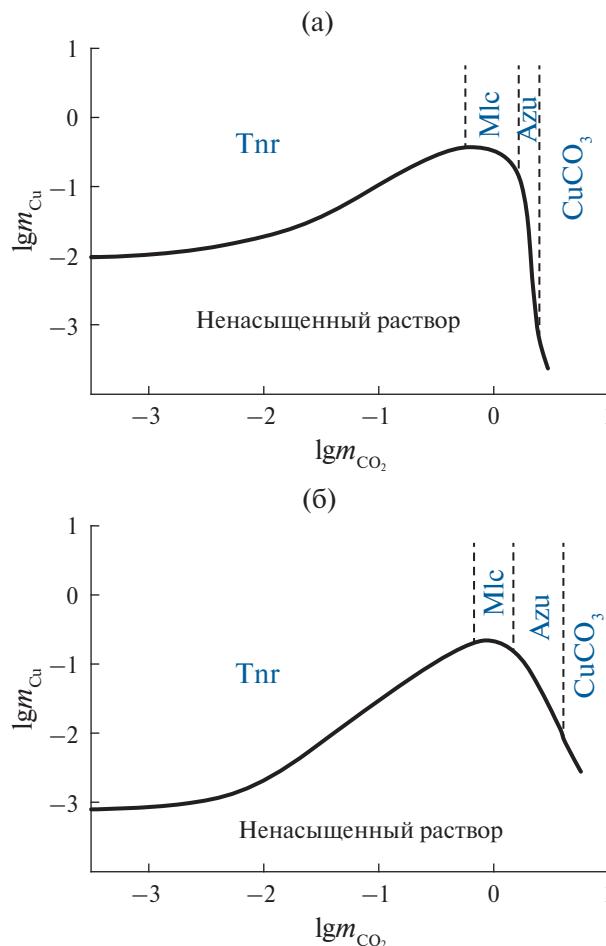


Рис. 7. Изотермические диаграммы растворимости соединений системы CuO–CO₂–H₂O–NH₃. $C_{\text{NH}_3} = 2.0$ моль/кг; $t = 25$ (а), 100°C (б); $p = 0.1$ МПа.

температурах 25, 100°C и концентрации аммиака 2.0 моль/кг (рис. 7).

Характер кривой, соответствующей концентрации меди на границе равновесия твердая фаза–раствор (рис. 7а) при 25°C, определяется изменением количественных соотношений в растворе водных частиц и комплексов меди (рис. 8а). Основной вклад в общую концентрацию растворенной меди вносят главным образом медно-аммиачные комплексы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ ($n = 2–5$). С понижением pH концентрация частиц $\text{Cu}(\text{CO}_3)^{2-}$, $\text{CuCO}_3(\text{aq})$, CuOH^+ и CuHCO_3^+ растет, но практически не влияет на изменение общей концентрации меди в растворе. При этом доля свободного аммиака $\text{NH}_3(\text{aq})$ уменьшается, а иона NH_4^+ увеличивается; в точке максимума ($\lg m_{\text{CO}_2} = -0.15$, $\lg m_{\text{Cu}} = -0.43$ на рис. 7а; pH 9.42 на рис. 8а) их концентрации становятся равными. Дальнейшее понижение pH раствора ведет к существенному уменьшению доли $\text{NH}_3(\text{aq})$ в растворе, недостаток его приводит к уменьшению концентрации медно-аммиачных комплексов.

При температуре 100°C абсолютные значения концентрации меди в равновесном с теноритом и малахитом растворе в щелочной среде ($\text{pH} \geq 8.3$) выше, чем при 25°C, это связано с уменьшением устойчивости медно-аммиачных комплексов при повышении температуры (рис. 8, табл. S2). Оптимальный диапазон доминирования комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ при pH 7.1–11.5 согласуется с данными, представленными на диаграмме Пурбе [29]. При температуре 100°C наибольший домен

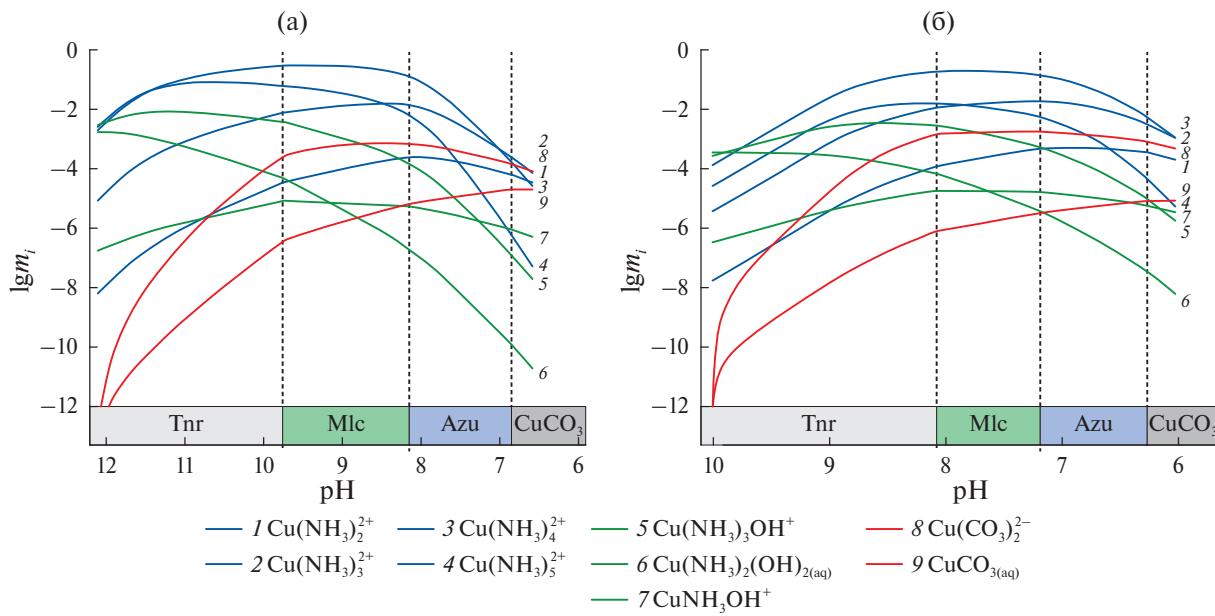


Рис. 8. Концентрация водных частиц и комплексов меди в растворе, находящемся в равновесии с твердыми фазами системы CuO–CO₂–H₂O–NH₃, в зависимости от pH. $C_{\text{NH}_3} = 2.0$ моль/кг; $t = 25$ (а), 100°C (б); $p = 0.1$ МПа.

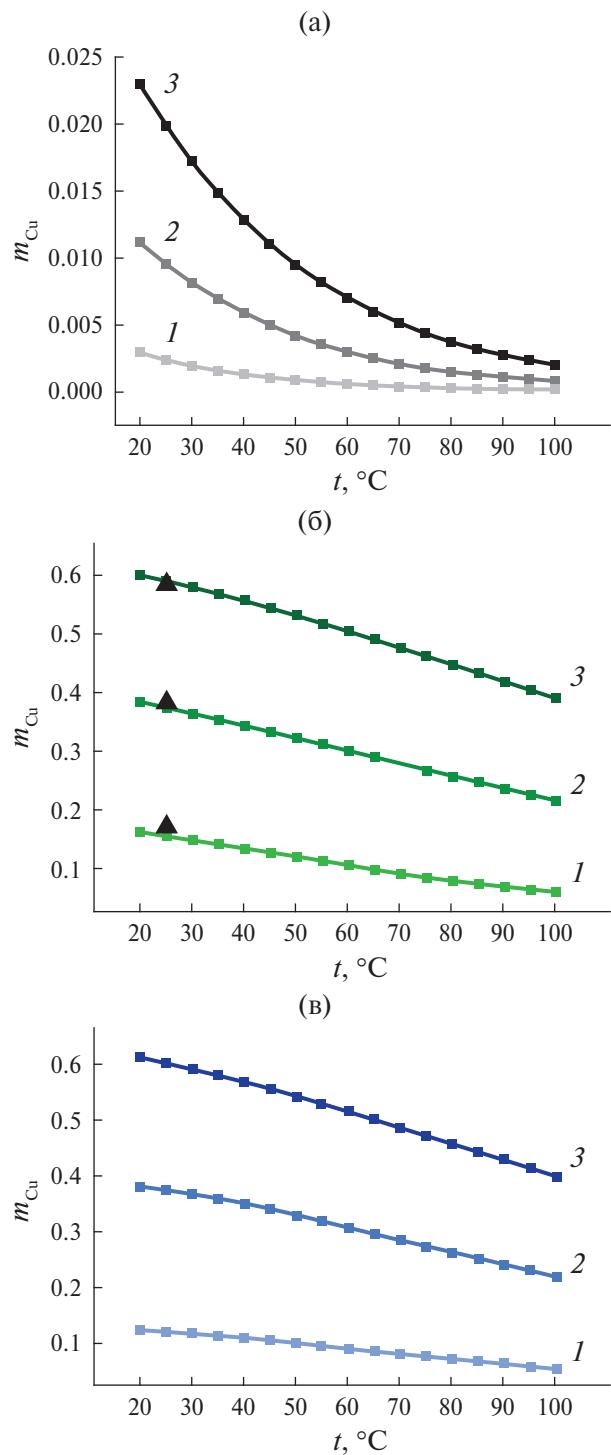


Рис. 9. Зависимость концентрации меди в растворе от температуры при растворении: а – тенорита, б – малахита, в – азурита в растворах 1.0 (1), 2.0 (2), 3.0 М NH_3 (3). Чёрные треугольники на рис. 9б – экспериментальные данные работы [9].

также принадлежит комплексу $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, но область доминирования смещается в диапазон более низких значений pH (6.2–9.7). Очевидно, что pH раствора – важный показатель, позво-

ляющий определять область нахождения меди в растворенном виде.

Для выяснения поведения и механизма взаимодействия твердых фаз системы с концентрированными растворами аммиака определена концентрация меди при растворении тенорита, малахита и азурита в растворах 1.0, 2.0 и 3.0 М NH_3 в диапазоне температур 20–100°C (рис. 9).

При повышении температуры от 20 до 100°C растворимость оксида и основных карбонатов меди уменьшается. Основной формой меди при растворении тенорита, малахита и азурита в 1.0 и 3.0 М NH_3 , так же как и в 2.0 М NH_3 , являются медно-аммиачные комплексы. Наиболее выражено изменение растворимости тенорита в 3.0 М NH_3 , содержание меди при растворении Tnr уменьшается в 5 раз при повышении температуры от 20 до 100°C (рис. 9а). В менее концентрированных растворах температурная зависимость выражена слабее. Зависимость содержания меди в растворе от температуры при растворении малахита и азурита в растворах 1.0–3.0 М NH_3 близка к линейной и выражена менее резко, чем у тенорита (рис. 9б, 9в).

Абсолютные значения концентрации растворенной меди в процессе растворения малахита и азурита очень близки и также возрастают с увеличением концентрации аммиака. Концентрация меди при растворении малахита и азурита в десятки раз превышает таковую при растворении тенорита при 20°C и более чем на два порядка при 100°C. Полученные данные по растворимости малахита находятся в полном соответствии с экспериментальными данными авторов [9] (рис. 9б).

Растворение малахита в 1.0–3.0 М растворах NH_3 происходит инконгруэнто с образованием фазы тенорита (рис. 10а). При повышении температуры от 20 до 100°C доля тенорита возрастает с 19 до 29% в 1.0 М NH_3 и более выраженно при повышении концентрации аммиака: с 65 до 98% в 3.0 М NH_3 . Растворение азурита также происходит инконгруэнто. При взаимодействии с 1.0 М NH_3 азурит растворяется с образованием 100% малахита, с 2.0 и 3.0 М раствором NH_3 – с образованием фаз малахита и тенорита. Доля тенорита тем больше, чем выше концентрация раствора и температура (рис. 10б). Существенное влияние температуры на соотношение фаз при растворении малахита и азурита прослеживается до 70–80°C. Таким образом, в водных 1.0–3.0 М растворах аммиака тенорит ограничивает растворимость меди в процессе выщелачивания малахита и азурита.

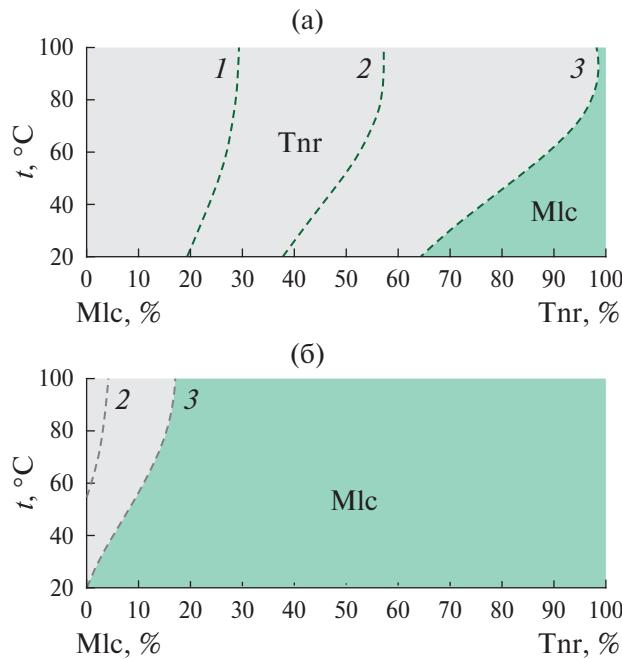


Рис. 10. Соотношение твердых фаз в процессе инконгруэнтного растворения: а – малахита (Mlc); б – азурита (Azu) в растворах 1.0 (1), 2.0 (2), 3.0 М NH_3 (3).

В целом установленное высокое содержание меди (0.16–0.60 моль/кг при 20°C) при растворении малахита и азурита в 1.0–3.0 М NH_3 показывает, что применение водных растворов аммиака высокоэффективно: 1) для извлечения меди из руд с высокой карбонизацией, когда кислотное выщелачивание экономически нецелесообразно из-за большого расхода кислоты; 2) при выщелачивании руд с высоким содержанием рассеянной меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Условия фазообразования в системе $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ исследованы с помощью метода термодинамического моделирования. Определены поля устойчивости твердых фаз системы и рассчитаны составы растворов, равновесных с теноритом (Tnr), малахитом (Mlc) и азуритом (Azu).

Показано, что в условиях, близких к условиям зоны окисления, при повышении температуры от 25 до 100°C поля стабильности тенорита, малахита и азурита смешаются в область более высоких значений парциального давления CO_2 (более низких значений pH раствора). Влияние температуры на устойчивость фаз в рассматриваемой системе заключается в повышении стабильности тенорита относительно малахита и малахита относительно азурита. Кристаллиза-

ция малахита и азурита при повышении температуры происходит из растворов, содержание меди в которых выше, чем при 25°C.

Проведена оценка влияния раствора аммиака ($C_{\text{NH}_3} = 0.01$ моль/кг; $t = 25, 100^\circ\text{C}$) на процесс образования и поведение твердых фаз при взаимодействии подземных вод с медными контейнерами, которые предполагается использовать для захоронения радиоактивных отходов. Рассмотрены условия и механизм образования тенорита и малахита, которые создают пассивирующий слой на поверхности медных контейнеров.

Установлена зависимость концентрации меди в растворе при растворении тенорита, малахита и азурита от температуры (20–100°C) и концентрации аммиака 1.0–3.0 моль/кг. Показано, что высокая концентрация меди в растворе достигается при увеличении концентрации раствора аммиака и понижении температуры. Концентрация меди при растворении тенорита на 1.5–2 порядка ниже, чем при растворении малахита и азурита. Тенорит, образующийся в процессе инконгруэнтного растворения малахита и азурита, ограничивает растворимость меди в аммиачных растворах. Использование результатов термодинамического моделирования, в том числе данных по растворению Tnr, Mlc и Azu в аммиачных растворах, позволяет подобрать оптимальные параметры процесса выщелачивания, моделировать состав рабочего раствора и изменять его в зависимости от состава исходной руды.

В целом применение метода термодинамического моделирования существенно расширяет возможности изучения природных и сложных техногенных систем [30] и может значительно дополнить имеющиеся данные по условиям образования минералов меди.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность В.Н. Зырянову за критические замечания при обсуждении результатов, А.Ф. Редькину и А.В. Плясунову за консультации по проведению термодинамических расчетов. Мы признательны рецензентам за дискуссию и полезные рекомендации, а также редакции журнала за внимание к нашей публикации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0044457X25010105>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. Л.: Изд-во АН СССР, 1955. 231 с.
2. Preis W., Gamsjäger H. // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 631.
<http://dx.doi.org/10.1006/jcht.2002.0928>
3. Schindler P., Reinert M., Gamsjäger H. // Helv. Chim. Acta. 1968. V. 51. P. 1845.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19680510805>
4. Symes J.L., Kester D.R. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2219.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90218-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90218-7)
5. Puigdomenech I., Taxén C. Thermodynamic data for copper. Implications for the corrosion of copper under repository conditions. Technical Report SKB-TR-00-13. Stockholm, 2000. 96 p.
6. Орехова Н.Н., Шадрунова И.В. Образование и комплексная переработка природно-техногенных вод при эксплуатации медно-цинково-колчеданных месторождений. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2015. 185 с.
7. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО / Под ред. Линге И.И., Полякова Ю.Д. М.: Изд-во Комтехпринт, 2015. 208 с.
8. Arzutug M.E., Kocakerim M.M., Copur M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. № 43. P. 4118.
<https://doi.org/10.1021/ie0342558>
9. Wang Xi, Chen Qiyuan, Huiping Hu et al. // Hydrometallurgy. 2009. № 99. P. 231.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.011>
10. Radmehr V., Koleni S.M.J., Khalesi M.R. et al. // J. Inst. Eng. India Ser. D. 2014. V. 94. P. 95.
<https://doi.org/10.1007/s40033-013-0029-x>
11. Aracena A., Vivar Y., Jerez O., Vásquez D. // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 2015. V. 36. P. 317.
<https://doi.org/10.1080/08827508.2015.1004404>
12. Aracena A., Pino J., Jerez O. // Metals. 2020. № 10. P. 833.
<https://doi.org/10.3390/met10060833>
13. Turan M.D., Ramazan O., Turan M. et al. // Mining, Metallurgy & Exploration. 2020. V. 37. P. 1349.
<https://doi.org/10.1007/s42461-020-00241-6>
14. Velásquez-Yévenes L., Ram R. // Cleaner Eng. Technol. 2022. V. 9. P. 100515.
<https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100515>
15. Panayotova M., Panayotov V. // J. Scient. Appl. Res. 2017. V. 11. P. 10.
16. Shvarov Yu.V., Bastrakov E. HCh: a Software Package for Geochemical Equilibrium Modeling: User's Guide (AGSO RECORD 1999/y). Canberra: Austr. Geol. Surv. Organisation; Dept. Industry, Science and Resources. 1999. 57 p.
17. Русанов А.И. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 4. С. 497.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22040011>
18. Рыженко Б.Н. Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М.: Наука, 1981. 191 с.
19. Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. // Am. J. Sci. 1981. № 281. P. 1249.
<https://doi.org/10.2475/ajs.281.10.1249>
20. Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Тимохина И.В. Синтез и основные свойства ювелирно-поделочного малахита. Синтез минералов. Т. 1. Александров, 2000. 662 с.
21. Рыбникова Л.С., Рыбников П.А., Тютков О.В. // Водное хозяйство России. 2014. № 6. С. 77.
22. Nienhuis J., Robbiola L., Giuliani R. et al. // e-Preservation Sci. 2016. V. 13. P. 23.
23. Lytle D.A., Wahman D., Schock M.R. et al. // Chem. Eng. J. 2019. V. 355. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.106>
24. Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). М.: ИГЕМ РАН, 2017. 384 с.
25. Suzuki Y., Hisamatsu Y. // Corros. Sci. 1981. V. 21. P. 353.
26. Зуев В.А., Букаты М.Б., Хафизов Р.Р. // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2008. № 6. С. 531.
27. Cole J.J., Prairie Y.T. // Reference Module Earth Systems Environ. Sci. 2014.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.09399-4>
28. Алексеева О.В., Смирнова Д.Н., Носков А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 8. С. 1021.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600299>
29. Künkül A., Kocakerim M.M., Yapıcı S. et al. // Int. J. Miner. Process. 1994. V. 41. P. 167.
[https://doi.org/10.1016/0301-7516\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/0301-7516(94)90026-4)
30. Рудской А.И., Кузнецов Н.Т., Иванов В.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 5. С. 694.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600068>

THERMODYNAMIC MODELING OF PHASE FORMATION CONDITIONS IN THE SYSTEM CuO-CO₂-H₂O-NH₃

T. M. Bublikova^a, * T. V. Setkova^a, V. S. Balitsky^a

^aKorzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: tmb@iem.ac.ru

Phase formation in the CuO–CO₂–H₂O–NH₃ system has been studied using thermodynamic modelling in the temperature range of 20–100°C, $p^o = 0.1$ MPa and ammonia concentrations of 0, 0.01 and 2.0 mol/kg. The stability fields of tenorite [CuO], malachite [Cu₂CO₃(OH)₂], azurite [Cu₃(CO₃)₂(OH)₂] were determined and the compositions of the solutions in equilibrium with the solid phases were calculated. The effect of temperature and ammonia concentration on the change in phase relations in the system was shown. It was found that during the interaction of tenorite, malachite and azurite with ammonia solutions 1.0–3.0 mol/kg, the copper content in the solution increased with increasing ammonia concentration and decreased with increasing temperature. The results presented provide a basis for understanding the mechanism of mineral formation in aqueous copper-carbonate systems, as well as for solving a number of environmental problems and developing technological processes for ammonia leaching.

Keywords: thermodynamic modeling, tenorite, malachite, azurite, ammonia solutions

ТЕРМОХИМИЯ И ФТОРИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕТРАФТОРИДА ЦЕРИЯ

© 2025 г. М. И. Никитин^a, Д. Б. Каюмова^a, А. С. Алиханян^{a,*}

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

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

Поступила в редакцию 13.05.2024 г.

После доработки 11.10.2024 г.

Принята к публикации 17.10.2024 г.

Критически рассмотрены литературные экспериментальные данные по термической устойчивости и фторирующей способности фторида церия(IV). Из опытов совместного фторирования $\text{CeF}_3(\text{k})$ и платины определено значение $\Delta_f H^\circ(\text{CeF}_4, \text{k}, 298 \text{ K}) = -1939.9 \pm 7.6 \text{ кДж/моль}$. Выбрана наиболее надежная величина энталпии сублимации тетрафторида церия $\Delta_f H^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ K}) = 270.2 \pm 1.7$ и рассчитана $\Delta_f H^\circ(\text{CeF}_4, \text{г}, 298 \text{ K}) = -1669.6 \pm 7.8 \text{ кДж/моль}$. Выполнено сравнение $\text{CeF}_4(\text{k})$ с другими твердофазными фторирующими агентами.

Ключевые слова: фториды церия, термическая стабильность, стандартная энталпия образования, гетерогенные равновесия

DOI: 10.31857/S0044457X25010118, EDN: CVCUYC

ВВЕДЕНИЕ

Фториды церия – удобные исходные полупродукты, используемые в различных технологических процессах, таких как производство твердых электролитов, специальных оптических стекол и лазерных материалов, композитов для хранения водорода и получение церия методом металлургии [1–3]. В частности, тетрафторид церия находит применение в качестве фторирующего агента при синтезе неорганических и органических фторидов [4]. Из-за отсутствия экспериментальных данных в литературе приводятся лишь грубые и ненадежные оценки термодинамических характеристик фторидов церия(I) и церия(II). Поэтому ниже будут рассмотрены только экспериментальные работы [5–16], в которых были исследованы фториды церия(III) и церия(IV), и справочные данные из работ [17–19].

ВЫБОР ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРИДОВ ЦЕРИЯ

Все упомянутые в работе термодинамические характеристики рассматриваемых веществ (стандартные энергия Гиббса, энталпия образования и сублимации, энтропия, приведенный термодинамический потенциал и давление насыщенного пара) взяты из литературы или вычислены на их основе и приведены в табл. 1. Все данные из цитируемых работ были критически

проанализированы и в некоторых случаях пересчитаны, причем часть полученных значений отличалась от рекомендаций авторов измерений. Погрешности величин приведены с точностью, указанной в цитируемой работе, а в случае, когда некоторая величина была рассчитана, для нее приведена вычисленная расширенная неопределенность в соответствии с ГОСТ 34100.3-2017. Для оценки надежности опубликованных экспериментальных значений были рассмотрены условия проведения экспериментов, отсутствие побочных реакций или, наоборот, их учет, воспроизводимость данных и согласованность величин, рассчитанных разными способами.

Разница между определенными разными методами значениями стандартной энталпии образования как кристаллического трифторида [5–7], так и кристаллического тетрафторида [12, 13, 17] церия заметно выходит за пределы погрешностей измерений. В настоящей работе принята величина $\Delta_f H^\circ(\text{CeF}_3, \text{k}, 298 \text{ K}) = -1735.6 \pm 5.5 \text{ кДж/моль}$, основанная на измерениях [6] с учетом термодинамических функций, выбранных из наиболее поздних источников [17]. Небольшое расхождение с данными [17] связано, очевидно, с измененным набором необходимых термодинамических функций. Их рекомендуемые величины взяты для $\text{CeF}_3(\text{г})$ из [18], для $\text{CeF}_3(\text{k})$ из [8]. Значения энталпии образования кристаллического тетрафторида церия, определенные методом ка-

Таблица 1. Экспериментальные и справочные работы по термодинамическим свойствам фторидов церия

Год, цитируемая работа	Метод исследования	Значение и погрешность	Год, цитируемая работа	Метод исследования	Значение и погрешность			
CeF_3								
$\Delta H^\circ(\text{CeF}_3, \text{k}, 298 \text{ K}), \text{кДж/моль}$								
1969 [5]	Калориметрия растворения	-1682 ± 6	1981 [12]	Калориметрия растворения	-1935.2 ± 4.1			
1976 [6, 17]	ЭДС	-1732.594 ± 4.184	1982 [13]	Расчет	-1945.6 ± 17.5			
2003 [7, 8, 19]	Фторная калориметрия	-1689.2 ± 5.0	1978 [17]	Справочная величина	-1769.413 ± 8.368			
$\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_3, 298 \text{ K}), \text{кДж/моль}$								
1968 [9]	МС	414.2 ± 12.6	1982 [13]	Эффузия из Pt	278.4 ± 12.4			
1977 [10]	Расчет в приближении жесткий ротор–гармонический осциллятор	430.1 ± 11.7	1988 [14]	Эффузия из LaF_3	209.4			
1978 [17]	Справочная величина	414.132 ± 0.836	2013 [15]	Эффузия из Pt	252 ± 5			
2003 [7]	Расчет из ранее опубликованных данных	438.3 ± 2.0	2015 [16]	ДСК, МС Пересчет к 298 К из данных по ZrF_4 и UF_4	268 ± 14 (II закон) 274 ± 12 (III закон)			
2007 [8]	Расчет из ранее опубликованных данных	439.6	$\Delta H^\circ(\text{CeF}_4, \text{г}, 298 \text{ K}), \text{кДж/моль}$					
1978 [17]	Вычисленная величина	1316.462 ± 4.184	1982 [13]	МС	-1651.1 ± 12.4			
2003 [7]	Вычисленная величина	-1262.4 ± 5.4	$C_p(\text{CeF}_4, 298 \text{ K}) \text{ Дж}/(\text{моль К})$					
1961 [11, 17]	Адиабатический калориметр	93.470 ± 0.292	Нет данных					
2007 [8]	Расчет	92.15	$S^\circ(\text{CeF}_3, \text{k}, 298 \text{ K}), \text{Дж}/(\text{моль К})$					
1961 [11, 17]	Адиабатический калориметр	115.227 ± 0.418	1978 [17]	Справочная величина	138.072 ± 12.552			
2007 [8, 18]	Справочная величина	119.42	$S^\circ(\text{CeF}_4, \text{k}, 298 \text{ K}), \text{Дж}/(\text{моль К})$					

лориметрии растворения в [12] или полученные комбинацией энталпий нескольких реакций с участием газообразных CeF_3 и CeF_4 в [13], представляются весьма ненадежными из-за ряда факторов, подробно рассмотренных ниже. С другой стороны, рекомендованная в [17] величина основана на данных более ранних работ (1976), недостатки которых уже разобраны в [15, 16].

Энталпия сублимации $\Delta H^\circ(\text{CeF}_3, 298 \text{ K})$ была определена в работах [7–10], в качестве рекомендуемой принята величина $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_3, 298 \text{ K}) = -439.6 \pm 2.0 \text{ кДж/моль}$, полученная на основе анализа литературных данных в работе [8].

Термодинамические функции газообразного тетрафторида церия рассчитаны нами в приближении жесткий ротор–гармонический осциллятор с использованием структуры, молекуляр-

ных постоянных и колебательных частот, взятых из работы [20]. Полученные величины приведенного термодинамического потенциала $\left(\Phi'(T) = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} \right)$, стандартной энтропии при температуре T ($S^\circ(T)$) и изменения энталпии вещества при изменении температуры от 298 К до T ($H^\circ(T) - H^\circ(298 \text{ K})$) представлены в табл. 2. Изменение энталпии $\text{CeF}_4(\text{г})$ при изменении температуры от 0 до 298 К составило $H^\circ(298) - H^\circ(0) = 24.738 \text{ кДж/моль}$.

Экспериментальные данные для расчета термодинамических функций кристаллического тетрафторида церия или их оценки в литературе отсутствуют, за исключением работы [17]. Исходная статья [21] 1976 г. не содержит информации о происхождении величины “ $S_f, 298,15(\text{CeF}_4, \text{k})$ ”, $298,15(\text{CeF}_4, \text{k})$,

Таблица 2. Термодинамические функции газообразного фторида церия(IV)

T, K	$\Phi'(T)$, Дж/(моль К)	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(298 \text{ K})$, кДж/моль
298	354.119	354.120	0.000
700	373.561	423.829	35.188
800	380.914	433.859	42.356
900	388.097	442.534	48.994
1000	395.020	450.199	55.179
1100	401.651	457.089	60.982

зато содержит арифметические ошибки. Поэтому термодинамические функции $\text{CeF}_4(\text{k})$ приняты такими же, как для $\text{CrF}_4(\text{k})$ [18] с учетом вклада по Латимеру (к величине энтропии прибавлено 15 Дж/(моль К)), а $H^\circ(T) - H^\circ(298 \text{ K})$ такая же, как для $\text{CrF}_4(\text{k})$. Разница между величинами энтропии, выбранными нами из данных по тетрафториду хрома и из работы [17], составляет ~ 44 Дж/(моль К). Правильность сделанного выбора подтверждается лучшим согласием стандартной энталпии сублимации CeF_4 , рассчитанной в соответствии со II и III законами термодинамики по данным [16].

Диаграмма состояния системы $\text{CeF}_3\text{--CeF}_4$, изученная с помощью РФА, визуального и термического анализа, представляет собой простую эвтектику с составом в диапазоне $\text{CeF}_{3.66}\text{--CeF}_{3.71}$ (принято $\text{CeF}_{3.68}$) при температуре 808°C [22] (рис. 1). Существование твердых растворов не обнаружено. Авторы работы [22] не смогли исследовать систему при температурах выше 1200°C , поскольку при этих температурах жидкость становится нестабильной и образует твердый трифторид церия, газообразные фтор и фториды церия. В отсутствие точно контролируемого давления нельзя было определить температуру начала нестабильности, поэтому авторами на рисунке была проведена широкая заштрихованная полоса.

АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Долгое время, начиная со времени синтеза в 1934 г., процесс парообразования фторида церия(IV) описывался противоречиво. Так, диапазон термической стабильности $\text{CeF}_4(\text{k})$ изменился от 400°C с последующим разложением на

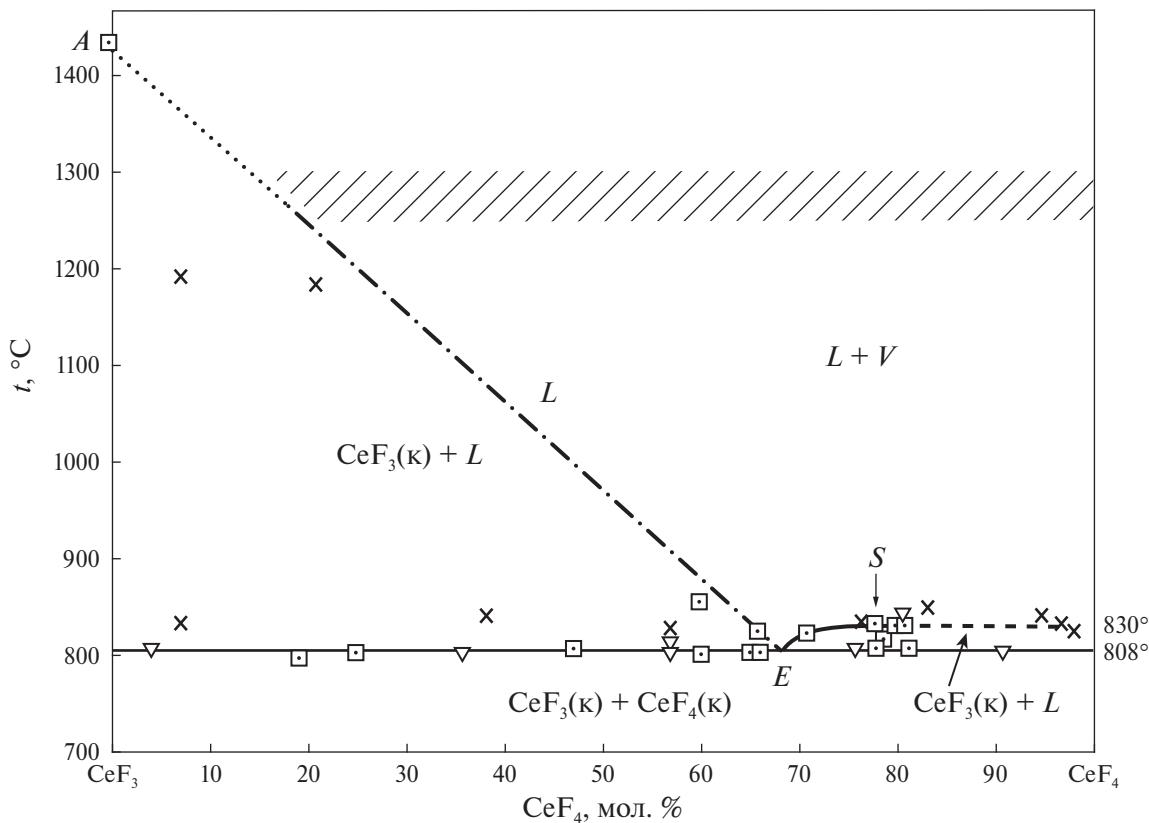


Рис. 1. Адаптированная ориентировочная фазовая диаграмма $\text{CeF}_4\text{--CeF}_3$ [22], где \square — точки, полученные в результате термического анализа; ∇ — точки, полученные путем дифференциального термического анализа; \times — закаленные составы; $///$ — область, в которой невозможно описать поведение системы в зависимости от температуры.

фтор и трифторид [23] до конгруэнтного плавления при 841°C, протекающего практически без разложения [24]. Соответственно, по-разному был описан и состав газовой фазы: от F₂ [23] до CeF₄, парциальное давление которого не изменилось [24].

Химически достаточно активный CeF₄ даже при умеренно высоких температурах способен взаимодействовать с материалом аппаратуры, который не должен выделять газ, и возможными примесями в препарате, образуя легколетучие продукты. Главной и трудноустранимой примесью является адсорбированная вода, которая приводит к термогидролизу с образованием фторида водорода. Вклад парциального давления CeF₄ в общее может оказаться крайне малым. Поэтому работы, в том числе цитированные в [17], в которых измерялось общее давление, не рассматриваются. Более подробно это обсуждается в [15, 16]. В этих работах, в отличие от более ранних, как и в [13], было исследовано испарение тетрафторида церия методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом (ионизация электронным ударом) состава пара и получены наиболее достоверные и точные результаты, объясняющие расхождение состава газовой фазы.

Синтезированный в [16] препарат CeF₄(к) был охарактеризован авторами с помощью РФА и элементного анализа. Авторы предприняли все возможные меры, чтобы избежать погрешностей. Все манипуляции с препаратом проводили в инертной атмосфере сухого бокса (отсутствие воды подтверждено методом ДСК), и тепловые эффекты, связанные с присутствием воды в образцах, не были обнаружены. Использовали эндоцентрические камеры из платины или пассивированного в атмосфере фтора никеля. Постоянство давления CeF₄ в ходе изотермического испарения контролировали по ионному

току $I(\text{CeF}_3^+/\text{CeF}_4)$, так как доля молекулярного иона в масс-спектре была крайне мала. Полноту испарения определяли по его резкому уменьшению до уровня фона. Образующийся при испарении CeF₃(к) определяли гравиметрически, а массу испарившегося фторида церия(IV) вычисляли по разности массы камеры с образцом до и после опыта. Процесс парообразования, реакции и механизмы их протекания подробно описаны в работах [15, 16].

Полученные в [16] результаты по давлению насыщенного пара и рассчитанные нами из этих данных по III закону энталпии $\Delta_s H^\circ(298 \text{ K})$ приведены в табл. 3. Многократное исследование температурной зависимости ионного тока CeF₃⁺ при повышении и снижении температуры в интервале 723–923 K позволило авторам [16] определить по II закону энталпии сублимации $\Delta_s H^\circ(840 \text{ K})$ с хорошей воспроизводимостью.

С принятymi в данной работе термодинамическими функциями CeF₄(к) видно хорошее согласие результатов расчетов $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ K})$ по II и III законам. Использование $\Phi'(\text{CeF}_4(\text{k}), T)$ из [17] приводит к неоправданно большому несоответствию. Следует отметить, что в [16] для расчета по III закону использовали величины $\Delta_s \Phi'(\text{CeF}_4, T)$ для ZrF₄ и UF₄, которые дают значения $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ K}) = 269$ и 267 кДж/моль, практически совпадающие с величиной, полученной в этой работе.

Отметим, что при проведении масс-спектрального эксперимента при максимальной температуре ионные токи, полученные при ионизации образующихся при взаимодействии с материалом камеры фторидов платины, были неизмеримо малы. Для сравнения в табл. 3 приведены величины давления пара CeF₄, полученные в работе [13], пересчитанные нами с использованием термодинамических функций,

Таблица 3. Давление насыщенного пара P° и стандартная энталпия сублимации $\Delta_s H^\circ(298 \text{ K})$ CeF₄

$P^\circ \times 10^{-6} \text{ атм}$ (873 K), [16]	$\Delta_s H^\circ(298 \text{ K})$ (III закон), кДж/моль	$\Delta_s H^\circ(840 \text{ K})$ (II закон), кДж/моль [16]	T, K [13]	$P \times 10^{-4},$ атм [13]	$P^\circ \times 10^{-4},$ атм [16]	$a(\text{CeF}_4)$
3.33	268.8	255.9	975	2.85	0.933	3.06
2.93	269.8	263.9	1007	4.47	2.52	1.78
2.63	270.6	248.5	1013	2.54	3.02	0.84
3.03	269.5	252.3	1037	1.49	6.04	0.25
2.12	272.1	254.1	1057	7.98	10.5	0.76
		259.9	1088		23.7	—
		256.9	1130	6.88	66.1	0.10
		266.1	1023*	1.31	4.04	0.33

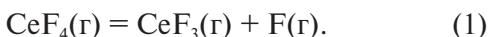
*Здесь и в других таблицах измерение в системе CeF₃–CeF₄–Pt без напуска фтора.

$\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ K}) = 270.2 \pm 1.7 \text{ кДж/моль}$ (III закон); $275.9 \pm 5.9 \text{ кДж/моль}$ (II закон).

принятых в этой работе, и отнесенные к давлению насыщенного пара из [16].

Видно, что активность CeF_4 , рассчитанная по формуле $a = P[13]/P^\circ$, имеет либо абсурдную величину, либо явно меньше единицы и никак не коррелирует с температурой. Причиной этого является несовершенство примененных в [13] методики синтеза CeF_4 и способа обработки экспериментальных данных, а также использование ненадежных величин из литературы. В [13] для синтеза CeF_4 использовали фторирование кристаллического CeF_3 в снабженной системой напуска молекулярного фтора платиновой эфузионной камере, установленной вблизи ионно-оптической системы масс-спектрометра с ионизацией электронным ударом. Применение столь агрессивного реагента может приводить к весьма существенным изменениям коэффициента чувствительности прибора в ходе измерений.

Целью работы было определение констант равновесия реакции (1).



Состав пара определяли масс-спектрометрически при ионизации электронным ударом. Наблюдавшиеся при напуске фтора ионы CeF_3^+ были отнесены к диссоциативной ионизации молекулы CeF_4 , а не к прямой ионизации CeF_3 , так как давление насыщенного пара CeF_3 при температурах опыта неизмеримо мало [13]. Масс-спектр ионов, содержащих платину, расшифровывали по индивидуальным масс-спектрам молекул PtF_2 и PtF_4 [25, 26], причем присутствие в паре молекул PtF_3 исключалось. Давление атомарного фтора рассчитывали по отношениям суммарных ионных токов $\sum I(\text{PtF}_n)$ из молекул PtF_4 и PtF_2 и константе $K^\circ(T)$ реакции (2):



Необходимый для нахождения давления пара CeF_4 коэффициент чувствительности прибора k рассчитывали по $K^\circ(T)$ реакции (3):



$$K^\circ((3), T) = k T \sum I(\text{PtF}_2) [\sum I(\text{PtF}_2)/\sum I(\text{PtF}_4)] [\sigma(\text{PtF}_4)/\sigma(\text{PtF}_2)^2], \quad (4)$$

где $K^\circ((3), T)$ – константа реакции (3), k – коэффициент чувствительности прибора, T – температура, $I(i)$ – полный ионный ток, образованный при ионизации i -го компонента, $\sigma(i)$ – полное сечение ионизации i -го компонента газовой фазы.

Следует отметить, что в [13], кроме температур и масс-спектра CeF_4 , не приведены пер-

вичные экспериментальные данные в виде ионных токов. Это не позволяет провести расчеты итоговых величин. Необходимость этого вызвана использованием в [13] литературных данных об энталпиях образования газообразных PtF_2 и PtF_4 и константах равновесия некоторых реакций с их участием [25, 26]. В более поздней работе [27] эти значения существенно изменены. Например, в [13] принята величина $\Delta(\Delta_f H^\circ(\text{PtF}_4) - \Delta H^\circ(\text{PtF}_2)) = -384.4$ кДж/моль (298 К), а в [27] – значение -335.5 кДж/моль (0 К). В [27] вместо реакции (1) для расчетов использовали реакцию (5) в предположении одиничных активностей CeF_3 и CeF_4 :



В табл. 4 сопоставлены результаты обработки, по-видимому, одних и тех же экспериментальных данных, полученных в работе [13] и скорректированных в [27]. Эти результаты сильно различаются и приводят к совершенно разным итоговым величинам $\Delta H^\circ(\text{CeF}_4, \text{г})$ (-1651.9 кДж/моль (298 К) и -1609 кДж/моль (0 К)), что обусловлено в основном расхождением в величинах энталпий образования фторидов платины.

Учитывая это, в дальнейших расчетах целесообразно использовать следующие наиболее надежные сведения:

1) в системе $\text{CeF}_3-\text{CeF}_4$ (рис. 1) до температуры эвтектики 1081 К активности $a(\text{CeF}_3) = a(\text{CeF}_4) = 1$ [22];

2) выбранные выше значения энталпии сублимации CeF_4 и CeF_3 $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ K}) = 270.2 \pm 1.7$ кДж/моль; $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_3, 298 \text{ K}) = 439.6 \pm 2.0$ кДж/моль и энталпии образования $\text{CeF}_3(\text{k})$ $\Delta_f H^\circ(\text{CeF}_3, \text{k}, 298 \text{ K}) = -1735.6 \pm 5.5$ кДж/моль;

3) отношение суммарных ионных токов из молекул PtF_4 и PtF_2 в [13, 27] рассчитано с приемлемой, слабо влияющей на результаты погрешностью;

4) наиболее надежные энталпии образования фторидов платины приведены в работах [28–30];

5) при температурах выше эвтектической активность CeF_4 оценена по диаграмме состояния системы $\text{CeF}_3-\text{CeF}_4$ [22] (рис. 1) и принята равной его мольной доле на основании модели идеального раствора.

На основании предложенных рекомендаций можно записать уравнение реакции (6), константа равновесия которой описывается уравнением (7). Результаты расчета представлены в табл. 5 и на рис. 2.

Таблица 4. Парциальное давление тетрафторида церия $P(\text{CeF}_4)$, энталпия $\Delta_r H^\circ$ и энергия Гиббса $\Delta_r G^\circ$ реакции (1), константа равновесия и энталпия $\Delta_r H^\circ$ реакции (5)

$T, \text{ К}$	$P(\text{CeF}_4) \times 10^{-4}, \text{ атм}$ [13]	$\Delta_r G^\circ(1), \text{ кДж/моль}$ [13]	$\Delta_r H^\circ((1), 298 \text{ К}), \text{ кДж/моль}$ [13]	$P(\text{CeF}_4) \times 10^{-4}, \text{ атм}$ [27]	$-\ln K^\circ(5)$ [27]	$\Delta_r H^\circ((5), 298 \text{ К}), \text{ кДж/моль}$ [27]
975	2.85	303.1	452.3	0.85	37.43	324
1007	4.47	293.4	446.8	1.3	35.22	318
1013	2.54	292.9	447.7	0.94	35.08	319
1037	1.49	280.6	439.3			
1048				7.0	31.69	301
1057	7.98	271.2	432.6			
1073				4.0	29.05	286
1088	0.121*	262.7	428.8	0.79	30.02	300
1130	6.88	266.3	439.7	2.6	29.15	305
1023	1.31	288.4	444.8	4.5	33.83	312

* Видимо, опечатка.

Таблица 5. Константа равновесия и стандартная энталпия реакции (6), кДж/моль

$T, \text{ К}$ [13]	$\Sigma(\text{PtF}_4)/\Sigma(\text{PtF}_2)$	$K^\circ(6), T \text{ К} \times 100^*$	$-\Delta_r H^\circ(6), 298 \text{ К}^*$
975	3.3	2.63	22.0
1007	1.57	1.25	16.9
1013	0.92	0.733	12.6
1037	0.52	0.414	8.19
1057	0.24	0.191	1.78
1088 **	0.12	0.210	3.03
1130 **	0.1	0.200	3.21
1023	0.29	0.231	2.96

Среднее значение $-3.8 \pm 5.3 \text{ кДж/моль}$

*Величины, выделенные в таблице курсивом и отмеченные символом x на рис. 2, в дальнейших расчетах не использовали.

** $(\text{CeF}_4) = 0.7$ при 1088 К и 0.6 при 1130 К (по рис. 1 из [22]).



$$K^\circ((6), T \text{ К}) = [\sigma(\text{PtF}_2)/\sigma(\text{PtF}_4)] \times [\Sigma I(\text{PtF}_4)/\Sigma I(\text{PtF}_2)]/[a(\text{CeF}_3)/a(\text{CeF}_4)]^2, \quad (7)$$

где $K^\circ((6), T)$ – константа реакции (6), $\sigma(i)$ – полное сечение ионизации i -го компонента газовой фазы, $I(i)$ – полный ионный ток, образованный при ионизации i -го компонента, $a(i)$ – активность i -го компонента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рекомендуемая величина $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_3, 298 \text{ К}) = 439.6 \text{ кДж/моль}$ и детали выбора изложены в работе [8], откуда $\Delta_r H^\circ(\text{CeF}_3, \text{г}, 298 \text{ К}) = -1735.6 + 439.6 = -1296.0 \pm 5.9 \text{ кДж/моль}$.

Отмеченные выше достоинства работ [15, 16] по определению давления насыщенного пара фторида церия(IV) являются следствием преодоления недостатков более ранних работ [23, 24]. В настоящей работе принята определенная по

III закону стандартная энталпия сублимации тетрафторида церия $\Delta_s H^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ К}) = 270.2 \pm 1.7 \text{ кДж/моль}$.

Энталпии реакций (2) и особенно (1), в которых участвует газообразный CeF_4 , требуют неоправданно громоздкого расчета. Однако главным недостатком их использования является отсутствие экспериментальной проверки достижения этими реакциями равновесия, особенно при температурах ~ 1000 К и ниже. Именно в этом интервале происходят значительные изменения состава пара, т. е. парциального давления ди-, три- и тетрафторидов платины [28]. Не исключено, что именно недостижение равновесия позволило измерить температурную зависимость давления насыщенного пара CeF_4 в [16] до температуры 923 К без взаимодействия с платиной. При достаточно большом температурном интервале определение энталпий реакций (1) и (2) становится некорректным, по крайней мере по II закону. Несмотря на то, что указанные недостатки для реакций (1) и (5) полностью не устраняются, при исключении трех самых низкотемпературных точек и невысоком коэффициенте корреляции R (рис. 2) для реакции (6) согласование данных расчетов по II и III законам энталпии реакции (6) (пусть и не очень удовлетворительное) в пределах погрешностей соблюдается.

Комбинация энталпии реакции $\Delta_r H^\circ((6), 298 \text{ К}) = -3.8 \pm 5.3 \text{ кДж/моль}$ и стандартных энталпий образования $\text{PtF}_4(\text{г})$ и $\text{PtF}_2(\text{г})$, равных при температуре 298 К 518.2 ± 6.2 [29] и -105.9 ± 6.7 [30] кДж/моль соответственно, позволили вычислить энталпию образования $\Delta_r H^\circ(\text{CeF}_4, \text{к}, 298 \text{ К}) = -1939.9 \pm 7.6 \text{ кДж/моль}$. С учетом принятого значения энталпии сублимации величины энталпии образования газообразного тетраф-

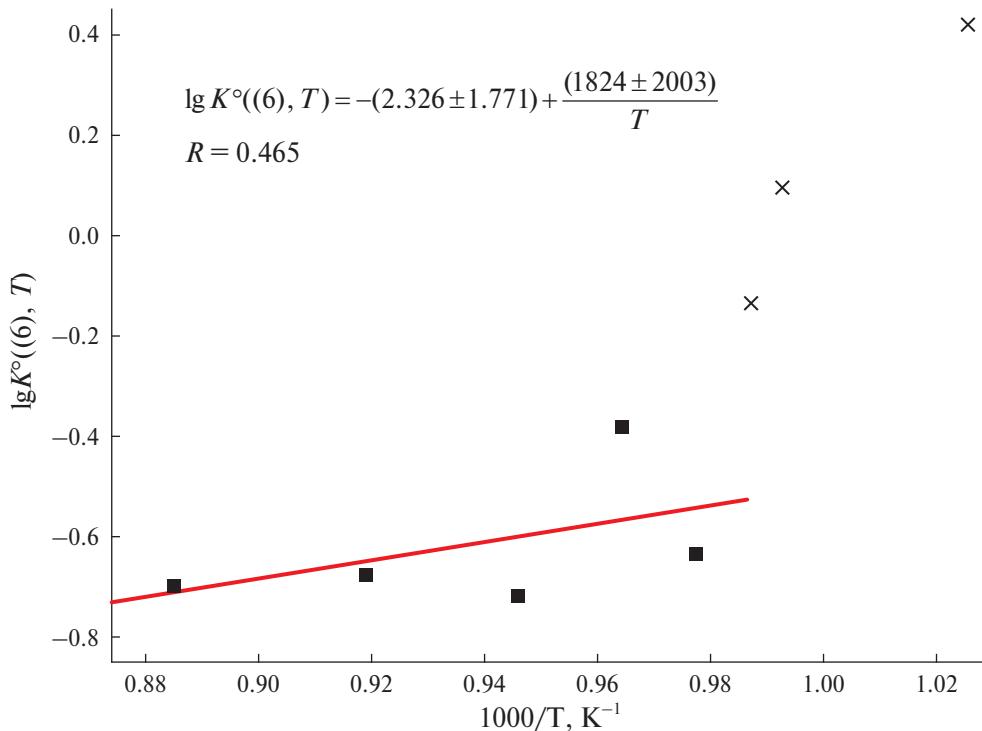
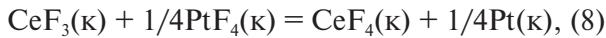


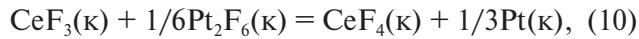
Рис. 2. Зависимость константы равновесия реакции (6) от обратной температуры. В расчетах не использовали точки, обозначенные X.

торида церия составляет $\Delta_f H^\circ(\text{CeF}_4, \text{г}, 298 \text{ К}) = -1669.6 \pm 7.8 \text{ кДж/моль}$.

Используя значения стандартных энталпий образования кристаллических фторидов платины PtF_4 и Pt_2F_6 , равных -679.5 [29] и -1051.2 кДж/моль [30] соответственно, можно дополнительно сделать две оценки для $\text{CeF}_4(\text{k})$, рассмотрев реакции (8) и (10).



$$K^\circ(8) = [a(\text{CeF}_4)/a(\text{CeF}_3)] [a(\text{Pt})/a(\text{PtF}_4)]^{1/4}, \quad (9)$$



$$K^\circ(10) = [a(\text{CeF}_4)/a(\text{CeF}_3)] [a(\text{Pt})^2/a(\text{Pt}_2\text{F}_6)]^{1/6}. \quad (11)$$

В условиях эксперимента в [13] давление фтора в эффузионной камере на начальной стадии задается его напуском из внешнего резервуара. После накопления в конденсированной фазе тетрафторида церия и фторидов платины и откачки фтора давление зависит только от температуры и соотношения активностей либо фторидов церия, либо металлической платины и ее фторидов. Предполагая последний вариант, приняли, что активности фторидов платины в выражениях $K^\circ(8)$ и $K^\circ(10)$ в температурном интервале 975–1057 К меньше единицы. Справедливость этого видна даже без проведения расчетов. Известно, что давление насыщенного пара PtF_4 уже при температуре 650 К равно 10^{-3} атм [28],

а $\text{Pt}_2\text{F}_6(\text{k})$ до температуры 700 К активно диспропорционирует на газообразный тетрафторид и металлическую платину [30]. Из-за взаимодействия с попадающим из газовой фазы на поверхность платины CeF_4 она покрывается слоем CeF_3 . Микрофотографии показывают, что этот слой не сплошной и состоит из кристаллов размером до 20 мкм [16]. Это позволяет считать активность платины близкой к единице. Как указано выше, активность три- и терафторида церия равна единице [22]. Подставив эти величины в выражения констант равновесий (8), (10), получим $K^\circ(8) > 1$ и $K^\circ(10) > 1$. В табл. 6 представлены не противоречащие друг другу оценки энталпии реакций (8) и (10). Хотя точность расчета величины энталпии образования кристаллического

Таблица 6. Оценка стандартных энталпий реакций (8), (10) при $K^\circ((6), T) > 1$, определенных по III закону

$T, \text{К}$	$<\Delta_f H^\circ((8), 298 \text{ К}), \text{ кДж/моль}$	$<\Delta_f H^\circ((10), 298 \text{ К}), \text{ кДж/моль}$
976	-0.6	-5.4
1006	-0.8	-5.7
1013	-0.8	-5.8
1048	-1.0	-6.2
1073	-1.2	-6.4
1023	-0.9	-5.9
Среднее значение		$<-0.9 \pm 0.2$
		$<-5.9 \pm 0.4$

Таблица 7. Сравнительные характеристики трифторидов некоторых *d*-элементов и фторида церия(IV)

MF	$\Delta_fH^\circ((\text{MF}_{n-1} - \text{MF}_n)\text{k})$, кДж/моль	$D^\circ(\text{MF}_{n-1}-\text{F})$, кДж/моль	$P(\text{F})$, атм (750 К)	Ссылка
MnF ₃	1046 – 852 = 194	303	1.2×10^{-12}	Данные для расчета взяты из [31]
FeF ₃	990 – 712 = 288	359	1.2×10^{-18}	
CoF ₃	861 – 672 = 189	357	2.3×10^{-12}	
CeF ₄	1939.9 – 1732.9 = 207.0	482	4.2×10^{-8}	Настоящая работа

CeF₄ по уравнениям (8) и (10) практически одинаковая, более верной оценкой является расчет по последней реакции: $\Delta_fH^\circ(\text{CeF}_4, \text{k}, 298 \text{ K}) < -1735.6 - 1051.2/6 - 5.9 < -1916.7 \text{ кДж/моль}$, что подтверждает рекомендованную величину энタルпии образования кристаллического CeF₄.

При ограниченном объеме статьи и невозможности дальнейшего расширения круга рассматриваемых веществ в этой работе не проведен анализ равновесий реакций с одновременным участием фторидов и хлоридов РЗЭ, исследованных методом калориметрии растворения. Тем не менее разность энталпий образования кристаллических фторидов церия(III) из данной работы и церия(IV) из [12] ($-1729.7 \dots -1939.9 = -210.2 \text{ кДж/моль}$) хорошо согласуется с величиной 207 кДж/моль, найденной в этой работе.

Тетрафториды переходных металлов, как правило, не используются в качестве фторирующих агентов из-за гигроскопичности, сложности их синтеза, термической неустойчивости и т.д. Гораздо удобнее применять доступные трифториды. Поэтому CeF₄(к), как и TbF₄(к), является скорее исключением. Для трифторидов характеристикой сравнения их эффективности может быть энергия разрыва связи $D^\circ(\text{MF}_{n-1}-\text{F})$ для молекулы в газовой фазе или равновесное давление атомарного фтора, определяемое разностью энталпий образования двух кристаллических фторидов $\Delta_fH^\circ(\text{MF}_{n-1}) - \Delta_fH^\circ(\text{MF}_n)$ и их активностями в конденсированной фазе. Для фторида церия(IV) не найдены аналоги с известными характеристиками. Поэтому критерием сравнения может быть равновесное давление фтора в системе три-, тетрафторид с единичными активностями. В табл. 7 приведено несколько примеров.

Видно, что тетрафторид церия является более сильным фторирующим агентом, чем трифториды марганца и кобальта. Его преимущество, по сравнению с последними, заключается в возможности применения при более высоких температурах. Так, при 900 К $P^\circ(\text{CeF}_4) = 5.5 \times 10^{-6} \text{ атм}$, а давление атомарного фтора – $1.5 \times 10^{-5} \text{ атм}$. Это объясняется достаточно большой величиной энталпии сублимации CeF₃ и очень малым парциальным давлением $P^\circ(\text{CeF}_3)$. Важно и то,

что при разложении CeF₄(к) активности CeF₄ и CeF₃ остаются равны единице, а давление атомарного фтора не меняется со временем. Поэтому CeF₄(к) является лучшим из известных реагентов для синтеза газообразного FeF₄ [32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По мнению авторов, рекомендуемые в работе термодинамические характеристики фторидов церия являются надежными величинами и могут быть использованы в научных и технических расчетах, а также при составлении справочных изданий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang R.-L., Xu W., Lian X. et al. // Small. 2024. V. 20. P. 2308348. <https://doi.org/10.1002/smll.202308348>
2. Chen T., Wu H., Zhou D. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2022. V. 33. P. 11712. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08137-5>
3. Lin H.-J., Li H.-W., Murakami H. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 735. P. 1017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.239>
4. Ayer G.B., Kleporov V.V., Pace K.A. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 5898. <https://doi.org/10.1039/D0DT00616E>
5. Добротин Р.Б., Кондратьев Ю.В., Суворов А.В. // Общая и прикладная химия: республиканский межведомственный сборник. Вып. 1. Минск: Вышэйшая школа, 1969. 257 с.
6. Холохонова Л.И., Резухина Т.Н. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 767.
7. Kovacs A., Konings R.J.M. // Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 33. Ch. 213. N.Y.: Elsevier, 2003. P. 147.
8. Червонный А.Д., Червонная Н.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1735.

9. Zmbov K.F., Margrave J.L. // Mass Spectrom. Inorg. Chem., Adv. Chem. 1968. V. 72. P. 267.
10. Myers C.E., Graves D.T. // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 4. P. 440.
11. Westrum E.F. Jr., Beale A.F. Jr. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 353.
12. Khanaev E.I., Storozhenko T.P., Afanas'ev Yu.A. Termokhimii Tetraftorida Ceriya. Deposited Doc. 1981, SPSTL 614 Khp-D81. Available in SPSTL. Russia.
13. Badtiev E.B., Chilingarov N.S., Korobov M.V. et al. // High Temp. Sci. 1982. V. 15. P. 93.
14. Gibson J.K., Haire R.G. // J. Less-Common Met. 1988. V. 144. P. 123.
15. Chilingarov N.S., Shlyapnikov I.M., Mazej et al. // ECS Transactions. 2013. V. 46. № 1. P. 191. <https://doi.org/10.1149/04601.0191ecst>
16. Chilingarov N.S., Knot'ko A.V., Shlyapnikov I.M. // J. Phys. Chem. 2015. V. 119. № 31. P. 8452. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b04105>
17. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. Глушки В.П. М.: ВИНТИ, 1974. Вып. VIII. Ч. 1. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
18. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement. B. etc.: Springer-Verlag, 1977. P. 861.
19. Binneweis M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. 2002. P. 523. <https://doi.org/10.1002/9783527618347>
20. Соломоник В.Г., Яченев А.Ю., Смирнов А.Н. // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49. № 4. С. 640.
21. Киселев Ю.М., Севастьянов В.Г., Спицын В.И. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1976. № 5. С. 959.
22. Asker W.J., Wylie A.W. // Aust. J. Chem. 1965. V. 18. P. 969. <https://doi.org/10.1071/CH9650969>
23. Klemm P. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1934. V. 220. P. 180.
24. Asker W.J., Wylie A.W. // Aust. J. Chem. 1965. V. 18. P. 959. <https://doi.org/10.1071/CH9650959>
25. Korobov M.V., Badtiev E.B., Sidorov L.N. // Dep. VINITI, 1979. № 613-79.
26. Sidorov L.N., Nikitin M.I., Korobov M.V. // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1979. V. 248. № 6. P. 1387.
27. Коробов М.В. Масс-спектральные термодинамические исследования простых и комплексных фторидов платины. Дис. ... д-ра хим. наук. М., 1979. 317 с.
28. Никитин М.И., Карпухина Е.В. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 384.
29. Никитин М.И., Карпухина Е.В. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 4. С. 531.
30. Никитин М.И. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 8. С. 1386.
31. Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Алиханян А.С. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 302.
32. Rau J.V., Cesaro S.N., Chilingarov N.S. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2003. V. 6. № 6. P. 643. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(03\)00070-4](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(03)00070-4)

TERMOCHEMISTRY AND FLUORINATING ABILITY OF CERIUM TETRAFLUORIDE

M. I. Nikitin^a, D. B. Kayumova^a, A. S. Alikhanyan^{a,*}

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

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

Experimental data on the thermal stability and fluorinating ability of cerium(IV) fluoride are critically reviewed. From experiments on the joint fluorination of CeF₃k and platinum, the value $\Delta_fH^\circ(\text{CeF}_4, \text{k}, 298 \text{ K}) = -1939.9 \pm 7.6 \text{ kJ/mol}$ was determined. The most reliable value of the enthalpy of sublimation of cerium tetrafluoride $\Delta_sH^\circ(\text{CeF}_4, 298 \text{ K}) = 270.2 \pm 1.7$ was selected and $\Delta_fH^\circ(\text{CeF}_4, \text{g}, 298 \text{ K}) = -1669.6 \pm 7.8 \text{ kJ/mol}$ was calculated. A comparison of CeF₄(k) with other solid-phase fluorinating agents was carried out.

Keywords: cerium fluorides, thermal stability, standard enthalpy of formation, heterogeneous equilibria

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ПРИ НАГРЕВАНИИ ДО 1000°C

© 2025 г. Н. Н. Бушуев^a, *, Г. К. Татосян^a

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

*e-mail: nbushuev@muctr.ru

Поступила в редакцию 29.06.2024 г.

После доработки 10.10.2024 г.

Принята к публикации 17.10.2024 г.

Методами рентгенофазового и термогравиметрического анализа установлено существование трех кристаллогидратных модификаций состава $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и определены параметры их элементарных ячеек. Дегидратация в процессе нагревания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре 250°C приводит к образованию частично обезвоженной модификации примерного состава $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее нагревание до 400°C завершается полной дегидратацией с образованием безводной моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$. Высокотемпературная триклиновая модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ существует в температурном интервале 635–900°C и разлагается при нагревании выше 900°C. Тригональная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образует твердые растворы с кристаллической матрицей $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Безводные модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ не образуют твердых растворов с безводной ромбической модификацией SrSO_4 .

Ключевые слова: сульфат стронция, двойной сульфат калия и неодима, твердые растворы, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044457X25010123, EDN: CUZVVD

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) La, Ce, Nd содержатся в фосфогипсовых отходах производства экстракционной фосфорной кислоты в количестве 1.5–2 мас. %. Поиск минеральных источников РЗЭ, в том числе на базе техногенных отходов производства экстракционной фосфорной кислоты, является актуальной задачей. В фосфогипсовых отходах также содержится до 2 мас. % Sr. Эти примеси отрицательно влияют на вяжущие свойства строительных материалов на основе гипсовых ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и полуgidратных ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) изделий. Влияние РЗЭ и Sr на совместную кристаллизацию сульфатных модификаций с сульфатом кальция мало изучено и представляет научный и практический интерес. Попутное извлечение РЗЭ и Sr в процессе формирования фосфогипсовых отходов и их утилизации также имеет большое значение.

Редкоземельные элементы широко используются в технологии изготовления материалов электроники, лазеров, квантовых генераторов и магнитных материалов [1–8]. Особый интерес представляет Nd, содержащийся в фосфогипсовых отходах на уровне 0.5–0.8 мас. %.

В работе [9] исследована бинарная система $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, в которой обнаружено существование широкой области гомогенности в концентрационном интервале 100–20 мол. % на основе изоструктурных тригональных (псевдогексагональных) модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Установлено стабилизирующее влияние K, Nd и Sr на термодинамическую устойчивость этих твердых растворов. Известно, что $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [10, 11] существует только в течение 120 мин с последующим полным обезвоживанием этого кристаллогидрата до известной устойчивой ромбической модификации SrSO_4 . Стабилизация твердых кристаллогидратных растворов объясняется гетеровалентным замещением двух ионов Sr^{2+} на ионы K^+ и Nd^{3+} . Замещение двухзарядного иона Sr^{2+} на трехзарядный ион Nd^{3+} в полиэдре SrO_9 приводит к усилению связи с молекулой кристаллогидратной воды, входящей в координационную сферу этого полиэдра за счет увеличения электростатического взаимодействия. Синтез и механизм стабилизации кристаллогидратной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ описаны в работе [12] на примере гетеровалентного замещения ионов Sr^{2+} на ионы K^+ и La^{3+} , откуда следует, что

$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ является хорошим абсорбентом редкоземельных элементов в присутствии ионов K^+ . Не менее важной задачей является изучение возможности обратной десорбции РЗЭ и К от Sr в виде соответствующих сульфатов или оксидов при термической обработке твердых растворов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Цель настоящей работы – исследование фазовых превращений в процессе термической обработки твердых растворов $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ до температуры 1000°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали 2 М растворы KCl , NdCl_3 и SrCl_2 , приготовленные из реактивов $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl и $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки “х. ч.”. Приготовленные растворы KCl , NdCl_3 и SrCl_2 смешивали, моделируя систему $[\text{KCl} + \text{NdCl}_3] - \text{SrCl}_2$ с шагом 5 мол. % с последующим добавлением расчетного количества 2 М серной кислоты. Полученные осадки подвергали рентгенофазовому и рентгеноспектральному анализу.

Элементный состав определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием рентгеновского спектрометра EDX-7000. Точный химический состав образующихся осадков твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ указан в работе [13], где приведены соответствующие объемы сливаемых 2 М растворов KCl , NdCl_3 , SrCl_2 и H_2SO_4 и методика рентгенофлуоресцентного определения элементного содержания калия, неодима и стронция. В табл. 1 представлен химический состав исходных теоретических и реально образующихся осадков твердых растворов в пересчете на мольное содержание $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1. Химический состав образцов осадков твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, мол. %

Теоретический состав		Реальный состав	
$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
90	10	90.5	9.5
80	20	85.1	14.9
70	30	79.2	21.8
60	40	72.5	27.5
50	50	66.4	33.6
40	60	58.1	41.9
30	70	51.8	48.2
20	80	43.9	56.1
10	90	31.7	68.3

Как видно из табл. 1, состав реальных осадков отличается от теоретического состава более высоким содержанием $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и, соответственно, уменьшением содержания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вследствие его более высокой растворимости в водных растворах с участием образующихся растворов HCl . Химический состав образцов твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ отвечает формуле $\text{K}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В концентрационной области с высоким содержанием (20–100 мол. %) $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образцы твердых растворов кристаллизуются в структурном типе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В концентрационной области с низким и недостаточным содержанием (0–10 мол. %) $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ твердый раствор кристаллизуется в структурном типе ромбической модификации SrSO_4 . В узкой концентрационной области 10–20 мол. % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ твердый раствор кристаллизуется в виде двух фаз: на основе тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ромбической модификации SrSO_4 .

Фазовый состав образцов исследован на дифрактометре ARL Equinox-100 (CuK_α -излучение). Однофазность образцов твердых растворов подтверждена методом индицирования соответствующих рентгенограмм. Рентгенографический анализ профилей дифракционных линий и уточнение параметров элементарных ячеек кристаллических образцов проводили с помощью камеры-монохроматора G-670 HUBER (CuK_α -излучение, шаг измерений 0.005°) и программного комплекса WinX-POW (version 2.20.2006) фирмы STOE. Точность определения параметров элементарных ячеек не превышала 0.002 Å.

Далее образцы подвергали термогравиметрическому и рентгенофазовому анализу после соответствующей выдержки образцов при различных температурах в интервале 20–1000°C. Термогравиметрический анализ (ДТА-ДТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию выполняли на синхронном термоанализаторе Netzch STA 409PC в динамическом режиме в потоке воздуха (30 мл/мин) при нагревании до 1000°C со скоростью 1–5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе содержатся сведения о существовании разных кристаллогидратных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В работе [6] приведены сведения о существовании моноклинной кристаллогидратной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а в работе [9] нами синтезиро-

вана тригональная (псевдогексагональная) кристаллогидратная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В работе [8] методом гидротермального синтеза получена безводная моноклинная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$, а в [14] в результате твердофазного синтеза при высоких температурах получена другая безводная модификация — триклиновая. В настоящей работе нами впервые синтезирован второй тип моноклинной кристаллогидратной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с параметрами, близкими к параметрам моноклинной ячейки $\text{KPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15].

Имеющиеся сведения нуждаются в систематизации и изучении фазовых превращений в процессе термической обработки кристаллогидратных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и безводных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$. В результате проведенных исследований нами установлено существование шести типов кристаллических структур кристаллогидратных и безводных модификаций двойного сульфата калия и неодима состава 1 : 1. Параметры элементарных ячеек этих соединений представлены в табл. 2 (звездочкой отмечены структурные характеристики, подтвержденные в настоящей работе и ранее).

Фазовые превращения при нагревании протекают по следующей схеме: $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (моноклинная) $\xrightarrow{70-80^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (тригональная) $\xrightarrow{220^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ (моноклинная) $\xrightarrow{380-400^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ (моноклинная) $\xrightarrow{675^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ (триклиновая) $\xrightarrow{900^\circ\text{C}}$ (плавление с разложением).

При комнатной температуре существует два вида моноклинных модификаций моногидрата двойного сульфата калия и неодима $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Обе модификации имеют практически одинаковые рентгенограммы и отличаются незначительными изменениями в интенсивности

и углах профилей дифракционных линий. Авторами работы [6] при комнатной температуре по обменной реакции растворов сульфата неодима $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ и KCNS получена моноклинная модификация с параметрами элементарной ячейки: $a = 10.0500(5)$, $b = 8.5250(4)$, $c = 10.3597(5)$ Å, $\beta = 118.486(2)^\circ$ и на примере исследования монокристалла определена ее кристаллическая структура. Чаще всего одновременно кристаллизуются механические смеси двух моноклинных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В процессе длительного упаривания разбавленных растворов $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2SO_4 нами впервые синтезирована модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и определены параметры ее элементарной ячейки: $a = 10.8453(18)$, $b = 15.395(3)$, $c = 10.0310(16)$ Å, $\beta = 112.356(9)^\circ$ (табл. 1). Полученные параметры элементарной моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ хорошо согласуются с параметрами элементарной ячейки изоструктурной моноклинной модификации $\text{KPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, приведенными в работе [15]: $a = 10.866$, $b = 15.361$, $c = 10.031$ Å, $\beta = 112.360^\circ$.

В табл. 3 представлены результаты индицирования рентгенограммы полученной нами второй моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с индексами hkl , аналогичными таковым для моноклинной модификации $\text{KPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Критерий Смита–Снайдера ($F_{30} > 15$, фактор корректности индицирования) составил 17.9, что свидетельствует о корректности индицирования.

При нагревании до 70–90°C моноклинные модификации переходят в тригональную псевдогексагональную модификацию $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P3_21$) (табл. 2) без видимых термических эффектов на термограммах. Параметры элементарной тригональной ячейки $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек некоторых соединений

№	Соединение	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	Пр. гр.	Ссылка
1	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.0500(5)	8.5250(4)	10.3597(5)	118.486(2)	$P2_1/c$ монокл.	[6]
2	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.8453(18)	15.395(3)	10.0310(16)	112.356(9)	$P2_1/c$ монокл.	*
3	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	7.139(2), 7.1805(11)		6.638(2), 6.5936(8)		$P3_21$ тригон., $P3_21$ тригон.	* [9*] [10], [12*] *
4	$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SrSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ безв. $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	6.9023(16)	7.154(2)	6.5936(8)	102.68(1)	$P2_1/c$ монокл.	[11]
5	моноклинный $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	8.551(1)	7.159(1)	10.721(1)	92.42(1)	$P2_1/c$ монокл.	* [8]
6	триклиновый $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	6.9190(20)	5.307(1)	9.0530(20)	$\alpha = 92.029$ $\beta = 96.870$ $\gamma = 90.800$	$P1$ триклин.	* [14]

*Структурные характеристики указанных соединений подтверждены в настоящей работе и в работах, опубликованных авторами ранее.

Таблица 3. Индицирование линий рентгенограммы второй моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2θ , град	$h k l$	2θ , град	Эксп.-расч.	I/I , %	$d_{\text{эксп.}}$, Å	$d_{\text{расч.}}$, Å
11.487	0 2 0	11.516	-0.0297	5.7	7.6975	7.6777
14.501	1 2 0	14.514	-0.0169	61.7	6.1036	6.0966
14.958	0 2 1	14.966	-0.0087	88.1	5.9182	5.9148
17.678	2 0 0	17.671	0.0067	21.8	5.0131	5.0150
18.614	2 1 0	18.598	0.0166	3.5	4.7630	4.7672
19.158	0 0 2	19.119	0.0391	11.3	4.6290	4.6384
19.465	1 3 0	19.454	0.0105	14.7	4.5567	4.5591
20.223	-2 2 1	20.232	-0.0092	16.0	4.3876	4.3856
20.532	-2 0 2	20.533	-0.0009	20.0	4.3222	4.3220
23.148	0 4 0	23.151	-0.0030	15.5	3.8393	3.8388
23.891	2 1 1	23.583	0.0378	5.7	3.7216	3.7274
24.812	1 4 0	24.814	-0.0022	43.4	3.5855	3.5852
25.354	-1 4 1	25.366	-0.0117	3.4	3.5100	3.5084
25.865	0 3 2	25.902	-0.0372	22.3	3.4419	3.4371
26.963	-2 3 2	26.979	-1.0160	46.0	3.3042	3.3022
27.861	1 4 1	27.849	0.0121	100.0	3.1997	3.2010
28.739	-3 2 2	28.746	-0.0067	84.0	3.1039	3.1032
29.041	2 3 1	29.035	0.0055	80.6	3.0723	3.0729
29.913	-2 2 3	29.911	0.0021	66.2	2.9846	2.9848
30.230	0 4 2	30.196	0.0349	9.1	2.9540	2.9574
30.446	1 5 0	30.415	0.0310	34.3	2.9336	2.9365
30.885	-1 5 1	30.875	0.0107	32.2	2.8929	2.8939
32.043	-1 3 3	32.015	0.0280	2.5	2.7910	2.7934
32.975	2 4 1	32.956	0.0192	12.5	2.7142	2.7157
33.525	-4 0 2	33.516	0.0090	21.8	2.6709	2.6716
33.996	-4 1 2	34.035	-0.0393	4.3	2.6350	2.6320
35.319	-3 4 2	35.277	0.0415	12.4	2.5393	2.5421
35.649	-1 4 3	35.641	0.0079	22.1	2.5165	2.5170
35.935	-2 0 4	35.922	0.0129	11.8	2.4971	2.4979
36.188	1 6 0	36.195	-0.0065	24.5	2.4802	4.4798
36.762	-1 1 4	36.740	0.0217	5.6	2.4428	2.4442
37.040	-4 1 3	37.007	0.0330	3.8	2.4251	2.4272
38.165	-1 2 4	38.163	0.0020	3.2	2.3562	2.3563
38.359	-3 1 4	38.315	0.0441	10.6	2.3447	2.3473
38.666	3 0 2	38.368	-0.0326	2.1	2.3268	2.3249
39.005	-2 6 1	38.991	0.0135	10.6	2.3074	2.3081
39.522	2 6 0	39.500	0.0226	20.6	2.2783	2.2796
39.671	-3 2 4	39.690	-0.0191	11.8	2.2701	2.2691
39.898	-1 5 3	39.880	0.0177	2.3	2.2577	2.2587
40.562	0 2 4	40.603	-0.0409	19.4	2.2223	2.2201
40.941	-4 4 1	40.909	0.0323	14.4	2.2026	2.2042
41.089	4 1 1	41.095	-0.0063	22.9	2.1950	2.1947
41.776	-4 0 4	41.765	0.0112	12.6	2.1605	2.1610
42.166	1 7 0	42.133	0.0326	12.5	2.1414	2.1430
42.479	-1 7 1	42.481	-0.0020	20.5	2.1263	2.1262
42.929	1 6 2	42.908	0.0210	5.1	2.1051	2.1061
43.164	-2 4 4	43.174	-0.0094	4.4	2.0941	2.0937
43.678	1 4 4	43.637	0.0403	7.6	2.0707	2.0725
44.295	-3 6 2	44.299	-0.0036	34.1	2.0433	2.0431
44.565	3 6 0	44.550	0.0152	10.0	2.0315	2.0322
45.722	0 7 2	45.715	0.0069	6.5	1.9828	1.9830
45.963	0 6 3	45.996	-0.0330	9.0	1.9729	1.9716
46.591	-1 1 5	46.661	-0.0200	5.0	1.9478	1.9470
46.857	-2 5 4	46.844	0.0134	9.6	1.9373	1.7379

($a = 7.139(2)$, $c = 6.638(2)$ Å) были определены нами в работе [9], где показана изоструктурность тригональной модификации KNd(SO₄)₂ · H₂O с тригональной модификацией SrSO₄ · 0.5H₂O (табл. 2), имеющей параметры элементарной ячейки $a = 7.1805(11)$, $c = 6.5936(8)$ Å [10]. Содержание кристаллогидратной воды во всех трех модификациях KNd(SO₄)₂ · H₂O остается постоянным. Структура KNd(SO₄)₂ · H₂O состоит из полиздротов NdO₉, KO₈ и тетраэдров SO₄. Один атом кислорода молекулы воды входит в координационную сферу NdO₉, оставшиеся восемь атомов кислорода в координационной сфере NdO₉ одновременно принадлежат тетраэдрам SO₄.

Исследование структурных отличий тригональной и двух моноклинных модификаций KNd(SO₄)₂ · H₂O требует отдельных фундаментальных исследований структуры монокристаллов, которые не входят в рамки настоящей работы. Однако результаты данной работы, нашей работы [9] и работы [6] позволяют сделать некоторые предварительные выводы. Строгое чередование полиздротов NdO₉ и KO₈ в структуре тригональной модификации KNd(SO₄)₂ · H₂O отсутствует и носит чисто статистический характер. Строгое чередование полиздротов NdO₉ и KO₈ привело бы к увеличению параметра c тригональной (псевдогексагональной) элементарной ячейки в 2 раза по сравнению с аналогичным параметром тригональной (псевдогексагональной) элементарной ячейки CaSO₄ · 0.5H₂O. Строгое чередование полиздротов LaO₉ и KO₈ установлено только для структуры тригональной ячейки KLa(SO₄)₂ · H₂O, где La является *d*-элементом. Известно, что Nd относится к *f*-элементам. Отсутствие строгого чередования полиздротов LnO₉ и KO₈ или стремление к частичному упорядочению приводит к искажению тригональной псевдогексагональной ячейки и понижению симметрии до моноклинной. При этом угол 120° тригональной ячейки уменьшается до 118°–119° моноклинной ячейки для целого ряда соединений KLn(SO₄)₂ · H₂O (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy), исходным раствором для получения которых служил KSCN. В настоящей работе синтезирована моноклинная модификация KNd(SO₄)₂ · H₂O с углом моноклинности $\beta = 112.356^\circ$, для ее получения в качестве исходного использовали раствор KCl.

Установлено, что при образовании твердых растворов в системе KNd(SO₄)₂ · H₂O–SrSO₄ · 0.5H₂O реализуется совместная кристаллизация и взаимодействие только тригональных модификаций KNd(SO₄)₂ · H₂O и SrSO₄ · 0.5H₂O. Моноклинные модификации KNd(SO₄)₂ · H₂O в образовании твердых растворов с SrSO₄ · 0.5H₂O

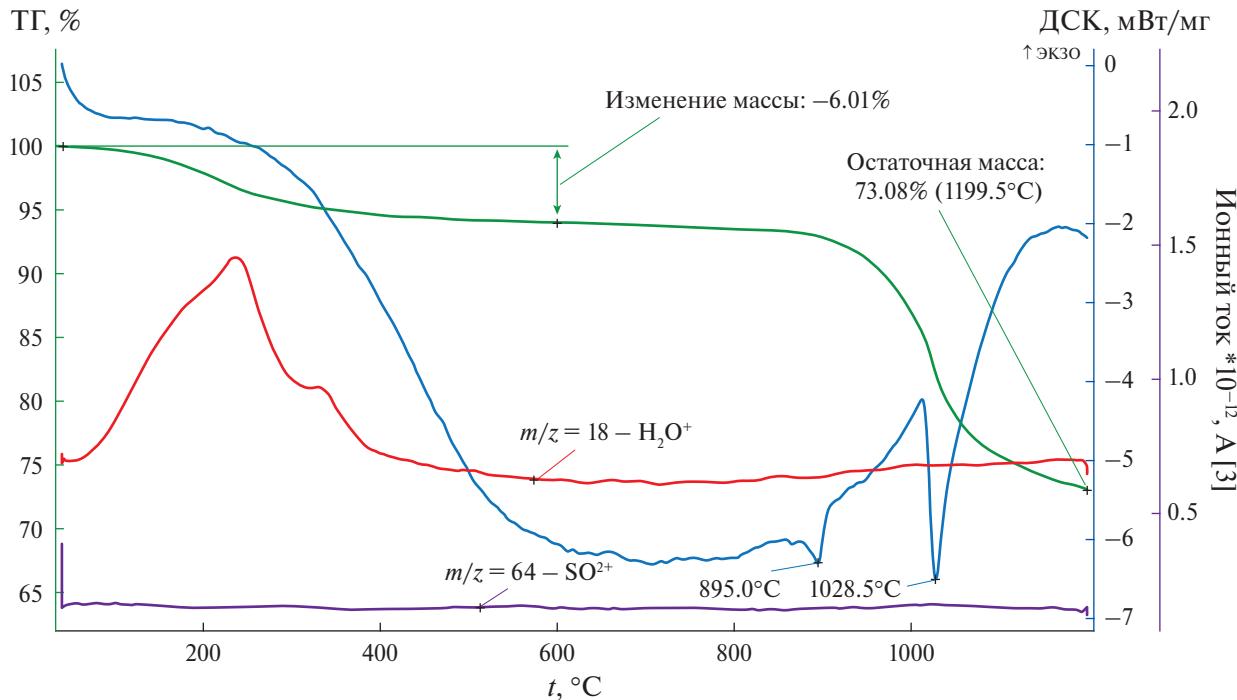
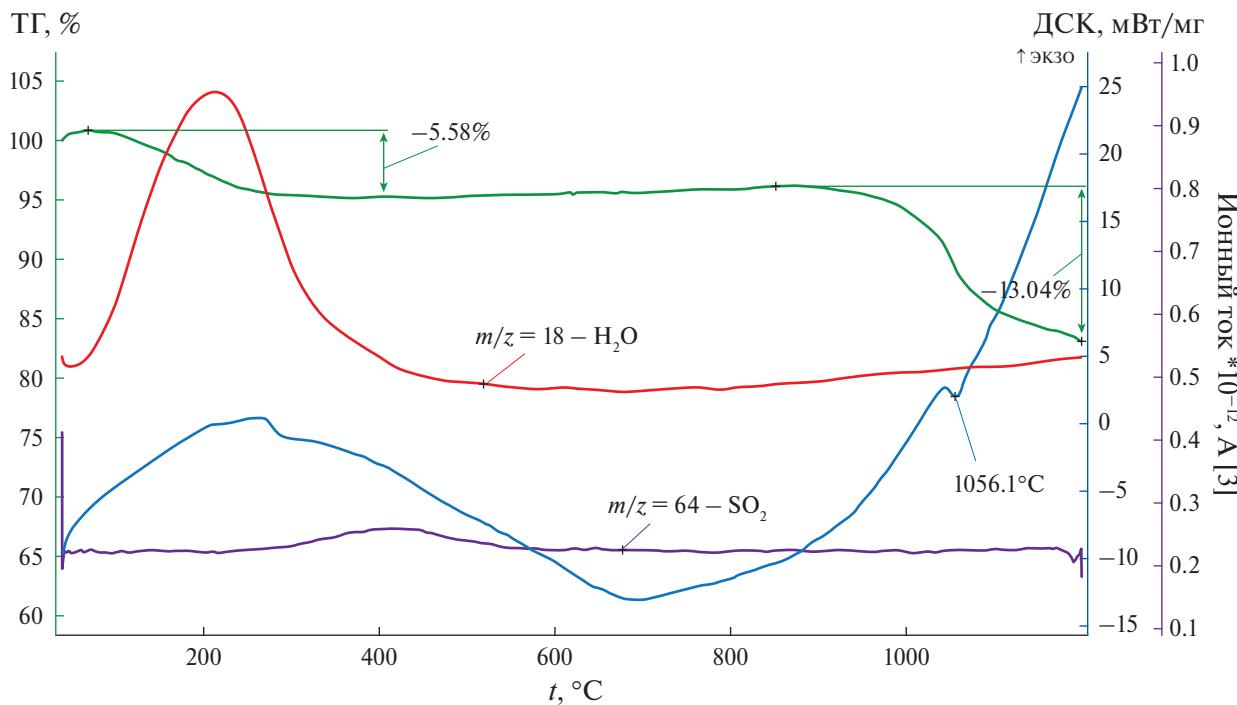
не участвуют и переходят в тригональную модификацию KNd(SO₄)₂ · H₂O с образованием при комнатной температуре широкой области гомогенности твердых растворов в системе KNd(SO₄)₂ · H₂O–SrSO₄ · 0.5H₂O. Установлено, что даже незначительное количество (0.5 мол. %) SrSO₄ · 0.5H₂O стабилизирует тригональную модификацию KNd(SO₄)₂ · 0.5H₂O. Взаимная стабилизация тригональных модификаций KNd(SO₄)₂ · H₂O и SrSO₄ · 0.5H₂O обеспечивается за счет гетеровалентного замещения ионов K⁺ (1.39 Å) и Nd³⁺ (1.01 Å) на два иона Sr²⁺ (1.20 Å) [16] вследствие структурной близости KNd(SO₄)₂ · H₂O и SrSO₄ · 0.5H₂O. Эта особенность объясняет высокую абсорбционную способность модификации SrSO₄ · 0.5H₂O к изоморфному захвату ионов Nd³⁺ в присутствии ионов K⁺.

Процесс дегидратации тригональной модификации KNd(SO₄)₂ · H₂O протекает в температурном интервале 180–400°C в два этапа. На рис. 1 представлена термограмма чистого образца KNd(SO₄)₂ · H₂O. Согласно расчетам, на первом этапе при температуре 240–250°C удаляется 0.8 мол. % H₂O с образованием соединения примерного состава KNd(SO₄)₂ · 0.2H₂O, рентгенограмма которого очень близка по виду к рентгенограмме обезвоженной моноклинной модификации SrSO₄ · xH₂O ($0 < \leq 0.1$) с параметрами элементарной ячейки, представленными в табл. 2.

Определение точного содержания кристаллогидратной воды в структурном типе KNd(SO₄)₂ · 0.2H₂O требует более детального анализа с использованием термогравиметрии. Параметры элементарной ячейки KNd(SO₄)₂ · 0.2H₂O не удалось определить из-за сильной размытости профилей дифракционных линий рентгенограммы. Полное обезвоживание KNd(SO₄)₂ · H₂O завершается при температуре 400°C образованием безводной моноклинной модификации KNd(SO₄)₂ с параметрами элементарной ячейки, представленными в табл. 2.

На рис. 2 представлена термограмма образца твердого раствора теоретического состава 30 мол. % KNd(SO₄)₂ · H₂O + 70 мол. % SrSO₄ · 0.5H₂O (реальный состав соответствует 21.8 мол. % KNd(SO₄)₂ · H₂O + 79.2 мол. % SrSO₄ · 0.5H₂O). Однофазность образца подтверждена индированием линий рентгенограммы (табл. 4). Параметры элементарной ячейки: $a = 7.175(1)$, $c = 6.599$ Å, $V = 294.2(1)$ Å³.

На рис. 3 представлена термограмма образца твердого раствора теоретического состава 70 мол. % KNd(SO₄)₂ · H₂O + 30 мол. % SrSO₄ · 0.5H₂O (реальный состав соответствует 48.2 мол. % KNd(SO₄)₂ · H₂O + 51.8 мол. % SrSO₄ · 0.5H₂O).

Рис. 1. Термограмма чистого (100%) $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.Рис. 2. Термограмма 30% $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 70\%$ $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Однофазность этого образца подтверждена индицированием линий его рентгенограммы (табл. 5). Параметры элементарной ячейки: $a = 7.161(2)$, $c = 6.622(1)$ Å, $V = 294.2(1)$ Å³. Параметры элементарных ячеек всех составов

твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ приведены нами ранее в работе [9]. Теоретические и точные реальные составы образцов твердых растворов системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ представлены в табл. 1.

Таблица 4. Рентгенографические характеристики образца 30% KNd(SO₄)₂ · H₂O + 70% SrSO₄ · 0.5H₂O

<i>d</i> , Å	2θ, град	<i>I/I₀</i> , %	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
6.2142	14.241	53.52	1	0	0
4.5233	19.609	16.04	1	0	1
3.5845	24.818	44.07	1	1	0
3.1077	28.701	71.66	2	0	0
2.9140	30.655	100.00	1	0	2
2.4302	36.958	14.66	1	1	2
2.3493	38.280	6.97	2	1	0
2.2616	39.825	4.77	2	0	2
2.2122	40.753	28.50	2	1	1
2.1994	41.001	11.99	0	0	3
2.0743	43.597	2.50	1	0	3
1.9755	45.898	9.91	3	0	1
1.9130	47.489	48.22	2	1	2
1.8751	48.509	3.62	1	1	3
1.7949	50.828	12.89	2	0	3
1.7543	52.090	18.68	3	0	2
1.7237	53.087	14.24	3	1	0
1.6681	55.004	2.03	3	1	1
1.5954	57.737	6.78	1	0	4
1.5761	58.513	3.36	2	2	2
1.5535	59.450	0.95	4	0	0
1.5279	60.548	4.42	3	1	2
1.5106	61.316	1.35	4	0	1
1.5106	61.316	1.35	3	0	3
1.4991	61.836	5.16	1	1	4
1.4569	63.837	1.84	2	0	4
1.4051	66.489	2.99	4	0	2
1.3922	67.182	1.98	2	3	1
1.3522	67.182	1.98	2	2	3
1.3566	69.195	2.81	3	3	3
1.3502	69.570	7.85	2	2	4
1.3084	72.130	4.99	3	3	2
1.2907	73.279	4.79	3	3	4
1.2541	75.786	2.20	4	4	2
1.2146	78.714	1.33	2	2	5
1.1952	80.249	2.07	3	3	0
1.1916	80.543	0.75	3	3	4
1.1629	82.963	1.05	5	5	2
1.1544	83.707	0.84	4	4	3
1.1310	85.855	1.10	4	4	4
1.1153	87.358	1.87	5	1	0
1.1062	88.266	2.19	4	2	2
1.1005	88.845	0.85	5	1	1
1.0791	91.093	1.76	3	2	4

Термограммы образцов существующих твердых растворов в системе KNd(SO₄)₂ · H₂O–SrSO₄ · 0.5H₂O во всем концентрационном интервале имеют сходный характер. В отличие от чистого образца KNd(SO₄)₂ · H₂O, обезвоживание образцов твердых растворов протекает в один этап и завершается при температуре 300–350°C (рис. 2, 3). Количество удаленной при нагревании воды полностью совпадает с теоретическими

Таблица 5. Рентгенографические характеристики образца 70% KNd(SO₄)₂ · H₂O + 30% SrSO₄ · 0.5H₂O

<i>d</i> , Å	2θ, град	<i>I/I₀</i> , %	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
6.1996	14.274	35.67	1	0	0
4.5214	19.618	13.24	1	0	1
3.5759	24.879	40.16	1	1	0
3.1012	28.763	65.10	2	0	0
2.9173	30.620	100.00	1	0	2
2.4310	36.946	12.15	1	1	2
2.3444	38.362	4.93	2	1	0
2.2602	39.851	3.67	2	0	2
2.2073	40.847	31.02	2	1	1
2.0778	43.519	1.85	1	0	3
1.9719	45.986	6.62	3	0	1
1.9117	47.522	34.30	2	1	2
1.8774	48.445	2.97	1	1	3
1.7964	50.781	7.65	2	0	3
1.7529	52.135	12.57	3	0	2
1.7205	53.194	9.69	3	1	0
1.6650	55.115	1.27	3	1	1
1.5983	57.622	6.07	1	0	4
1.5746	58.572	2.58	2	2	2
1.5259	60.636	3.50	3	1	2
1.5021	61.702	4.42	1	1	4
1.4584	63.763	1.54	2	0	4
1.4032	66.588	3.88	4	0	2
1.3900	67.302	2.51	2	2	3
1.3518	69.477	11.28	2	1	4
1.3069	72.230	5.56	3	2	2
1.2918	73.204	6.17	3	0	4
1.2525	75.898	2.66	4	1	2
1.2394	76.847	0.44	5	0	0
1.2154	78.659	1.97	2	2	4
1.1930	80.429	3.93	3	3	0
1.1605	83.167	1.60	5	0	2
1.1527	83.858	1.85	2	1	5
1.1313	85.826	1.47	4	0	4
1.1139	87.499	3.32	5	1	0
1.1036	88.528	4.03	0	0	6
1.0790	91.102	2.10	3	2	4

расчетами. Полное удаление кристаллогидратной воды из образцов твердых растворов завершается при 400°C образованием двух индивидуальных фаз: моноклинной безводной модификации KNd(SO₄)₂ с параметрами элементарной ячейки, приведенными в табл. 2, и хорошо известной ромбической безводной модификации SrSO₄ с параметрами *a* = 8.377, *b* = 5.350, *c* = 6.873 Å, определенными в работе [17].

В температурном интервале 200–250°C происходит достаточно сильное обезвоживание образцов твердых растворов, при этом структура на основе тригональной модификации SrSO₄ · 0.5H₂O трансформируется в структурный тип моноклинной обезвоженной модификации SrSO₄.

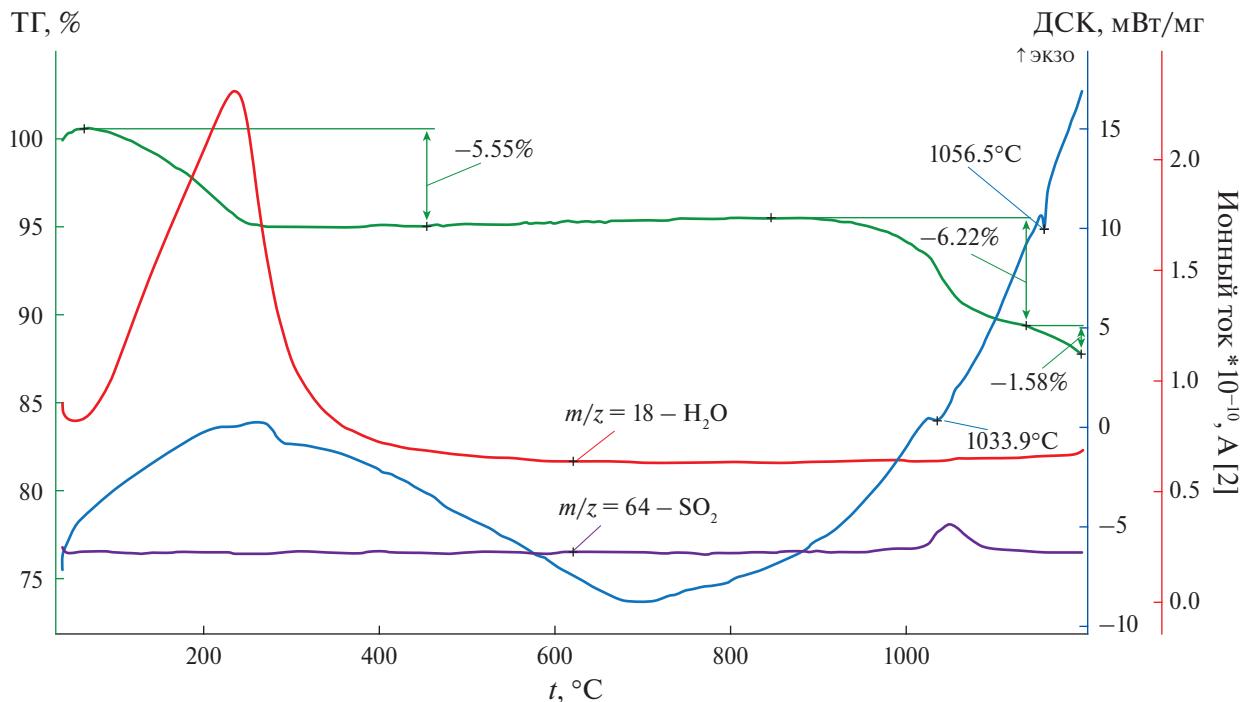
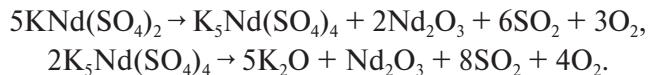


Рис. 3. Термограмма 70% $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 30% $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

$\cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$. Фазовый переход моноклинной безводной модификации $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$ в триклиновую безводную модификацию $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$ протекает без потери массы, не сопровождается заметным термическим эффектом и практически остается незаметным на термограмме (рис. 1). Для определения температуры фазового перехода моноклинной безводной модификации $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$ в триклиновую безводную модификацию $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$ нами синтезирована моноклинная модификация путем длительного отжига (100 ч) образца $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре 400°C.

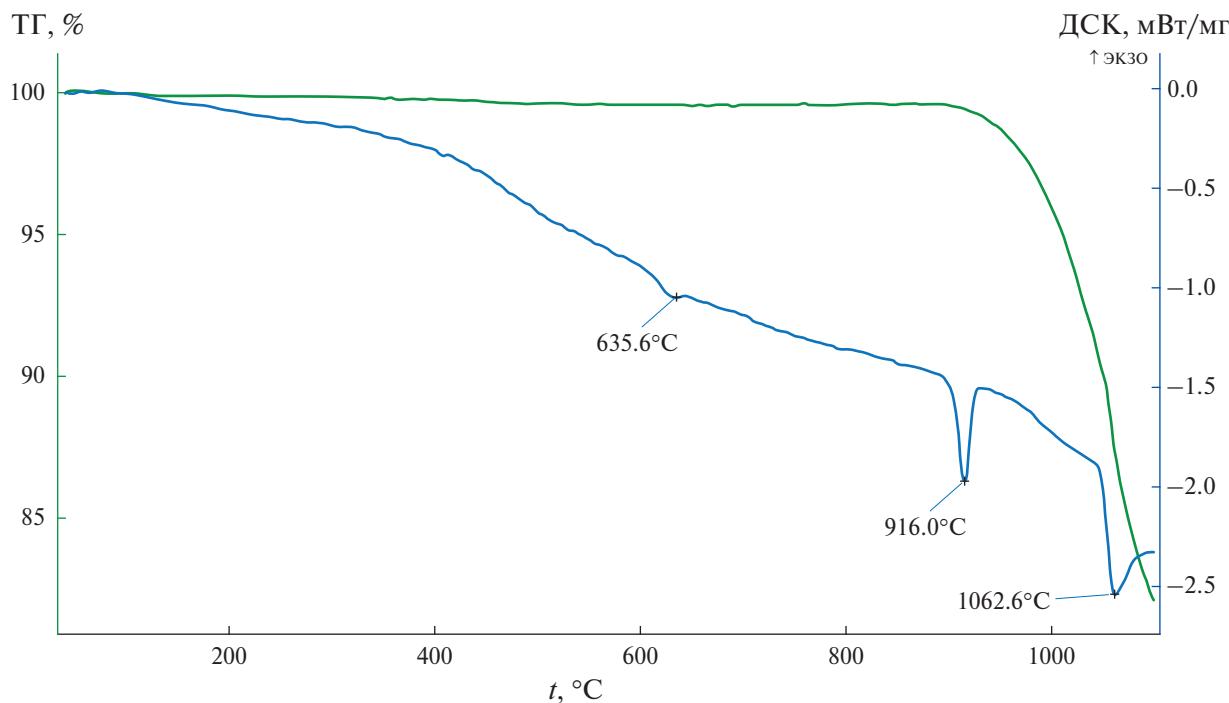
Термограмма полученного образца моноклинной модификации $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$ представлена на рис. 4. Фазовый эндотермический эффект перехода моноклинной безводной в триклиновую безводную модификацию сопровождается небольшим термическим эффектом при температуре 638°C с сохранением общей массы образца.

Моноклинная безводная модификация $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$ существует в интервале температур 400–635°C. Триклиновая безводная модификация $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$ образуется при 635°C и разлагается с выделением газообразных продуктов при температуре выше 900°C. При этом наблюдается образование промежуточного соединения $\text{K}_5\text{Nd}(\text{SO}_4)_4$ [14] с последующим его разложением до оксидов калия и неодима выше 1000°C. Указанные фазовые превращения можно представить в виде схемы:



Рентгенофазовый анализ отожженных исходных образцов системы $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и механических смесей безводных моноклинной или триклиновой модификаций $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$ с ромбической модификацией сульфата стронция не обнаружил заметного взаимодействия в интервале температур от 400 до 900°C. В результате проведенных исследований установлено, что моноклинная и триклиновая модификации $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$ не вступают во взаимодействие с ромбической модификацией SrSO_4 . Следовательно, при термической обработке образцов системы $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ выше 400–500°C происходит полное разложение твердых растворов с разделением на безводные модификации $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2$ и SrSO_4 , растворимость которых в водных растворах существенно различается.

В работах [18, 19], посвященных исследованию безводной системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2-\text{SrSO}_4$, установлено существование твердых растворов на основе ромбической модификации SrSO_4 . Эти безводные твердые растворы существуют до температуры разложения $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ (970°C). В отличие от аналогичных систем с лантаном, в исследуемой системе с неодимом возможна абсорбция ионов неодима и калия только в кристаллогидратной системе $\text{K}\text{Nd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ за счет высокой абсорбционной активности $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 4. Термограмма безводной моноклинной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$.

В работах [20–22] исследованы процессы со-кристаллизации сульфата церия(III) и сульфата стронция в присутствии ионов K^+ . Полученные осадки тройных сульфатов церия, стронция и калия авторы указанных работ не связывали с абсорбционной активностью сульфата стронция из-за термодинамической неустойчивости $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В отличие от авторов [20–22], нами сделан вывод о высокой абсорбционной активности $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ вследствие его стабилизации за счет гетеровалентного замещения двух ионов стронция на ионы Nd^{3+} и K^+ с образованием устойчивых твердых растворов. В безводной бинарной системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2-\text{SrSO}_4$ в процессе термической обработки твердые растворы распадаются в результате полной дегидратации выше 400–500°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена следующая схема фазовых превращений в процессе нагревания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 1000°C:

$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (моноклинная) $\xrightarrow{70-80^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (тригональная) $\xrightarrow{220^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ (моно-
ноклинная) $\xrightarrow{380-400^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ (моноклинная)
 $\xrightarrow{675^\circ\text{C}}$ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ (триклиновая) $\xrightarrow{900^\circ\text{C}}$ (плавление с разложением).

Установлено существование при комнатной температуре двух моноклинных модификаций

$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При незначительном нагревании выше 70–80°C моноклинные модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ переходят в тригональную модификацию. При взаимодействии любых модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с тригональной модификацией $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ стабилизируется только тригональная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием широкой области гомогенности твердого раствора в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Дегидратация в процессе нагревания $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре 250°C приводит к образованию частично обезвоженной модификации примерного состава $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$, которая образует широкую область твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}-\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале 250–380°C. Полностью обезвоженная моноклинная модификация $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ образуется в процессе нагревания тригональной модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 400°C и при дальнейшем нагревании до 635°C переходит в триклиновую модификацию $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$. Установлено, что моноклинная и триклиновая безводные модификации $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ не образуют твердых растворов с ромбической модификацией SrSO_4 . Полученные результаты могут быть полезны при разработке процессов абсорбции и десорбции ионов Nd^{3+} кристаллическими матрицами $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и SrSO_4 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность к.х.н. Д.С. Зинина за помощь в проведении рентгенофлуоресцентного анализа образцов твердых растворов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования “Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jiustel T., Nikol Y., Ronda C.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. V. 37. P. 3084.
2. *Kuzmina N.P., Eliseeva S.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. P. 73.
<https://doi.org/10.11.34/S0036023606010141>
3. *Новикова Г.Я., Моргалюк В.П., Янович Е.А.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 8. С. 1054.
<https://doi.org/1031857/S0044457X21080183>
4. *Buyer C., Enseling D., Shlind J.* // *Crystals.* 2021. V. 11. № 6. P. 513.
<https://doi.org/10.3390/crust 11060575>
5. *Feldmann C., Justel T., Ronda C.* // *Adv. Funct. Mater.* 2003. V. 13. P. 511.
6. *Kazmierczak C., Hening A.* // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. № 9. P. 2087.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc 2010.07.024>
7. *Исхакова Л.Д., Плющев В.Е.* // *Журн. неорган. химии.* 1970. Т. 15. № 9. С. 2526.
8. *Ishakova L.D., Gasanov Y.M., Trunov V.R.* // *J. Struct. Chem.* 1988. V. 29. P. 242.
<https://doi.org/1007/BF00747987>
9. *Бушуев Н.Н., Татосян Г.К.* // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 10. С. 1478.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2360038X>
10. *Takahashi Satoshi, Seki Masanobu, Setoyama Katsumi* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993. V. 66. P. 2219.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.66.2219>
11. *Takahashi S.* Kougakin Universit. Japan. Private communication 1993 (ICDD 44-0375).
12. *Бушуев Н.Н., Сысоев А.А., Великодный Ю.А.* // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 4. С. 463.
<http://doi.org/10.31857/S0044457X22601675>
13. *Bushuev N.N., Zinin D.S., Tatosyan G.K., Sviridenko N.V.* // *J. Anal. Chem.* 2024. V. 79. № 11. P. 1561.
<https://doi.org/10.1134/S1061934824700977>
14. *Degtiarev P.A., Pokrovskii A.N., Kovba L.M., Kortnai F.M.* // *J. Solid State Chem.* 1977. V. 22. № 4. P. 419.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(77\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(77)90019-6)
15. *Iskhakova L.D., Sarukhanyan N.L., Shchegoleva T.M. et al.* // *Kristallografiya.* 1985. V. 30. P. 474.
16. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1969. V. 25. P. 925.
<https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
17. *Garske D., Peacor D.* // *Z. Kristallchem.* 1965. V. 121. P. 204.
18. *Бушуев Н.Н., Тольбенджян Г.С., Егорова А.Н. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 3. С. 382.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21030041>
19. *Бушуев Н.Н., Егорова А.Н., Плотко И.И.* // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 11. С. 1202.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22100050>
20. *Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко К.И. и др.* // *Журн. аналит. химии.* 1983. Т. 38. № 6. С. 1027.
21. *Тобелко К.И., Цизин Г.И., Малофеева Г.И. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 1983. Т. 28. № 4. С. 889.
22. *Цизин Г.И., Тобелко К.И., Малофеева Г.И. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 1983. Т. 28. № 9. С. 2256.

PHASE TRANSFORMATIONS IN THE $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ SYSTEM WHEN HEATED TO A TEMPERATURE OF 1000°C

N. N. Bushuev^{a,*}, G. K. Tatosyan^a

^aMendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: nbushuev@muctr.ru

X-ray phase and thermogravimetric analysis methods established the existence of 3 crystalline hydrate modifications, having the composition $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and parameters of their elementary cells are defined. Dehydration in the heating process of $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at a temperature of 250°C leads to the formation of a partially dehydrated modification of the approximate composition $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$. Further heating to 400°C completes the complete dehydration with formation of the anhydrous monoclinic modification $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$. The high-temperature triclinic modification $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ exists in the temperature range 635 – 900°C and decomposes when heated above 900°C . The trigonal modification $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ forms solid solutions with the crystalline matrix $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. The anhydrous modification $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$ does not form solid solutions with the anhydrous rhombus modification SrSO_4 .

Keywords: strontium sulfate, potassium and neodymium double sulfate, solid solutions, crystallization

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДНЫМ КОМПОЗИТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ НАНОТРУБКАМИ

© 2025 г. А. Л. Гакиев^a, *, И. Д. Трошкина^a, А. Ю. Крюков^a

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

*e-mail: gakievadam@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.2024 г.

После доработки 21.09.2024 г.

Принята к публикации 23.09.2024 г.

Рассмотрены закономерности сорбционного извлечения индия из сернокислых растворов с помощью композитов на основе активированных углей, модифицированных углеродными нанотрубками. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована их поверхность. Получены равновесные и кинетические характеристики сорбентов. Изотермы сорбции индия имеют выпуклую форму и описываются уравнением Ленгмюра. Аппроксимация кинетических данных с помощью моделей псевдо-первого и псевдовторого порядка, внутренней диффузии, а также Еловича показала, что наибольший коэффициент корреляции наблюдается при использовании модели псевдовторого порядка. Процесс сорбции индия лимитирует внешняя диффузия. Проверена работоспособность углеродного композита при извлечении индия в четырех циклах сорбции–десорбции.

Ключевые слова: индий, сорбция, углеродный композит, углеродные нанотрубки, сернокислый раствор, ионный обмен

DOI: 10.31857/S0044457X25010134, EDN: CUXNEA

ВВЕДЕНИЕ

В научноемких областях промышленного производства широко используются редкие металлы, к числу которых относится индий. Поскольку мировые промышленные запасы егоrud отсутствуют, основными источниками являются различные отходы и промежуточные продукты производства олова, свинца и цинка. Среднее содержание индия в них варьирует от 0.001 до 0.1% [1].

Возможным его источником могут стать фумарольные выбросы вулкана Кудрявый, расположенного на о. Итуруп (Сахалинская обл.), содержащие наряду с индием в значительном количестве другие ценные элементы, такие как рений, германий, молибден [2].

Из растворов, образующихся при гидрометаллургической переработке отходов и промежуточных продуктов, индий извлекают с помощью экстракции [3]. Возникающие трудности подготовки больших объемов реагентов, а также загрязнение органическими реагентами растворов цинкового производства влияют на дальнейшее его получение [4].

Для извлечения индия из растворов также применяется сорбционный метод. Для этого ис-

пользуют различные материалы, например смолы (катиониты и амфолиты) [4]. Помимо смол и различных импрегнатов изучается возможность сорбции индия композитами [5], природными цеолитами [6], активированными углами [7], в том числе модифицированными сверхразвернутым полиэтиленимином [8], углеродными нанотрубками [9]. Совместную сорбцию индия и галлия изучали с использованием гексацианоферрата железа(II) [10]. Исследована также возможность сорбции индия амфолитами в присутствии ионов железа [11].

Цель работы – изучение сорбционных характеристик композита при извлечении индия из сернокислых растворов на основе активированного угля с закрепленными на его поверхности углеродными нанотрубками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для выделения индия использовали полученные в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева образцы углеродного композита на основе активированного угля Татсорб (ООО “НПО Поволжский завод сорбентов “Татсорб”, Казань), полученного из скорлупы кокосового ореха, Татсорб-УНТ-1,

модифицированный углеродными многостенными нанотрубками марки “Глобал СО” (ООО “Глобал СО”, Химки) диаметром 15–45 нм, и Татсорб-УНТ-2, модифицированный углеродными многостенными нанотрубками марки “Таунит” (ООО “Нанотехцентр”, Тамбов) диаметром 20–50 нм. В обоих случаях содержание нанотрубок составляло 0.001%. Активированный уголь обрабатывали диспергированными нанотрубками и высушивали при температуре 60°C. Для сравнения был выбран немодифицированный уголь марки “Татсорб”.

Морфологию поверхности углеродного композита исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JSM 6510LV (Jeol, Япония).

Сорбцию индия изучали в статических условиях из сернокислого раствора (рН 3.50 ± 0.05). К навеске сорбента приливали раствор с концентрацией индия 20 мг/л при соотношении сорбента (г) к объему раствора (мл) 1 : 500. Контакт фаз проводили при интенсивном перемешивании (150 об/мин) в течение 24 ч на орбитальном шейкере марки Loip LS-210 (Россия). Фазы разделяли декантацией, концентрацию индия определяли фотометрическим методом анализа [12]. Сорбционную емкость (CE) рассчитывали по формуле:

$$CE = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) V/g, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – концентрация в исходном растворе, мг/л; $C_{\text{равн}}$ – концентрация в растворе после сорбции, мг/л; V – объем раствора, л; g – масса навески сорбента, г.

Степень сорбции (α , %) рассчитывали по соотношению:

$$\alpha = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}})}{C_{\text{исх}}} \times 100, \quad (2)$$

где $C_{\text{исх}}$ – концентрация индия в исходном растворе, мг/л; $C_{\text{равн}}$ – концентрация индия в растворе после сорбции, мг/л.

Изотермы сорбции получали методом переменных объемов. Раствор объемом 50–250 мл приливали к навеске сорбента массой 0.1 г. Величина рН раствора составляла 3.5 ± 0.05, концентрация индия в исходном растворе – 20 мг/л.

Десорбцию проводили в статических условиях путем контактирования насыщенного индием композита с элюентом – кислым водным раствором соляной кислоты с величиной рН 4.5 ± 0.05, кислотность регулировали с помощью 6 М HCl при соотношении фаз 1 : 100 (г : мл).

Количество контактов десорбции равнялось трем.

Степень десорбции (β , %) рассчитывали по формуле:

$$\beta = \frac{C_{\text{In эл}} V_{\text{эл}}}{CE_{\text{исх}} m} \times 100, \quad (3)$$

где $C_{\text{In эл}}$ – концентрация индия в элюате, мг/л; $V_{\text{эл}}$ – объем элюента, л; $CE_{\text{исх}}$ – исходная емкость композита, мг/г; m – навеска композита, насыщенного индием, г.

Кинетику сорбции индия изучали методом ограниченного объема раствора при интенсивном перемешивании (160 об/мин), время контакта варьировали от 10 до 240 мин, соотношение навески сорбента (г) к объему раствора (мл) составляло 1 : 500.

Для изучения устойчивости сорбента при циклической работе проводили испытания, включающие четыре ступени сорбции–десорбции в условиях, описанных выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно СЭМ-изображениям (рис. 1), углеродный наномодифицированный композит покрыт длинными спутанными пучками углеродных нанотрубок.

Изотермы сорбции индия углеродными материалами имеют выпуклую форму (рис. 2) и могут быть описаны уравнением Ленгмюра [13] в линеаризованном виде (4):

$$C/CE = C/CE_{\infty} + 1/(CE_{\infty} \cdot K), \quad (4)$$

где CE – сорбционная емкость, мг/г; CE_{∞} – максимальная сорбционная емкость, мг/г; K – константа Ленгмюра, мл/г; C – равновесная концентрация металла в растворе после сорбции, мг/л.

С учетом данных анаморфоз изотермы сорбции индия рассчитана максимальная сорбционная емкость по индию, а также константы Ленгмюра (табл. 1).

Для определения времени установления равновесия сорбции получены интегральные кине-

Таблица 1. Значения максимальной емкости и константа Ленгмюра

Композит	Максимальная сорбционная емкость, мг/г	Константа Ленгмюра, мл/г
Татсорб-УНТ-1	34.5	12.2 ± 0.5
Татсорб-УНТ-2	27.6	9.1 ± 0.5
Татсорб	21.0	8.4 ± 0.5

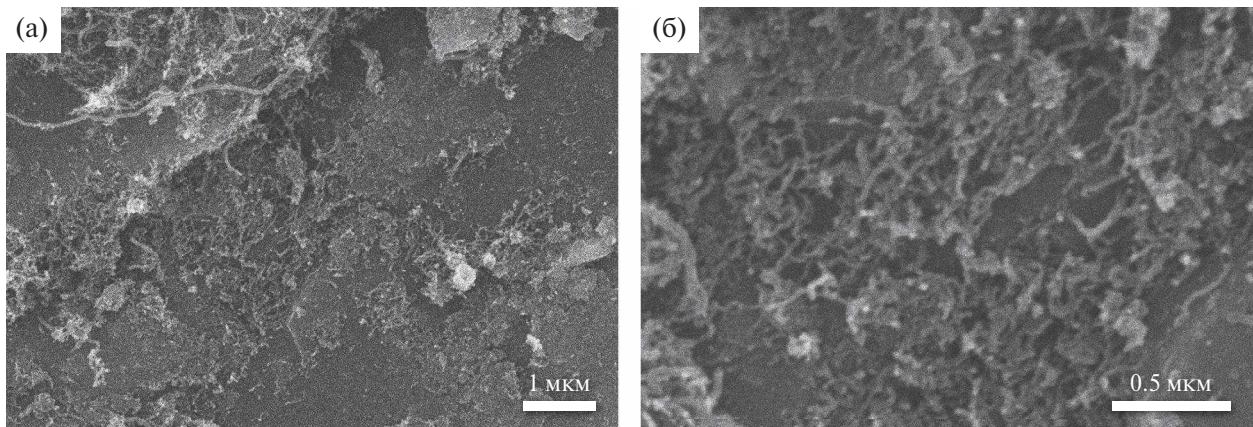


Рис. 1. Поверхность модифицированного активированного угля, покрытого углеродными нанотрубками, увеличение $\times 15000$ (а) и $\times 50000$ (б).

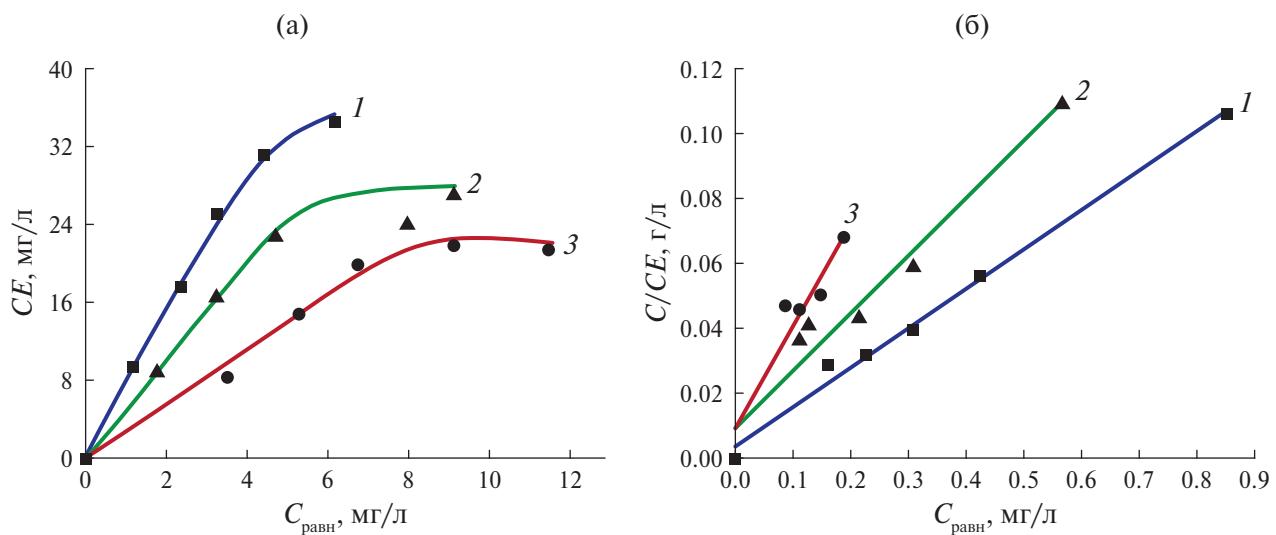


Рис. 2. Изотермы сорбции индия наномодифицированным композитом и активированным углем (а) и их аноморфозы (б): 1 – Татсорб-УНТ-1, 2 – Татсорб-УНТ-2, 3 – Татсорб.

тические кривые (рис. 3), ход которых показывает, что для установления равновесия сорбции индия на композитах требуется 170–180 мин, для немодифицированного сорбента – более 200 мин.

Данные по скорости сорбции индия углеродными сорбентами были обработаны с использованием следующих кинетических моделей [14]:

1. Модель псевдопервого порядка: $\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{k_1}{2.303} \tau$.
2. Модель псевдовторого порядка: $\frac{\tau}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \tau$.
3. Модель внутренней диффузии $Q_t = k_{id} \cdot \sqrt{\tau} + C$.
4. Модель Еловича: $Q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln \tau$

где Q_e – равновесная сорбционная емкость, мг/г; Q_t – сорбционная емкость в момент времени t , мг/г; k_1 (k_2) – константа скорости псевдопервого (псевдовторого) порядка, мин $^{-1}$ (г мг $^{-1}$ мин $^{-1}$); k_{id} – константа скорости внутренней диффузии, мг г $^{-1}$ мин $^{-0.5}$; α – начальная скорость сорбционного процесса, г мг $^{-1}$ мин $^{-1}$; β – константа скорости Еловича, г мг $^{-1}$.

Аппроксимация кинетических данных по этим моделям (рис. 4) показала, что наибольший коэффициент корреляции (табл. 2) наблюдается при применении модели псевдовторого порядка.

Обработка по модели псевдовторого порядка (Татсорб-УНТ-1, $R^2 = 0.9986$, Татсорб-УНТ-2, $R^2 = 0.9981$) показывает, что процесс, моделируемый уравнением Ленгмюра для ограниченного объема, может быть приближенно описан

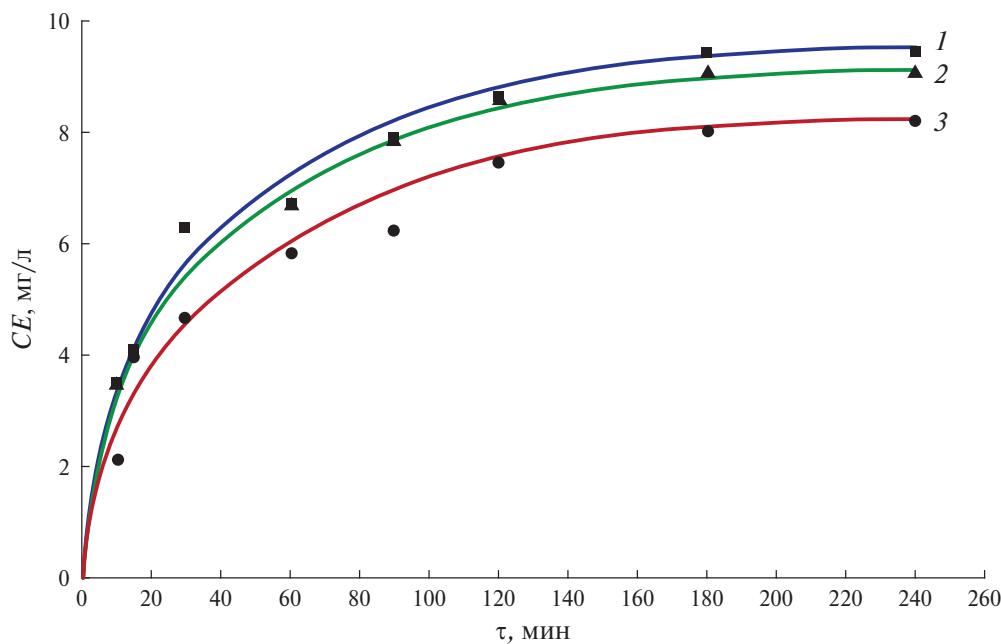


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые сорбции индия из сернокислых растворов углеродными композитами и немодифицированным активированным углем: 1 – Татсорб-УНТ-1, 2 – Татсорб-УНТ-2, 3 – Татсорб.

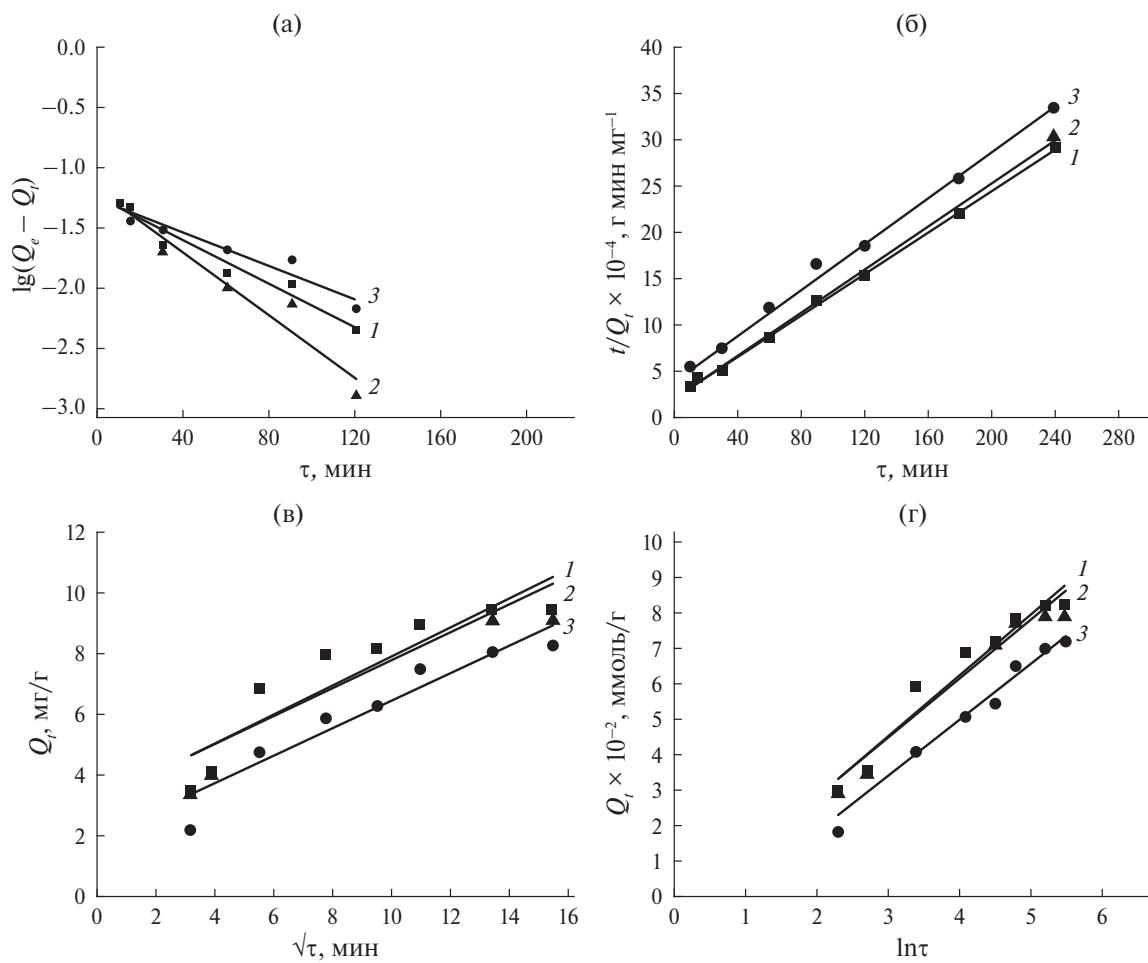


Рис. 4. Зависимости $\lg(Q_e - Q_t) = f(\tau)$ (а); $t/Q_t = f(\tau)$ (б); $Q_t = f(\sqrt{\tau})$ (в); $Q_t = f(\ln \tau)$ (г); для сорбции индия углеродными композитами и активированным углем: 1 – Татсорб-УНТ-1, 2 – Татсорб-УНТ-2, 3 – Татсорб.

Таблица 2. Значения констант скорости сорбции индия углеродными сорбентами

Модель								
псевдовторого порядка		псевдовторого порядка		внутренней диффузии		Еловича		
k_1 , мин ⁻¹	R^2	k_2 , г мг ⁻¹ мин ⁻¹	R^2	k_{id} , мг г ⁻¹ мин ^{-0.5}	R^2	β , г мг ⁻¹	R^2	
Татсорб-УНТ-1								
0.017	0.9704	0.100	0.9986	0.0172	0.9496	2.07	0.8345	
Татсорб-УНТ-2								
0.02	0.9642	0.103	0.9981	0.0168	0.9295	2.15	0.7959	
Татсорб								
0.015	0.9371	0.199	0.9918	0.0161	0.9681	2.14	0.917	

уравнением псевдовторого порядка, но возможность применения вышеупомянутого уравнения не связана с кинетическим механизмом [15, 16]. Из обработки кинетических данных по модели внутренней диффузии (Татсорб-УНТ-1, $R^2 = 0.9496$; Татсорб-УНТ-2, $R^2 = 0.9295$) (рис. 4в) видно, что прямая не выходит из начала координат, поэтому можно сделать вывод, что сорбция индия углеродным композитом протекает во внешней диффузационной области [17].

Рассматривая механизм сорбции индия углеродным композитом, помимо физической сорбции в порах активированного угля, следует учитывать его частичную сорбцию углеродными нанотрубками, расположенными на поверхности сорбента, которая приобретает отрицательный заряд (R^-) при pH 3.46 (изоэлектрическая точка). Взаимодействие катиона индия в этом случае может протекать в соответствии с уравнением [9]:



Это подтверждается тем, что при сравнении сорбционных емкостей, полученных в одинаковых условиях, емкость композитов Татсорб-УНТ-1 и Татсорб-УНТ-2, покрытых нанотрубками, на 12.6 и 9.7% выше, чем немодифицированного активированного угля Татсорб.

Стабильность свойств наномодифицированных композитов Татсорб-УНТ-1 и Татсорб-УНТ-2 оценивали при проведении четырех циклов сорбции–десорбции. Степень сорбции по индию композитом Татсорб-УНТ-1 после четырех циклов уменьшилась на 4%, степень десорбции – на 7%, в случае Татсорб-УНТ-2 – на 3.5 и 6% соответственно. Степень сорбции по индию активированного угля марки “Татсорб”, выбранного для сравнения, и степень десорбции снизились в значительно большей степени – в 5.0 и 6.2 раза соответственно. Снижение харак-

теристик сорбента связано с его механической деструкцией. Активированные угли в отсутствие углеродных нанотрубок подвергаются большему разрушению, чем композиты на их основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных в работе равновесных, кинетических и эксплуатационных характеристик сорбции индия углеродные композиты Татсорб-УНТ-1 и Татсорб-УНТ-2 могут быть использованы для извлечения индия из разбавленных сернокислых растворов, очищенных от посторонних компонентов, влияющих на процесс сорбции.

Кинетические данные сорбции индия углеродным нанокомпозитом с высокой степенью корреляции описываются по моделям псевдовторого порядка и внутренней диффузии. Сорбция индия протекает во внешней диффузационной области.

Тестирование устойчивости углеродного композита в циклических испытаниях показало, что степень сорбции композитов Татсорб-УНТ-1 и Татсорб-УНТ-2 по индию, по сравнению с немодифицированным активированным углем Татсорб, снизилась за четыре цикла значительно меньше.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность доценту, кандидату технических наук Ирине Владимировне Бураковой (Тамбовский государственный технический университет) за предоставленные образцы углеродных нанотрубок и консультативную помощь, а также ЦКП РХТУ за выполнение анализов, необходимых для определения свойств углеродных композитов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на инициативной основе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abkhoshk E., Jorjani E., Al-Harahsheh M.S.* // *Hydrometallurgy*. 2014. V. 149. P. 153.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.08.001>
2. *Балихин А.В., Барковская О.Э.* // Комплексное извлечение минерального сырья. 2017. № 3. С. 16.
3. *Yang J., Retegan T., Steenari B.M.* // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 166. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.021>
4. *Федоров П.И., Акчурин Р.Х.* Индий. М.: Наука, 2000. 276 с.
5. *Min Li, Xiaojing Meng, Kun Huang et al.* // *Hydrometallurgy*. 2019. V. 186. P. 73.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.04.003>
6. *Sultanbayeva G.S., Agatayeva A.A., Kaiynbayeva R.A. et al.* // *Crystals*. 2022. V. 12. P. 1220.
<https://doi.org/10.3390/cryst12091220>
7. *Diez F., Gomez J.M., Rodriguez A. et al.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 295. P. 109984.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109984>
8. *Xue-Zhen Gao, Zhiyong Cao, Changzhen Li et al.* // *New J. Chem.* 2022. V. 46. № 39. P. 18952.
<https://doi.org/10.1039/D2NJ03111F>
9. *Alguacil F.J., Lopez F.A., Rodriguez O. et al.* // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2016. V. 130. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.04.008>
10. *Mikhailovna C.R., Sultanbayeva G.S., Kaiynbayeva R.A. et al.* // *Sep. Sci. Technol.* 2024. V. 59. № 6–9. P. 929.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2024.2353170>
11. *Новиков И.В., Свирский И.А., Титова С.М., Смирнов А.Л.* // Физика. Технологии. Инновации (ФТИ-2019). Е.: ООО “Издательство учебно-методический центр УПИ”, 2019. С. 519.
<http://elar.urfu.ru/handle/10995/98459>
12. *Малютина Т.М., Конькова О.В.* Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. М.: Металлургия, 1988. 240 с.
13. *Langmuir I.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1918. V. 40. № 9. P. 1361.
<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
14. *Ho Y.S.* // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 136. P. 681.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
15. *Хамизов Р.Х., Свешникова Д.А., Кучерова А.Е., Синяева Л.А.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 9. С. 1451.
<https://doi.org/10.1134/S0044453718090121>
16. *Хамизов Р.Х.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 125.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720010148>
17. *Hai Nguyen Tran, Sheng-Jie You* // *Water Res.* 2017. V. 120. P. 88.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>

EXTRACTION OF INDIUM FROM SULFURIC ACID SOLUTIONS TO CARBON COMPOSITES MODIFIED WITH NANOTUBES

A. L. Gakiev^{a,*}, I. D. Troshkina^a, A. Y. Kryukov^a

^a*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, 125047 Russia*

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

The regularities of the sorption extraction of indium from sulfuric acid solutions using composites based on activated carbons modified with carbon nanotubes are considered. Their surface was studied by scanning electron microscopy. The equilibrium and kinetic characteristics of the sorbents are obtained. Indium sorption isotherms have a convex shape and are described by the Langmuir equation. The approximation of kinetic data using pseudo-first and pseudo-second order models, internal diffusion, and Elovich showed that the highest correlation coefficient is observed when using a pseudo-second order model. The process of indium sorption is limited by external diffusion. The efficiency of the carbon composite during the extraction of indium in four sorption-desorption cycles has been verified.

Keywords: indium, sorption, carbon composite, carbon nanotubes, sulfuric acid solution, ion exchange

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ MWO_4-SiO_2 , (M = Ca, Sr) и $Ln_2W_3O_{12}-SiO_2$ (Ln = La, Nd): СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ

© 2025 г. А. Ф. Гусева^a, Н. Н. Пестерева^{a,*}

^aУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: Natalie.Pestereva@urfu.ru

Поступила в редакцию 04.07.2024 г.

После доработки 18.09.2024 г.

Принята к публикации 04.10.2024 г.

Синтезированы композиционные твердые электролиты на основе вольфраматов щелочноземельных MWO_4-SiO_2 (M = Ca, Sr) и редкоземельных металлов $Ln_2W_3O_{12}-SiO_2$ (Ln = La, Nd) с добавкой нанодисперсного оксида кремния, исследована их морфология, термические, структурные и электротранспортные свойства. Отсутствие тепловых эффектов на ДСК смесей вольфраматов с кремнеземом, а также рефлексов каких-либо посторонних фаз на дифрактограммах композитов свидетельствует об их термодинамической стабильности. Ионный характер проводимости исследуемых композитов подтвержден высокими значениями (0.8–0.9) суммы ионных чисел переноса (метод ЭДС) и отсутствием зависимости проводимости композитов от давления кислорода в газовой фазе. Концентрационная зависимость проводимости композитов $(1-x)MWO_4-xSiO_2$ (M = Ca, Sr) и $(1-x)Ln_2W_3O_{12}-xSiO_2$ (Ln = La, Nd) проходит через максимум при $x = 0.03–0.30$ (x – мольная доля). Лучшую проводимость (3.2×10^{-2} См/см) при 900°C имеет композит $0.70Nd_2W_3O_{12}-0.30SiO_2$.

Ключевые слова: гетерогенное допирование, вольфраматы щелочноземельных и редкоземельных металлов, нанодисперсный оксид кремния

DOI: 10.31857/S0044457X25010144, EDN: CUQRJT

ВВЕДЕНИЕ

Нанодисперсный оксид кремния (наряду с оксидом алюминия) традиционно используется в качестве гетерогенной добавки к ионным проводникам с целью получения композиционных твердых электролитов [1–6]. Композитный эффект проводимости, т.е. резкий рост проводимости ионных проводников при их гетерогенном допировании инертными высокодисперсными добавками, обусловлен граничными эффектами, поэтому площадь межфазных границ твердый электролит/дисперсная добавка играет ключевую роль для его реализации. Среди всего разнообразия добавляемых к твердым электролитам дисперсоидов особое место занимает SiO_2 . Это объясняется его доступностью, химической инертностью, сравнительной легкостью получения в высокодисперсном состоянии. Наиболее хорошо исследованы свойства композитов на основе солей щелочноземельных металлов (ЩЗМ) [1–6] с катионной проводимостью.

Вольфраматы ЩЗМ MWO_4 (M = Ca, Sr, Ba) со структурой шеелита и редкоземельных металлов (РЗМ) $Ln_2W_3O_{12}$ (Ln = La, Sm, Eu, Gd, Nd)

со структурой дефектного шеелита, твердые растворы и композиты на их основе широко используются в технике как компоненты лазерных материалов и катализаторов [7–14]. Последние исследования их электротранспортных свойств показали, что эти вещества также могут представлять интерес как материалы для ионики. В работах [15, 16] установлено, что основными носителями заряда в этих веществах являются ионы кислорода. Однако ионная проводимость вольфраматов ЩЗМ и РЗМ недостаточно высока ($10^{-5}–10^{-4}$ См/см при 900°C) для практического применения. Поскольку добавка высокодисперсного SiO_2 к ионным солям, по данным [1–6], приводит к увеличению проводимости до двух порядков, в настоящей работе предпринята попытка улучшить кислородную проводимость вольфраматов ЩЗМ и РЗМ гетерогенным допированием нанодисперсным оксидом кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольфраматы ЩЗМ MWO_4 (M = Ca, Sr) и РЗМ $Ln_2W_3O_{12}$ (Ln = La, Nd) синтезировали

твердофазным методом из MCO_3 (или Ln_2O_3) и WO_3 , квалификации “ос. ч.”. Карбонаты кальция и стронция предварительно отжигали при температуре 400°C , оксиды лантана и неодима — при 1200°C , оксид вольфрама — при 500°C в течение 4 ч для удаления адсорбированной влаги и гидроксильных групп с поверхности кристаллитов. Синтез проводили на воздухе согласно уравнениям:



Смесь реагентов, взятых в стехиометрических количествах, нагревали на воздухе с постепенным повышением температуры от 700 до $1000-1050^\circ\text{C}$ в четыре приема с промежуточными перегораниями в среде этанола. Режим синтеза вольфраматов приведен в табл. 1.

Композиты $(1-x)\text{MWO}_4-x\text{SiO}_2$ и $(1-x)\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-x\text{SiO}_2$, где x — мольная доля SiO_2 , получали механическим смешением порошков вольфрамата соответствующего металла и высокодисперсного диоксида кремния высокой чистоты с содержанием SiO_2 99.9% (торговое название Aerosil-300, фирма Degussa) с удельной площадью поверхности $300 \text{ m}^2/\text{г}$ (средний размер частиц 7 нм).

Соотношения мольной и объемной долей SiO_2 представлены в табл. 2.

Тщательно перетертые в среде этилового спирта смеси порошков соответствующих вольфраматов и SiO_2 прессовали на ручном гидравлическом прессе в дисковые брикеты диаметром 10 мм и толщиной 2 мм под давлением 50 МПа. Спрессованные брикеты медленно нагревали в печи до 950°C (для $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-\text{SiO}_2$) или 1000°C (для $\text{MWO}_4-\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) и $\text{Nd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-\text{SiO}_2$) и отжигали в течение 24 ч.

Экспериментальную плотность брикетов композитов определяли по их размерам и массе:

$$\rho_{\text{эксп}} = \frac{m}{V}, \quad (3)$$

где $\rho_{\text{эксп}}$ — экспериментальная плотность брикета, m — масса брикета, V — объем брикета.

Значения теоретической плотности композитов вычисляли по формуле:

$$\rho_{\text{теор. комп}} = \left(\rho_{\text{теор}}(\text{SiO}_2) \cdot \varphi \right) + \\ + \left(\rho_{\text{теор}}(\text{вольфрамата}) \cdot (1 - \varphi) \right), \quad (4)$$

где $\rho_{\text{теор}}$ — теоретическое значение плотности вещества вольфрамата металла, φ — объемная доля SiO_2 в композите, $\rho_{\text{теор}}(\text{CaWO}_4) = 6.09 \text{ г}/\text{см}^3$, $\rho_{\text{теор}}(\text{SrWO}_4) = 6.2 \text{ г}/\text{см}^3$, $\rho_{\text{теор}}(\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}) = 6.63 \text{ г}/\text{см}^3$, $\rho_{\text{теор}}(\text{Nd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}) = 7.04 \text{ г}/\text{см}^3$, $\rho_{\text{теор}}(\text{SiO}_2) = 2.65 \text{ г}/\text{см}^3$ [17, 18].

Таблица 1. Режим твердофазного синтеза вольфраматов MWO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) и $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)

Стадия	MWO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$)		$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$		$\text{Nd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	
	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$
1	700	10	700	10	700	25
2	800	15	800	15	800	55
3	900	24	900	24	900	85
4	1000	30	1000	30	1050	85

Таблица 2. Соотношение мольной доли (мол. д.) и объемной доли (объем. д.) SiO_2 в композитах

$\text{CaWO}_4-\text{SiO}_2$		$\text{SrWO}_4-\text{SiO}_2$		$\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-\text{SiO}_2$		$\text{Nd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-\text{SiO}_2$	
мол. д. SiO_2	объем. д. SiO_2	мол. д. SiO_2	объем. д. SiO_2	мол. д. SiO_2	объем. д. SiO_2	мол. д. SiO_2	объем. д. SiO_2
0	0	0	0	0	0	0	0
0.05	0.025	0.01	0.004	0.01	0.002	0.03	0.005
0.06	0.030	0.03	0.011	0.03	0.005	0.10	0.016
0.10	0.050	0.05	0.018	0.05	0.008	0.15	0.025
0.15	0.080	0.10	0.038	0.20	0.035	0.25	0.046
0.30	0.200	0.15	0.059	0.30	0.060	0.30	0.060
0.50	0.320	0.17	0.068	1	1	0.40	0.088
0.80	0.660	0.25	0.106			0.50	0.127
1	1	0.30	0.133				
		0.60	0.350				
		0.70	0.454				
		1	1				

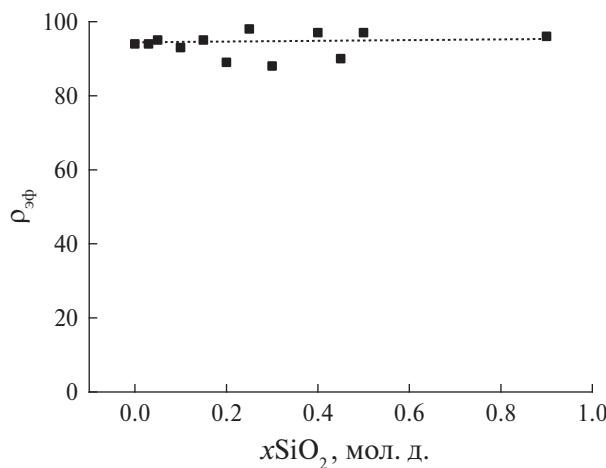


Рис. 1. Концентрационная зависимость эффективной плотности композитов $(1-x)Nd_2W_3O_{12}-xSiO_2$.

Эффективная плотность брикетов вычислена по формуле:

$$\rho_{\text{эфф}} = \frac{\rho_{\text{эксп}}}{\rho_{\text{теор}}} \times 100\%. \quad (5)$$

Не обнаружена какая-либо связь эффективной плотности композита с его составом. Для всех четырех исследованных систем эффективная плотность композита варьировала в пределах 10% при разном содержании SiO_2 . В качестве примера на рис. 1 приведена эффективная плотность композитов $(1-x)Nd_2W_3O_{12}-xSiO_2$ с разным содержанием дисперсной добавки.

В табл. 3 приведены средние значения эффективной плотности для четырех исследованных систем.

Для проведения электрических измерений на торцевые поверхности брикетов наносили пористые Pt-электроды, которые припекали при $1000^{\circ}C$ в течение 1 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) вольфраматов кальция, стронция, лантана, неодима и композитов на их основе проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance, используя CuK_{α} -излучение.

Исследование морфологии композитов и их элементного состава осуществляли методами электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (СЭМ-ЭДС) сколов брикетов образцов на сканирующем электронном микро-

скопе Evo LS-10 Carl Zeiss NTS (ЦКП ИЕНИМ УрФУ). Изображения поверхности исследуемых материалов были получены с использованием детекторов обратнорассеянных электронов (режим BSE) и вторичных электронов (режим SE).

Синхронный термический анализ ТГ и ДСК проводили на приборе Netzsch STA 409 PC Luxx с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 Aëlos. Эквимолярную смесь порошков соответствующего вольфрамата и SiO_2 нагревали от 50 до $1000^{\circ}C$ со скоростью 10 град/мин, время нагрева составляло 95 мин.

Электропроводность вольфраматов кальция, стронция, лантана, неодима и композитов $(1-x)MWO_4-xSiO_2$ и $(1-x)Ln_2W_3O_{12}-xSiO_2$ измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Immittance Parameters Meter IPI1 (Институт проблем управления им. Трапезникова, Москва) в частотном диапазоне 500 Гц–200 кГц (амплитуда тестового сигнала автоматически изменяется в диапазоне 3–300 мВ) в интервале температур 500 – $900^{\circ}C$. Снятие температурной зависимости электропроводности осуществляли в режиме охлаждения со скоростью 1 град/мин. Зависимость проводимости от парциального давления кислорода измеряли в изотермических условиях. Давление кислорода задавали с помощью прибора ZirconiaM и контролировали кислородным насосом и датчиком из твердого электролита на основе ZrO_2 (Y_2O_3).

Для определения суммы ионных чисел переноса композитов использовали метод ЭДС, основанный на использовании концентрационных гальванических цепей. Для реализации градиента парциального давления кислорода один из электродов принудительно омывали кислородом ($P''_{O_2} = 1$ атм), другой – воздухом ($P'_{O_2} = 0.21$ атм) с помощью микрокомпрессора. Изоляции газовых пространств электродов достигали тщательной шлифовкой брикетов и их прижатием к алундовой трубке. Сумму ионных чисел переноса вычисляли по формуле Нернста для проводников со смешанной проводимостью:

$$E = \frac{RT}{4F} \cdot \Sigma t_{\text{ион}} \cdot \ln \frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}}, \quad (6)$$

где R – молярная газовая постоянная, T – температура в К, F – постоянная Фарадея, $\Sigma t_{\text{ион}}$ – сумма

Таблица 3. Средняя эффективная плотность композитов $(1-x)MWO_4-xSiO_2$ и $(1-x)Ln_2W_3O_{12}-xSiO_2$

	$(1-x)CaWO_4-xSiO_2$	$(1-x)SrWO_4-xSiO_2$	$(1-x)La_2W_3O_{12}-xSiO_2$	$(1-x)Nd_2W_3O_{12}-xSiO_2$
Эффективная плотность, %	70	88	78	94

ма ионных чисел переноса, P''_{O_2} – парциальное давление кислорода, равное 1 атм, P'_{O_2} – парциальное давление кислорода, равное 0.21 атм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа

Согласно данным РФА, вольфраматы кальция, стронция, лантана и неодима получены однодофазными, а композиты $(1-x)MWO_4-xSiO_2$ и $(1-x)Ln_2W_3O_{12}-xSiO_2$ содержали две фазы: искомый вольфрамат и SiO_2 (рис. 2). Таким образом, не происходит химического взаимодействия веществ, входящих в состав композита.

Рентгенограмма SiO_2 представлена размытым максимумом при $2\theta = 22.0^\circ$, который является характерным для аморфного SiO_2 (ICDD № 29-0085), а также рефлексами кварца: $2\theta = 28.7^\circ$, 33.3° (ICDD № 83-540). На рентгенограмме

композитов $0.5Nd_2W_3O_{12}-0.5SiO_2$ и $0.7La_2W_3O_{12}-0.3SiO_2$ присутствуют все рефлексы вольфраматов, а также размытый пик аморфного SiO_2 при 22° , остальные рефлексы SiO_2 ($2\theta = 28.7^\circ$, 33.3°) совпадают с рефлексами вольфраматов (на рис. 2 показаны стрелками). Поскольку нанодисперсный SiO_2 сильно аморфизован, на рентгенограммах композитов $(1-x)MWO_4-xSiO_2$ ($M = Ca, Sr$) на фоне рефлексов кристаллического вольфрамата кальция и стронция рефлексов оксида кремния не видно (рис. 2). Рефлексов посторонних фаз на рентгенограмме композитов не обнаружено, что указывает на отсутствие взаимодействия между компонентами композита.

Результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии

Результаты ТГ-ДСК эквимолярных смесей вольфраматов и SiO_2 представлены на рис. 3. Видно, что в температурном интервале от 20 до

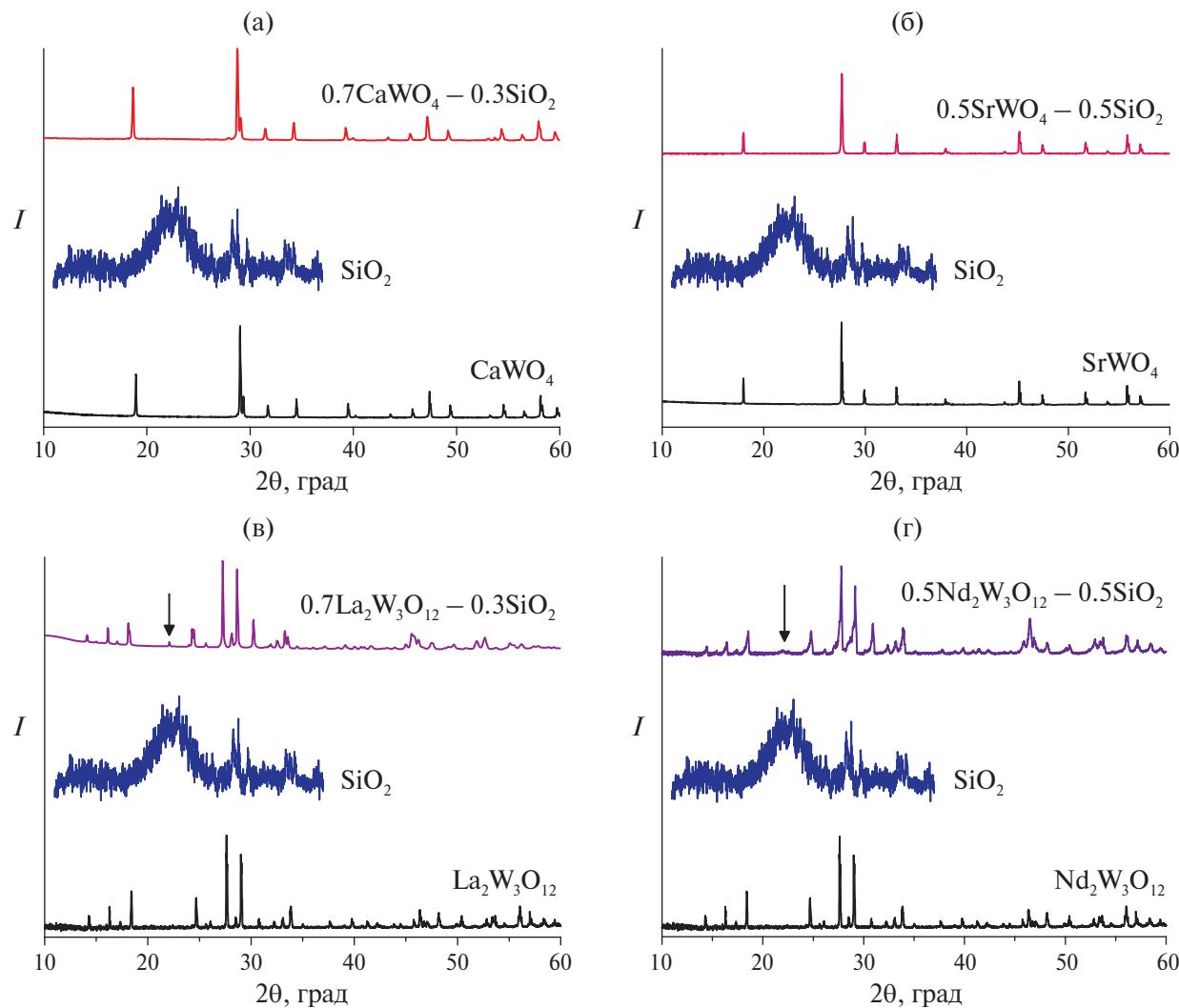


Рис. 2. Данные РФА композитов $(1-x)MWO_4-xSiO_2$ ($M = Ca$ (а), Sr (б)) и $(1-x)Ln_2W_3O_{12}-xSiO_2$ ($Ln = La$ (в), Nd (г)).

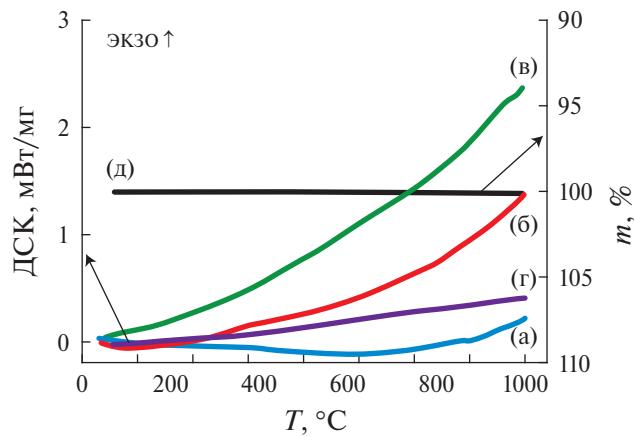


Рис. 3. Результаты ТГ-ДСК смесей $0.5CaWO_4-0.5SiO_2$ (а), $0.5SrWO_4-0.5SiO_2$ (б), $0.5Ln_2W_3O_{12}-0.5SiO_2$ (в) и $0.5Nd_2W_3O_{12}-0.5SiO_2$ (г), масса композита $0.5CaWO_4-0.5SiO_2$ (д).

1000°C масса смеси вольфраматов и оксида кремния практически не изменяется, тепловые эффекты отсутствуют. Эти данные свидетельствуют о термодинамической стабильности композитов

до 1000°C: компоненты композита (вольфрамат и кремнезем) не реагируют друг с другом. Для всех исследуемых систем масса при нагревании остается неизменной; на рисунке приведены данные для системы $0.5CaWO_4-0.5SiO_2$, однако такое поведение характерно для всех образцов.

Результаты электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа

Морфология композитов и их элементный состав исследованы методом СЭМ-ЭДС. Электронные микрофотографии сколов брикетов композитов различного состава и результаты ЭДС представлены на рис. 4.

Размер зерен вольфраматов ЩЗМ и РЗМ варьирует в пределах от 2 до 20 мкм. Спектр ЭДС поверхности крупных зерен показывает наличие W и металла (Ca, Sr, La или Nd), а также небольшое количество кремния. Это позволяет идентифицировать крупные зерна как вольфрамат ЩЗМ или РЗМ. Точный размер зерен кремнезема установить не удалось из-за недостаточно вы-

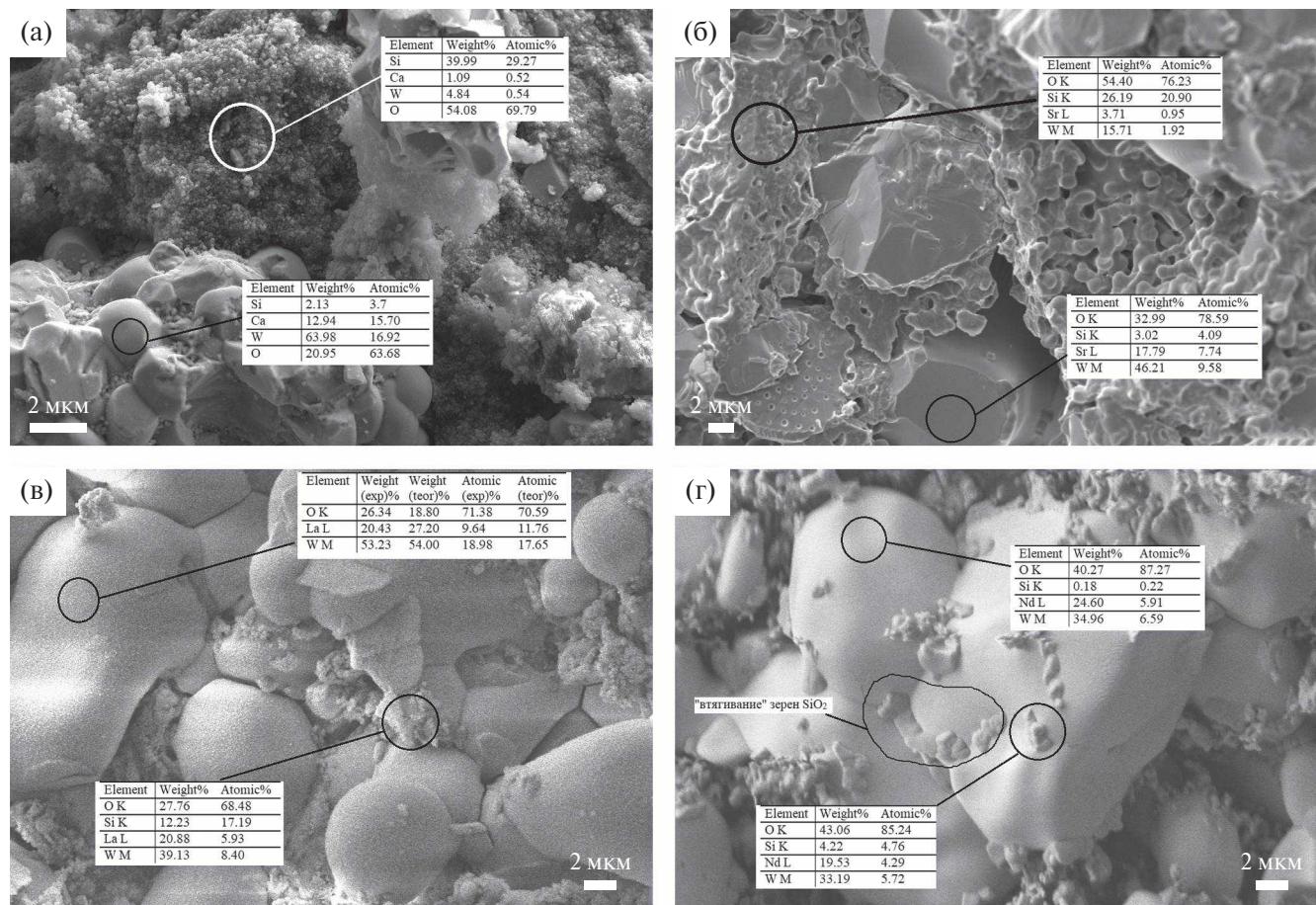


Рис. 4. СЭМ-изображения и элементный состав композитов по данным ЭДС: $0.7CaWO_4-0.3SiO_2$ (а), $0.75SrWO_4-0.25SiO_2$ (б), $0.7La_2W_3O_{12}-0.3SiO_2$ (в), $0.7Nd_2W_3O_{12}-0.3SiO_2$ (г).

сокого разрешения, но он существенно меньше 1 мкм. Спектр ЭДС в месте скопления мелких зерен показывает преимущественное содержание кремния с небольшим количеством вольфрама и ЩЗМ или РЗМ.

Для всех систем наблюдали “втягивание” мелких зерен SiO_2 в приповерхностные слои крупных зерен вольфраматов. Этот эффект, обнаруженный нами ранее для композитов вольфраматов с высокодисперсной добавкой глинозема [19], объясняется более низкой поверхностной энергией вольфраматов по сравнению с поверхностной энергией тугоплавких SiO_2 или Al_2O_3 . Для композита $0.7\text{Nd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-0.3\text{SiO}_2$ (рис. 4г) видно “погружение” мелких зерен кремнезема в крупные зерна вольфрамата неодима, особенно на их стыках. В некоторых случаях, как, например, для композита $0.75\text{SrWO}_4-0.25\text{SiO}_2$ (рис. 4б), поверхность зерен вольфрамата, по которой прошел скол, выглядела “изъязвленной” вследствие механического удаления при сколе брикета зерен SiO_2 . Спектр ЭДС этой области показывает высокое содержание кремния по сравнению со стронцием и вольфрамом: $[\text{Si}]/[\text{Sr}] \sim 20$.

Исследование электротранспортных свойств композитов

Политермы проводимости чистых вольфраматов и композитов с одинаковым содержанием кремнезема ($0.7\text{MWO}_4-0.3\text{SiO}_2$ и $0.7\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-0.3\text{SiO}_2$ соответственно) в аррениусовых координатах представлены на рис. 5.

Не удалось обнаружить четкую корреляцию проводимости композитов с типом кристал-

лической решетки и величиной проводимости вольфраматов металлов, входящих в состав композита. Вольфраматы лантана и неодима изоструктурны и имеют решетку дефектного шеелита [20, 21], однако композит на основе $\text{Nd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ имеет самую высокую проводимость из числа изученных, а композит на основе $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ — самую низкую: электропроводность $0.7\text{Nd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-0.3\text{SiO}_2$ на 2.5 порядка выше электропроводности $0.7\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-0.3\text{SiO}_2$. Между тем разница в электропроводности вольфраматов лантана и неодима не столь велика и составляет всего 0.5 порядка [15, 22].

Проводимость композитов на основе вольфраматов ЩЗМ имеет промежуточное значение в исследуемом ряду. Вольфраматы кальция и стронция изоструктурны и имеют кристаллическую решетку шеелита [23]. Для композитов на их основе корреляция с проводимостью матрицы имеется: электропроводность $0.7\text{CaWO}_4-0.3\text{SiO}_2$ на ~ 0.5 порядка выше электропроводности $0.7\text{SrWO}_4-0.3\text{SiO}_2$, такое же соотношение значений электропроводности фиксируется для соответствующих вольфраматов [24]. Эффективная энергия активации проводимости композитов составляет $0.9-1.3 (\pm 0.1)$ эВ во всем исследованном температурном интервале.

Для подтверждения ионного характера проводимости композитов была исследована ее барическая зависимость (рис. 6). Электрическая проводимость исследуемых композитов практически не зависит от P_{O_2} , что указывает на ее ионный характер.

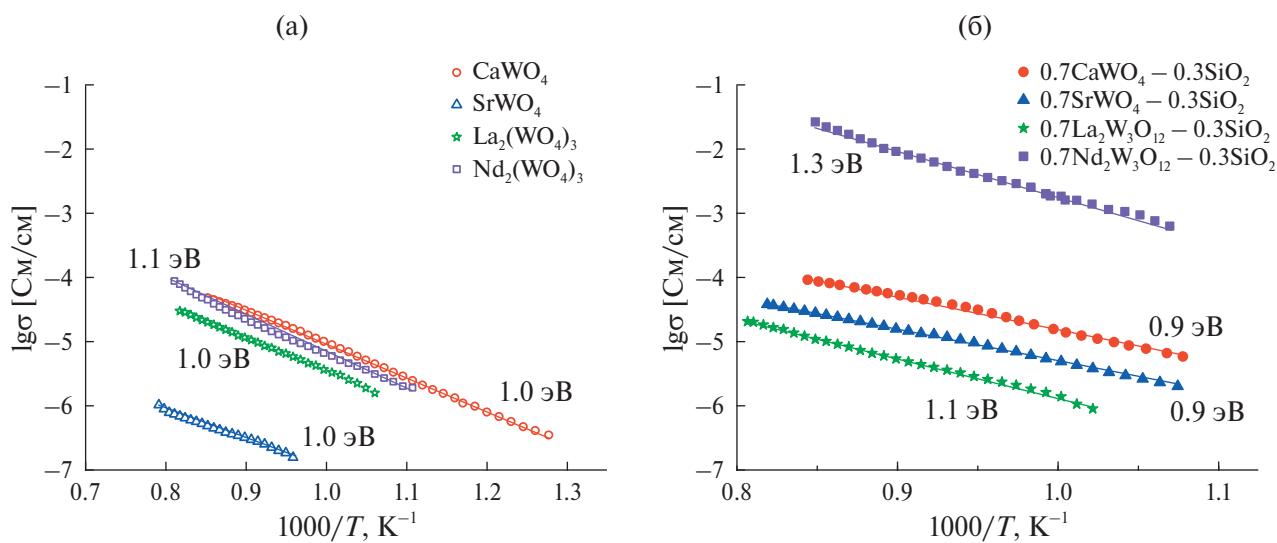


Рис. 5. Зависимость электропроводности чистых вольфраматов (а) и композитов $0.7\text{MWO}_4-0.3\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$), $0.7\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-0.3\text{SiO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) (б) от обратной температуры.

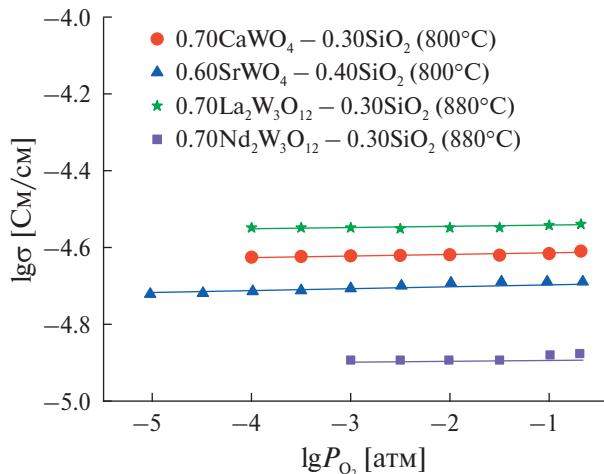


Рис. 6. Зависимость электропроводности композитов $(1-x)MWO_4-xSiO_2$ и $(1-x)Ln_2W_3O_{12}-xSiO_2$ от парциального давления кислорода в газовой фазе.

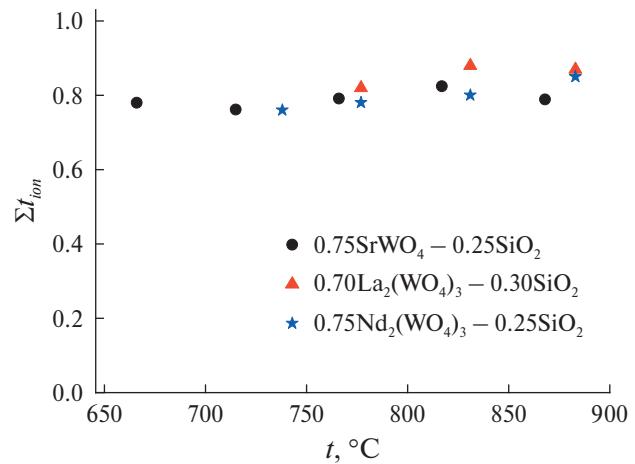


Рис. 7. Температурная зависимость суммы ионных чисел переноса композитов $0.75SrWO_4-0.25SiO_2$, $0.70La_2(WO_4)_3-0.30SiO_2$ и $0.75Nd_2(WO_4)_3-0.25SiO_2$.

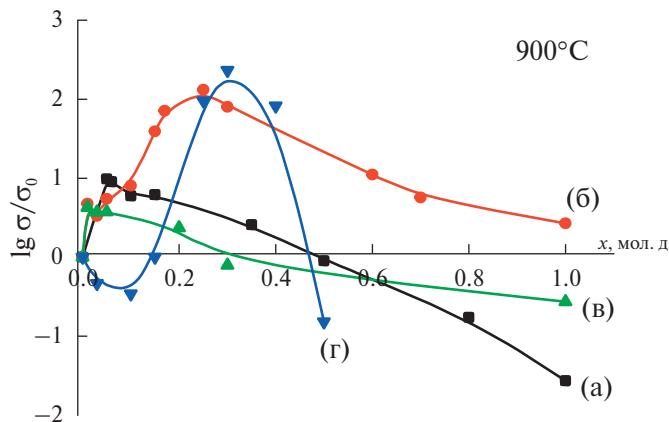


Рис. 8. Зависимость относительной электропроводности композитов $(1-x)CaWO_4-xSiO_2$ (а), $(1-x)SrWO_4-xSiO_2$ (б), $(1-x)La_2W_3O_{12}-xSiO_2$ (в) и $(1-x)Nd_2W_3O_{12}-xSiO_2$ (г) от мольной и объемной доли SiO_2 при $900^{\circ}C$.

Такой же результат дают и измерения суммы ионных чисел переноса композитов методом ЭДС (рис. 7). Значения суммы ионных чисел переноса лежат в интервале 0.8–0.9, т.е. в композитах доминирует ионный перенос.

На рис. 8 представлены концентрационные зависимости проводимости композитов $(1-x)MWO_4-xSiO_2$ и $(1-x)Ln_2W_3O_{12}-xSiO_2$. Для удобства сравнения приведена относительная электропроводность композитов σ/σ_0 , т.е. отношение проводимости композита к проводимости вольфрамата металла.

Поскольку надежно установленным считается тот факт, что электроперенос в композитах происходит по межфазным границам матри-

ца—дисперсная добавка [25–27], максимальное значение электропроводности достигается для композитов с наивысшей площадью межфазных границ $MWO_4|SiO_2$ или $Ln_2W_3O_{12}|SiO_2$. Для исследуемых композитов максимум на концентрационной зависимости проводимости соответствует содержанию кремнезема в композите от 3 мол. % для $(1-x)La_2W_3O_{12}-xSiO_2$ до 30 мол. % для $(1-x)Nd_2W_3O_{12}-xSiO_2$. Максимальный композитный эффект (увеличение проводимости композита по сравнению с проводимостью матрицы) имеет место для системы $Nd_2W_3O_{12}-SiO_2$: проводимость композита $0.7Nd_2W_3O_{12}-0.3SiO_2$ на 2.3 порядка выше проводимости $Nd_2W_3O_{12}$ и составляет $3.2 \times 10^{-2} \text{ См}/\text{см}$ при $900^{\circ}C$. Для системы $SrWO_4-SiO_2$ композитный эффект также

весьма велик: проводимость $0.75\text{SrWO}_4-0.25\text{SiO}_2$ на два порядка выше проводимости SrWO_4 . Для систем $\text{CaWO}_4-\text{SiO}_2$ и $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-\text{SiO}_2$ композитный эффект слабее: максимальный рост проводимости композита по сравнению с вольфраматом на 1 и 0.7 порядков имеет место для составов $0.94\text{CaWO}_4-0.06\text{SiO}_2$ и $0.97\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-0.03\text{SiO}_2$ соответственно.

В четырех исследованных системах $(1-x)\text{MWO}_4-x\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) и $(1-x)\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-x\text{SiO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) обнаружен композитный эффект проводимости: при гетерогенном дипировании соответствующих вольфраматов нанодисперсным оксидом кремния электропроводность возрастает на 0.7–2.3 порядка. При последовательном увеличении содержания оксида кремния в композите проводимость сначала растет, а затем, достигая максимального значения при максимальной площади высокопроводящих межфазных границ матрица–дисперсоид ($\text{MWO}_4|\text{SiO}_2$ или $\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}|\text{SiO}_2$), падает, что обусловлено уменьшением площади межфазных границ вольфрамат–кремнезем, по которым реализуется электроперенос в композитах [25–27], и увеличением площади межфазных границ между зернами диэлектрика SiO_2 .

Для исследованных систем не выявлена связь композитного эффекта со структурой матрицы. Вольфраматы ШЗМ CaWO_4 и SrWO_4 имеют структуру шеелита (тетрагональная сингония) [17, 23], образованную тетраэдрами $[\text{WO}_4]$ и додекаэдрами $[\text{MO}_8]$. Значения проводимости данных изоструктурных вольфраматов достаточно близки: при 900°C $\sigma(\text{CaWO}_4) = 5 \times 10^{-5}$ См/см, $\sigma(\text{SrWO}_4) = 2 \times 10^{-5}$ См/см [24]. Однако в системе $\text{SrWO}_4-\text{SiO}_2$ максимальный рост проводимости по сравнению с вольфраматом составляет 2 порядка, тогда как в системе $\text{CaWO}_4-\text{SiO}_2$ – всего 1 порядок (рис. 7). Таким образом, в системе $\text{SrWO}_4-\text{SiO}_2$ композитный эффект проводимости значительно сильнее.

Аналогичный результат получен и для композитов на основе вольфраматов РЗМ. $\text{Nd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ и $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ имеет структуру “дефектного шеелита” с моноклинной сингонией (пр. гр. $C2/c$ [19]).

Данная структура имеет в своей основе тетраэдры $[\text{WO}_4]$, является производной от шеелита (CaWO_4) и образована при замене трех атомов кальция на два атома трехвалентного металла [21, 23]. Несмотря на сходную структуру матрицы композитов, в системе $\text{Nd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-\text{SiO}_2$ наблюдался рост проводимости при гетерогенном дипировании вольфрамата РЗМ кремнеземом на 2.3 порядка, тогда как в системе $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-\text{SiO}_2$ – лишь на 0.7 порядка.

Анализ морфологии исследуемых композитов также не выявил существенных различий: во всех случаях композит был образован крупными зернами вольфрамата (2–20 мкм) и мелкими зернами кремнезема (<1 мкм). Во всех композитах наблюдали поглощение мелких зерен кремнезема крупными зернами вольфрамата, обусловленное разницей межфазных энергий MWO_4 ($\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$) и SiO_2 .

В чем же причина более высокого композитного эффекта в системах $\text{SrWO}_4-\text{SiO}_2$ и $\text{Nd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-\text{SiO}_2$ по сравнению с $\text{CaWO}_4-\text{SiO}_2$ и $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-\text{SiO}_2$? Сравнение эффективной плотности композитов $(1-x)\text{MWO}_4-x\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) и $(1-x)\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-x\text{SiO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) показало, что имеется однозначная корреляция между величиной композитного эффекта в исследуемых системах и эффективной плотностью брикетов композитов (табл. 4).

Максимальный композитный эффект обнаружен для наиболее плотных композитов $(1-x)\text{Nd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-x\text{SiO}_2$ с эффективной плотностью 94%, а наименьший композитный эффект зафиксирован для самых рыхлых композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$ с эффективной плотностью 70%. Таким образом, высокая плотность керамики является необходимым условием реализации композитного эффекта. Это неудивительно, так как для высокой проводимости композитов необходимо наличие сплошной высокопроводящей границы раздела фаз матрица–дисперсная добавка, образованию которой способствует высокая плотность керамики.

Следует отметить, что эффективная плотность исследуемых композитов $(1-x)\text{MWO}_4-$

Таблица 4. Сравнение средней эффективной плотности брикетов композитов $(1-x)\text{MWO}_4-x\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) и $(1-x)\text{Ln}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-x\text{SiO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) с величиной композитного эффекта

Параметр	$(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$	$(1-x)\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-x\text{SiO}_2$	$(1-x)\text{SrWO}_4-x\text{SiO}_2$	$(1-x)\text{Nd}_2\text{W}_3\text{O}_{12}-x\text{SiO}_2$
Эффективная плотность, %	70	78	88	94
Композитный эффект (порядок)	0.7	1	2	2.3

$xSiO_2$ ($M = Ca, Sr$) и $(1-x)Ln_2W_3O_{12}-xSiO_2$ ($Ln = La, Nd$) существенно отличалась несмотря на сходные условия их брикетирования и спекания. Попытка получить более плотные композиты $(1-x)CaWO_4-xSiO_2$ и $(1-x)La_2W_3O_{12}-xSiO_2$ с эффективной плотностью, близкой к 90% (как у $(1-x)SrWO_4-xSiO_2$ и $(1-x)Nd_2W_3O_{12}-xSiO_2$), не увенчалась успехом, так как увеличение температуры выше 1000°C приводило к рекристаллизации керамики, а в случае $Ln_2W_3O_{12}$ – и к плавлению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы композиционные твердые электролиты $(1-x)MWO_4-xSiO_2$ ($M = Ca, Sr$), $(1-x)Ln_2W_3O_{12}-xSiO_2$ ($Ln = La, Nd$) и исследованы их термические, структурные и электротранспортные свойства. Измерение суммы ионных чисел переноса методом ЭДС и исследование барической зависимости электропроводности композитов показало, что они обладают преимущественно ионной проводимостью. Для всех исследуемых систем обнаружен композитный эффект проводимости – рост электропроводности при добавлении нанодисперсного оксида кремния к вольфрамату металла. Максимум проводимости наблюдается при содержании кремнезема от 0.03 мол. д. в композите $(1-x)La_2W_3O_{12}-xSiO_2$ до 0.3 мол. д. в композите $(1-x)Nd_2W_3O_{12}-xSiO_2$. Наибольший композитный эффект – увеличение электропроводности на 2.3 порядка – зафиксирован для системы $Nd_2W_3O_{12}-SiO_2$, в которой максимальное значение проводимости ($3.2 \times 10^{-2} \text{ См}/\text{см}$ при 900°C) имеет композит $0.70Nd_2W_3O_{12}-0.30SiO_2$. Установлено, что композитный эффект в исследуемых системах не зависит от кристаллической структуры матрицы композита, но увеличивается с ростом эффективной плотности керамики композитов, что обусловлено ростом площади межфазных границ $MWO_4|SiO_2$ (или $Ln_2W_3O_{12}|SiO_2$), вдоль которых реализуется электроперенос в композитах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 123031300049-8) с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ (рег. № 2968), поддержаным Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phipps J.B., Whitmore D.H. // Solid State Ionics. 1983. V. 9/10. P. 123.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90220-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90220-5)
2. Mateyshina Y., Slobodyuk A., Kavun V., Uvarov N. // Solid State Ionics. 2018. V. 324. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.04.026>
3. Ponomareva V.G., Shutova E.S. // Solid State Ionics. 2005. V. 176. № 39/40. P. 2905.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.09.021>
4. Shigeoka H., Otomo J., Wen C.-J. et al. // J. Electrochem. Soc. 2004. 151. P. J76.
<https://doi.org/10.1149/1.1793192>
5. Tadanaga K., Imai K., Tatsumisago M., Minami T. // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. P. A773.
<https://doi.org/10.1149/1.1475687>
6. Ponomareva V.G., Burgina E.B., Tarnopolsky V.A., Yaroslavtsev A.B. // Mendeleev Commun. 2002. № 6. P. 2238.
<https://doi.org/10.1070/MC2002v012n06ABEH001667>
7. Guohua Jia, Chaoyang Tu, Jianfu Li et al. // J. Alloys Compd. 2007. V. 436. P. 341.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.037>
8. Yiguo Su, Liping Li, Guanshe Li // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 6060.
<https://doi.org/10.1021/cm8014435>
9. Zhiyao Hou, Chunxia Li, Jun Yang et al. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 2737.
<https://doi.org/10.1039/B818810F>
10. Jinsheng Liao, Bao Qiu, Herui Wen et al. // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. P. 1863.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.05.013>
11. Pang M.L., Lin J., Yu. M. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 2237.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.02.031>
12. Dong Wang, Piaoping Yang, Ziyong Cheng et al. // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 365. P. 320.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.008>
13. Peiqing Cai, Cuili Chen, Qin Lin et al. // J. Korean Phys. Soc. 2016. V. 68. №. 3. P. 443.
<https://doi.org/10.3938/jkps.68.443>
14. Ульянкина А.А., Царенко А.Д., Молодцова Т.А. и др. // Электрохимия. 2023. Т. 59. № 12. С. 790.
<https://doi.org/10.31857/S0424857023120149>
15. Pestereva N., Guseva A., Vyatkin I., Lopatin D. // Solid State Ionics. 2017. V. 301. P. 72.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.009>
16. Пестерева Н.Н., Жукова А.Ю., Нейман А.Я. // Электрохимия. 2007. Т. 43. С. 1379.
17. Григорьева. Л.Ф. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 4. Л.: Наука, 1988. 348 с.
18. Rode E.Y., Balagina G.M., Ivanova M.M., Karpov V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 1968. V. 13. P. 762.

19. Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н., Отческих Д.Д., Востромина Е.Л. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 6. С. 721.
20. Imanaka N., Tamura S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2011. V. 84. P. 353.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.20100178>
21. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. С. 51.
22. Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 426.
23. Порай-Кошиц М.А., Атовян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена АН СССР. Ин-т хим. физики. М.: Наука, 1974. 231 с.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2260164X>
24. Neiman A.Ya., Pestereva N.N., Sharafutdinov A.R. et al. // Russ. J. Electrochem. 2005. V. 41. P. 598.
25. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.
26. Ульхин А.С., Новожилов Д.В., Хуснутдинов В.Р. и др. // Электрохимия. 2022. Т 58. № 7. С. 380.
<https://doi.org/10.31857/S0424857022070143>
27. Алексеев Д.В., Матейшина Ю.Г., Уваров Н.Ф. // Электрохимия. 2022. Т. 58. № 7. С. 394.
<https://doi.org/10.31857/S0424857022070039>

COMPOSITE SOLID ELECTROLYTES MWO_4-SiO_2 ($M = Ca, Sr$) AND $Ln_2W_3O_{12}-SiO_2$ ($Ln = La, Nd$): SYNTHESIS AND STUDY OF ELECTRICAL TRANSPORT PROPERTIES

A. F. Guseva^a, N. N. Pestereva^{a,*}

^a*Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia*

**e-mail: Natalie.Pestereva@urfu.ru*

Composite solid electrolytes based on alkaline earth tungstates MWO_4-SiO_2 ($M = Ca, Sr$) and rare earth metals $Ln_2W_3O_{12}-SiO_2$ ($Ln = La, Nd$) with the addition of nanodispersed silicon oxide were synthesized and their morphology, thermal, structural and electrical transport properties were studied. The absence of thermal effects on DSC of tungstates and silica mixtures as well as the absence of reflections of any foreign phases in the diffraction patterns of the composites, confirms their thermodynamic stability. The ionic nature of the composite conductivity is confirmed by the high values of ionic transfer numbers about 0.8–0.9 (EMF method) and the horizontal plot of conductivity versus oxygen pressure in the gas phase. The concentration dependence of the conductivity of the composites $(1-x)MeWO_4-xSiO_2$ ($M = Ca, Sr$), $(1-x)Ln_2W_3O_{12}-xSiO_2$ ($Ln = La, Nd$) passes through a maximum at $x = 0.03–0.30$ (x – mole fraction). The $0.70Nd_2W_3O_{12}-0.30SiO_2$ composite has the best conductivity of 3.2×10^{-2} S/cm at 900°C.

Keywords: heterogeneous doping, tungstates of alkaline earth and rare earth metals, nanodisperse silicon oxide