

Том 68, Номер 7

ISSN 0044-457X

Июль 2023



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, Номер 7, 2023

Синтез и свойства неорганических соединений

Синтез CeO_2 и CeO_2/C с использованием в качестве темплата порошковой целлюлозы и порошковой целлюлозы-сахарозы

А. Б. Шишмаков, Ю. В. Микушина, О. В. Корякова 867

Нанокристаллические твердые растворы $\text{R}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) со структурой тисонита: синтез и электропроводность

И. И. Бучинская, Н. И. Сорокин 877

Синтез и электронная структура биметаллических AuFe нанокмполитов

А. Ю. Васильков, А. А. Воронова, А. В. Наумкин, И. Е. Бутенко, Я. В. Зубавичус 885

$\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}, \text{Ni})_{0.1}\text{O}_2$: композит или твердый раствор?

М. Н. Смирнова, Г. Д. Нипан, М. А. Копьева, Г. Е. Никифорова, Г. А. Бузанов, Е. И. Кожухова, И. В. Козерожец, А. Д. Япрынцев, А. А. Архипенко, М. С. Доронина 896

Феррогранат $\text{Y}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_{12}$: синтез, ионный и фазовый составы

Ю. А. Тетерин, М. Н. Смирнова, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, Г. Е. Никифорова, Я. С. Глазкова, А. Н. Соболев, И. А. Пресняков, В. А. Кецо 904

Экстракционно-пиролитический синтез и люминесцентные свойства боратов $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3 : \text{Sm}$ и $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3 : \text{Sm}$

Н. И. Стеблевская, М. В. Белобелецкая 913

Координационные соединения

Комплексные соединения нитрата цинка и нитратов лантанидов с мочевиной в соотношении 1 : 2

И. А. Караваев, Е. В. Савинкина, С. С. Понкрашина, М. С. Григорьев 923

Спектральные исследования процесса координации 1-метил-2-(пиридин-4-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидина высокозамещенным порфирином кобальта(II)

Н. Г. Бичан, В. А. Мозгова, Е. Н. Овченкова, М. С. Груздев, Т. Н. Ломова 930

Синтез Fe-ZIF и особенности сорбции ионов цинка и меди на его поверхности

А. А. Карасева, Д. В. Филиппов, А. С. Вашурин 939

Теоретическая неорганическая химия

Влияние торсионных деформаций на спиновые состояния углеродных нанотрубок с металлической проводимостью

Е. П. Дьячков, Н. А. Ломакин, П. Н. Дьячков 946

Физико-химический анализ неорганических систем

Фазовый комплекс пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ и исследование стабильного пятивершинника $\text{LiF-KCl-KBr-NaBr-NaCl}$

А. В. Бурчаков, И. К. Гаркушин, У. А. Емельянова 952

Физикохимия растворов

Анализ коэффициентов активности в водных растворах бромидов щелочных металлов на основе диэлектрических свойств

И. Ю. Шилов, А. К. Лященко 961

Неорганические материалы и наноматериалы

Синтез и свойства магнитных углеродных нанокомпозитов из целлюлозы методом химической активации FeCl_3

А. Н. Прусов, С. М. Прусова, М. В. Радугин

965

Получение керамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ методами твердофазного синтеза и глицин-нитратного горения

*А. В. Федорова, В. А. Столяров, М. Е. Павелина, П. Д. Колоницкий,
С. О. Кириченко, А. В. Тимчук, В. Л. Столярова*

975

Термические превращения пористого анодного оксида алюминия, сформированного в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот

И. В. Росляков, И. В. Колесник, М. А. Белокозенок, А. Д. Япрыцев, К. С. Напольский

988

Изучение политермы растворимости компонентов в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O]– H_2O

*Ш. Ш. Якубов, Д. О. Обиджонов, М. Ш. Адилова,
Р. Н. Ким, Б. Х. Кучаров, Б. С. Закиров*

997

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.057:546.655.4:547.458.81:547.458.233.32

СИНТЕЗ CeO_2 и CeO_2/C С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ТЕМПЛАТА ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ-САХАРОЗЫ

© 2023 г. А. Б. Шишмаков^а, Ю. В. Микушина^{а, *}, О. В. Корякова^а

^аИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: Mikushina@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Проведен синтез наноксида CeO_2 из нитрата церия(III) с использованием в качестве темплатов порошковой целлюлозы (ПЦ) и ее смеси с сахарозой. Удаление темплатов из композитов (ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) осуществляли двумя способами: непосредственным выжиганием ПЦ (ПЦ-сахароза) в токе воздуха и выжиганием карбонизата после пиролиза темплатов. Методами УФ- и ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии исследовано влияние состава темплата и способа его удаления на физико-химические характеристики наночастиц CeO_2 . Пиролизом композитов ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ синтезирован углерод-оксидный материал CeO_2/C . Установлено, что при пиролизе ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в карбонизате формируются наночастицы CeO_2 (церинит) с размерами 3–4 и 1–2.5 нм соответственно. Средний диаметр наночастиц (по данным РФА) составляет 3.8 и 2.3 нм. В CeO_2/C , синтезированном из композита ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, фиксируется присутствие оксида церия(III). Все наночастицы CeO_2 в углеродной матрице имеют гидроксильно-гидратный покров. Выжигание органической или углеродной матрицы композитов приводит, вне зависимости от используемого темплата и условий синтеза, к формированию наночастиц CeO_2 (церинит) с одинаковым средним диаметром 25 ± 1 нм (по данным РФА), содержащих примесь фазы $\text{Ce}(\text{III})$ и обладающих гидроксильно-гидратным покровом. Углерод в материале присутствует в следовых количествах (≤ 0.15 вес. %). Разброс наночастиц CeO_2 по размерам при выжигании ПЦ из композита ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ составляет 15–30 нм. В тех случаях, когда выжиганию подвергается органическая составляющая из ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ или в процесс синтеза включается стадия пиролиза обоих композитов, наблюдается появление фракции более крупных частиц CeO_2 (50–60 нм). Корректность полученных данных подтверждена в ходе модельного процесса распада пероксида водорода.

Ключевые слова: диоксид церия, темплатный синтез, полупроводниковый материал

DOI: 10.31857/S0044457X22602231, **EDN:** RHUWEQ

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря особым физико-химическим свойствам нанокристаллический диоксид церия представляет собой уникальный полупроводниковый материал с широким спектром областей практического применения: катализ селективного окисления и дегидрогенизации, наноэлектроника, хемосенсорика и оптика [1, 2]. Низкая токсичность CeO_2 делает его перспективным в биомедицине [3–9].

К настоящему времени известно значительное число методов получения диоксида церия в наноразмерном состоянии, включая методы синтеза из жидкой (осаждение гидратированного диоксида церия из растворов солей церия(III) и це-

рия(IV) при добавлении растворов сильных оснований), синтез в микроэмульсиях и обратных мицеллах), газовой (испарение металлического церия в вакууме с последующей конденсацией металла в холодной зоне и окислением его до CeO_2 , газофазный термолиз легколетучих органических соединений церия) и твердой фаз [10]. Твердофазные реакции термолиза солей церия при высоких температурах традиционно используют для синтеза наночастиц CeO_2 [10, 11]. Очевидными преимуществами данного метода получения нанодисперсного диоксида церия являются экологичность, экономичность и отсутствие необходимости использования специализированного дорогостоящего оборудования. Однако

следует отметить, что количество публикаций, где в высокотемпературном синтезе CeO_2 используется темплат, относительно невелико [12–15].

В работе [14] проведено исследование физико-химических свойств оксида церия(IV), полученного темплатным синтезом с использованием волокнистой целлюлозы. Установлено, что отжиг образцов, полученных пропиткой целлюлозы спиртовым раствором $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, при температурах 600–800°C приводит к формированию волокнистых структур, повторяющих форму исходного темплата. Размеры кристаллитов CeO_2 составили 18–30 нм. В работе [12], используя хлопья в качестве бишаблона, была получена биоморфная микротрубка CeO_2 с пористой структурой. Показано, что материал после термического разложения темплата (550°C) состоит из кристаллитов размером ~9 нм и имеет волокнистую морфологию, сходную с исходной матрицей.

В настоящей работе авторы предприняли попытку оценить, как влияет пиролиз темплата, предваряющий его выжигание, на физико-химические свойства получаемого наноксиды церия. Следует отметить, что формирующийся в результате пиролиза материал CeO_2/C представляет и самостоятельный интерес в качестве носителя катализаторов платиновой группы [16, 17]. В качестве темплатов использовали порошковую целлюлозу (ПЦ) и ее смесь с сахарозой. В ходе кислотно-кислого гидролиза волокнистой целлюлозы в ПЦ происходит дополнительное удаление неорганических солей, содержащихся в исходном сырье, и конечный продукт имеет высокую степень чистоты. Кроме того, ПЦ обладает более высокой площадью удельной поверхности по сравнению с волокнистой целлюлозой. Сахароза при высокотемпературном воздействии формирует пористые массы, объем которых в несколько раз превышает объем исходного продукта. Ранее в [18] было установлено, что частицы палладия в Pd/C , синтезированном пиролизом ПЦ-сахароза- $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, обладают большей дисперсностью по сравнению с частицами, полученными в отсутствие сахарозы.

Цель настоящей работы – исследование влияния условий удаления темплата – ПЦ и ПЦ-сахароза (простое выжигание и выжигание после пиролиза) на физико-химические свойства частиц диоксида церия, а также сравнительный анализ CeO_2/C , синтезированного на основе ПЦ и ПЦ-сахарозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПЦ получали гидролизом сульфатной целлюлозы Байкальского ЦБК (ТУ ОП 13-027 94 88-08-91) в 2.5 н соляной кислоте при 100°C. Гидролиз проводили в течение 2 ч. Полученный продукт промывали на фильтре дистиллированной водой до

нейтрального значения pH водной вытяжки. ПЦ отжимали на вакуум-фильтре до содержания в ней влаги 60 вес. %, прессовали в гранулы диаметром 6 мм и длиной 15–25 мм и сушили при 90°C до постоянного веса.

Для получения ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 5 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, США, cerium(III) nitrate hexahydrate, 99%) растворяли в 19 мл воды. Для ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 5 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 3 мл воды, добавляли 16 мл водного раствора сахарозы (ч. д. а., ГОСТ 5833-75) концентрации 750 г/л и перемешивали. Полученными растворами пропитывали 10 г гранул ПЦ. Выбранные соотношения ПЦ/раствор обеспечивают пропитку гранул до насыщения.

Образцы ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ сушили на воздухе при комнатной температуре в течение суток, а затем в сушильном шкафу при 90°C еще 2 сут.

В дальнейшем материал на основе ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ маркировали цифрой 1, на основе ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – цифрой 2.

Для синтеза образцов $\text{CeO}_2(1\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{В})$ (В – выжигание) гранулы ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ загружали в кварцевый реактор и нагревали со скоростью 10 град/мин до 600°C в токе воздуха (скорость подачи 0.075 м³/ч) с последующей выдержкой в течение 2 ч при заданной температуре.

Для синтеза образцов $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ гранулы ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ загружали в кварцевый реактор с гидрозатвором, нагревали (скорость нагрева 10 град/мин) до 600°C и выдерживали в течение 1 ч при заданной температуре в отсутствие подачи воздуха.

Для синтеза образцов $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ (ПВ – пиролиз, выжигание) гранулы ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ загружали в кварцевый реактор с гидрозатвором, нагревали со скоростью 10 град/мин до 600°C в отсутствие подачи воздуха, а затем выдерживали при 600°C в течение 2 ч в токе воздуха (скорость подачи 0.075 м³/ч).

Элементный анализ образцов диоксида церия (определение содержания примеси углерода) проводили на элементном анализаторе CHN PE 2400, с.П Perkin Elmer Instruments (США). Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm 0.3\%$.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum One фирмы Perkin Elmer в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ в виде твердых порошков с помощью приставки диффузного отражения (DRA). Обработку и расчет интенсивностей спектров проводили с использованием специальных программ прикладного программного обеспечения спектрометра.

Спектры поглощения в УФ-, видимом и ближнем диапазонах записывали на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu, Япония) в интервале длин волн 190–400 нм с помощью приставки “Интегрирующая сфера” с использованием в качестве стандарта BaSO_4 .

Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Япония) с вертикальным гониометром в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}65^\circ$, скорость сканирования 1 град/мин (CuK_α -излучение, 40 кВ, 30 мА, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Для автоматической идентификации рентгеновских пиков использовали базу рентгенографических порошковых стандартов PDF-2. Оценку среднего размера частиц CeO_2 (размеров областей когерентного рассеяния) проводили с помощью уравнения Шеррера:

$$d = 0.9\lambda/(\beta\cos\theta),$$

где λ — длина волны CuK_α , β — ширина дифракционного рефлекса (111) на полувысоте.

Электронные фотографии были получены на электронном микроскопе GSM-5900LV (Jeol, Япония).

Модельную реакцию распада пероксида водорода на образцах осуществляли в термостатируемом реакторе, снабженном обратным холодильником, при перемешивании реакционной смеси посредством барботаж воздуха (скорость подачи 6.2 л/ч) при 50°C с точностью термостатирования $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Образцы были предварительно растерты в порошок с частицами $< 0.1 \text{ мкм}$. Реакцию проводили при начальной концентрации H_2O_2 0.46 моль/л. Навеска образцов $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ составляла 0.1 г. Навески образцов $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ рассчитывали так, чтобы в них содержалось по 0.01 г CeO_2 . Кинетические измерения осуществляли путем остановки реакции и определения содержания исходного вещества. Полученные функции концентраций аппроксимировали многочленами. Начальные скорости реакций находили методом численного дифференцирования и интерполирования. Погрешность их определения составляла не более $\pm 10\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После удаления темплата усадка гранул в поперечном сечении составила 40 и 25% для $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$ и $\text{CeO}_2(2\text{В})$, $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ соответственно. Гранулы рыхлые и имеют кремово-белую окраску. С помощью элементного анализа установлено, что образцы $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ содержат 0.10–0.15 вес. % углерода, т.е. практически следовые количества.

На дифрактограммах образцов $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ фиксируются дифракционные пики, соответствующие граням (111), (200), (220), (311) и (222) гранецентрированной кубической кристаллической структуры церианита (рис. 1).

Средние размеры наночастиц диоксида церия, рассчитанные по уравнению Шеррера, для $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ составили 24, 26, 25 и 25 нм соответственно.

УФ-спектры образцов $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ (рис. 2) характерны для материала, содержащего церий в степенях окисления +3 и +4 [19]. Пики поглощения в диапазоне длин волн $\sim 230\text{--}260 \text{ нм}$ соответствуют Ce(III) , в диапазоне $\sim 300\text{--}380 \text{ нм}$ — Ce(IV) [20–22]. Таким образом, примесь фазы Ce(III) присутствует во всех четырех образцах, наибольшее ее содержание отмечено в $\text{CeO}_2(1\text{В})$.

Пиролиз ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ приводит к формированию углерод-оксидного материала $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ с сохранением исходной формы целлюлозных волокон (рис. 3а). Диоксид церия образует слой на поверхности углеродных волокон. При выжигании целлюлозы (углерода) волокнистое строение материала (образцы $\text{CeO}_2(1\text{В})$ и $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$) сохраняется (рис. 3д). Длина оксидных волокон достигает 150 мкм, толщина — 20 мкм.

В $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ карбонизат из сахарозы покрывает (цементирует) углеродные волокна (рис. 3в). Частицы CeO_2 локализуются в массе карбонизата. Следует отметить особую перспективность композиционных материалов, в которых наночастицы включены в матрицу “хозяина”. Это позволяет преодолеть трудности, препятствующие внедрению нанопорошков в химической технологии, а именно: склонность частиц к агломерации, сложность отделения наноразмерных частиц от растворов, вероятность попадания наночастиц в окружающую среду с риском воздействия на живые организмы [23].

После выжигания ПЦ-сахарозы (углерода) поверхности $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ оказываются деформированными и покрытыми сетью трещин (рис. 3е), что указывает на значительную усадку материала.

Таким образом, введение пиролиза в качестве отдельной стадии процесса не оказывает влияния на морфологию синтезированных образцов.

Все частицы CeO_2 как в углеродной матрице (образцы $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$), так и после ее выжигания, имеют форму, близкую к сферической (рис. 3б, 3г, 3з, 3ж). Разброс частиц оксида по размерам в $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ составляет 3–4 и 1–2.5 нм соответственно (рис. 3б, 3г). В образцах $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и

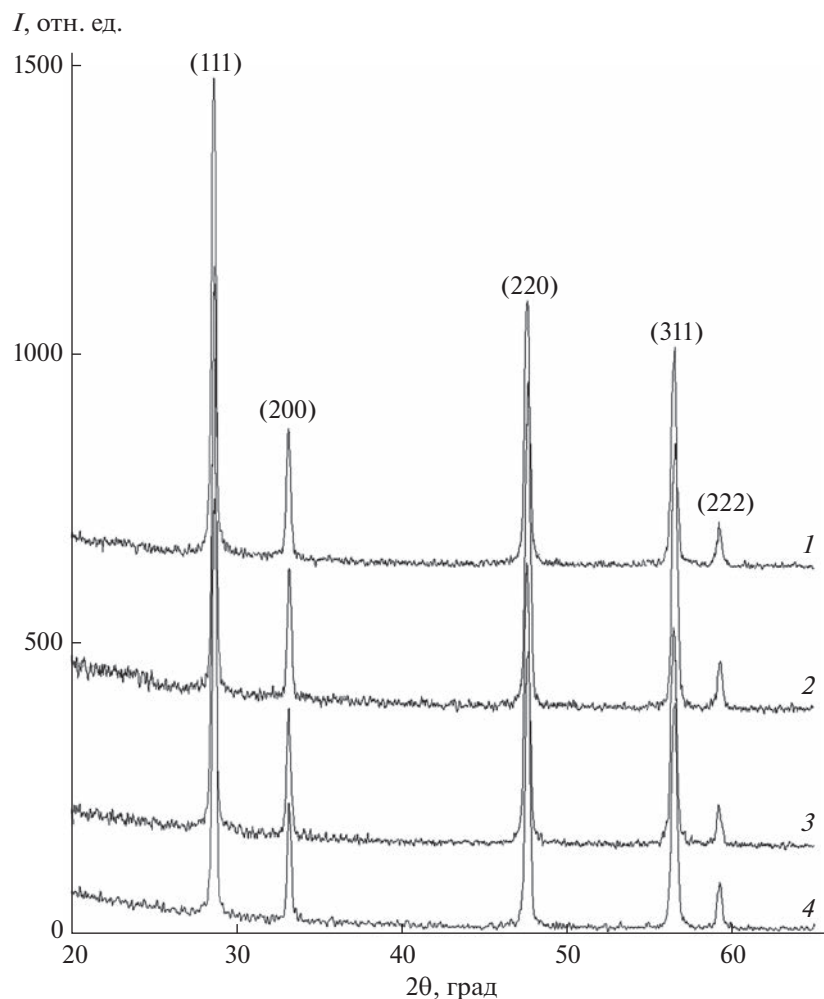


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм образцов: 1 – $\text{CeO}_2(1\text{В})$; 2 – $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$; 3 – $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и 4 – $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$.

$\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ размер частиц находится в пределах 15–30, 20–60, 20–60 и 20–50 нм соответственно (рис. 3ж, 3з). Присутствие в образцах $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ частиц более крупной фракции по сравнению с $\text{CeO}_2(1\text{В})$, по-видимому, вызвано в $\text{CeO}_2(2\text{В})$ большим содержанием в исходном композите органической компоненты, а в $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ наличием стадии пиролиза. При синтезе $\text{CeO}_2(2\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ в процессе выгорания карбонизата в материале развивается более высокая температура, которая, очевидно, способствует укрупнению частиц оксида.

Некоторое несоответствие частиц по размерам в образцах $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$, по данным РФА и электронной микроскопии, может быть связано с тем, что крупные частицы состоят из нескольких областей когерентного рассеяния (ОКР), т.е. являются сростками монокристаллов, имеющих размер ОКР.

В ИК-спектрах образцов $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ (рис. 4) наблюдаются малоинтенсивные полосы поглощения с максимумами при 3696 и 3623 см^{-1} (валентные колебания не связанных водородной связью гидроксильных групп), широкое поглощение с максимумом в области 3368–3402 см^{-1} (валентные колебания связанных водородной связью гидроксильных групп и адсорбированной воды), полосы поглощения в интервале 2800–3000 см^{-1} (валентные колебания метиленовых CH_2 - и метиновых CH -групп), полоса с максимумом при 1632–1642 см^{-1} (деформационные колебания адсорбированной воды). Поскольку углерод в материале присутствует только в следовых количествах, интенсивную полосу сложной формы с максимумом при 1047 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям гидроксильных групп оксида [24–26]. Полосы поглощения при 1573 и 1375 см^{-1} авторы [24, 25, 27, 28] относят к деформационным колебаниям воды разной сте-

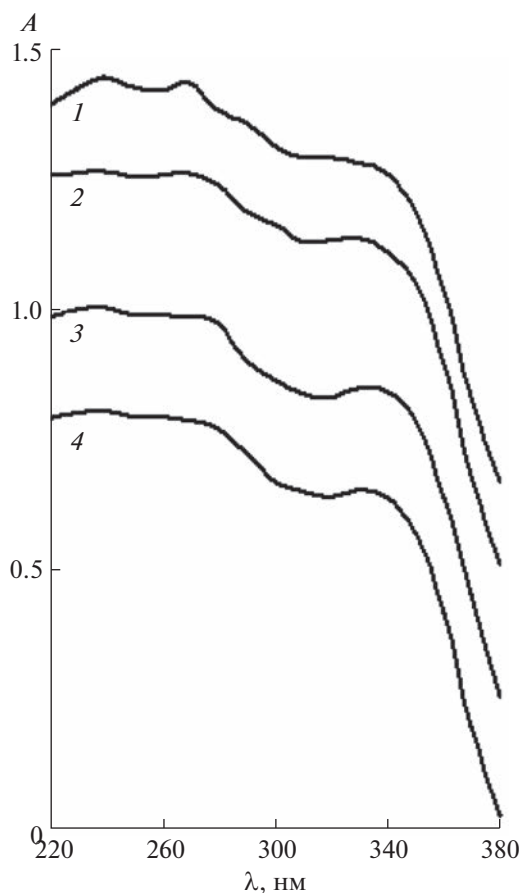


Рис. 2. УФ-спектры (спектры поглощения) образцов: 1 – $\text{CeO}_2(1\text{B})$; 2 – $\text{CeO}_2(1\text{PB})$; 3 – $\text{CeO}_2(2\text{B})$ и 4 – $\text{CeO}_2(2\text{PB})$.

пени связанности (или ОН-групп в H_2O). Малоинтенсивная полоса поглощения с максимумом при 1462 см^{-1} может быть отнесена к деформационным колебаниям метиленовых и метиновых групп [27].

Следует отметить, что вопрос отнесения ряда полос в ИК-спектрах наноразмерного диоксида церия однозначно не решен. Так, в работе [24] полосы в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ приписывают валентным колебаниям $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. В [30, 31] полосы в интервале $1000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ также связывают с колебаниями сорбированного атмосферного углекислого газа (карбонат-иона). Высокая сорбционная способность наноразмерного диоксида церия зачастую препятствует однозначному определению того, какие примеси образовались в результате разложения прекурсора, а какие были захвачены оксидом из атмосферы. Кроме того, разные условия синтеза приводят к формированию материалов с разным соотношением кислотно-основных сорбционных центров. По-видимому, только в том случае, когда в процессе синтеза отсутствуют углеродсодержащие компоненты, примеси могут

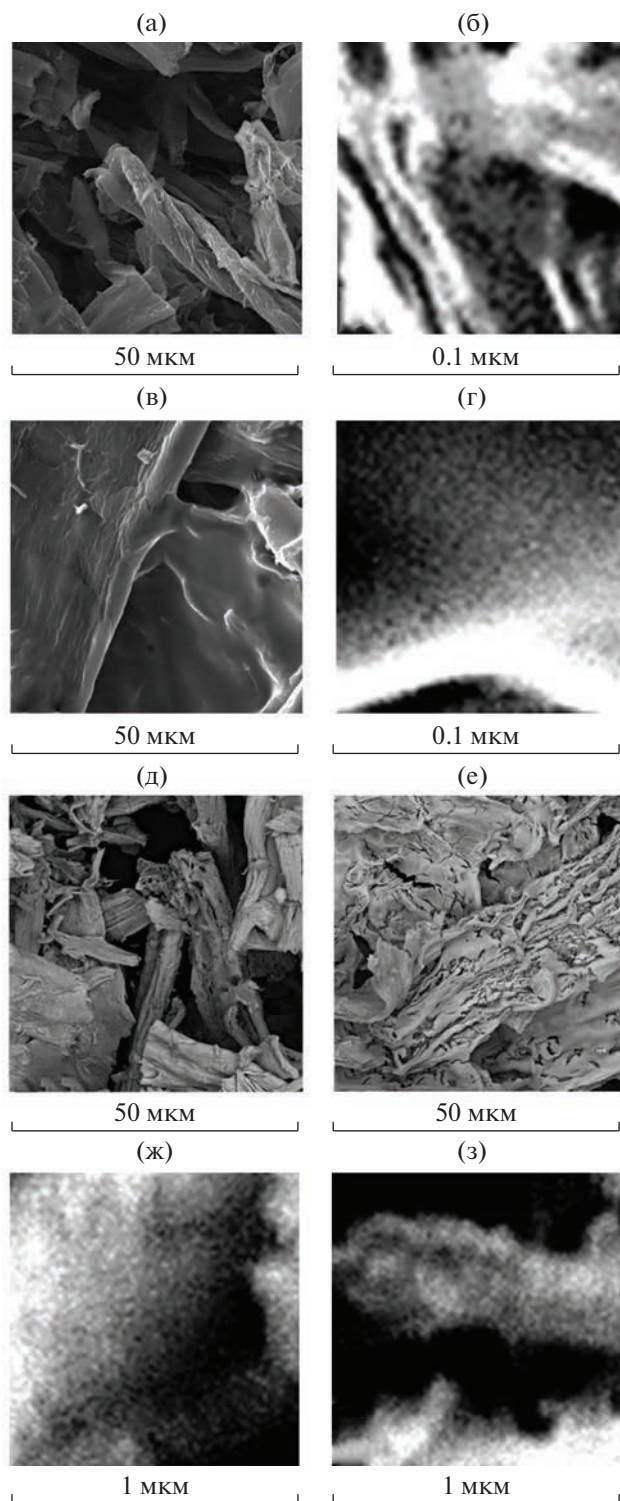


Рис. 3. Микрофотографии образцов: а, б – $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$; в, г – $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$; д – $\text{CeO}_2(1\text{PB})$; е, ж – $\text{CeO}_2(2\text{PB})$; з – $\text{CeO}_2(1\text{B})$.

быть однозначно отнесены к сорбированным из атмосферы. В работах [32, 33] синтез CeO_2 были проведен без участия углеродсодержащих веществ,

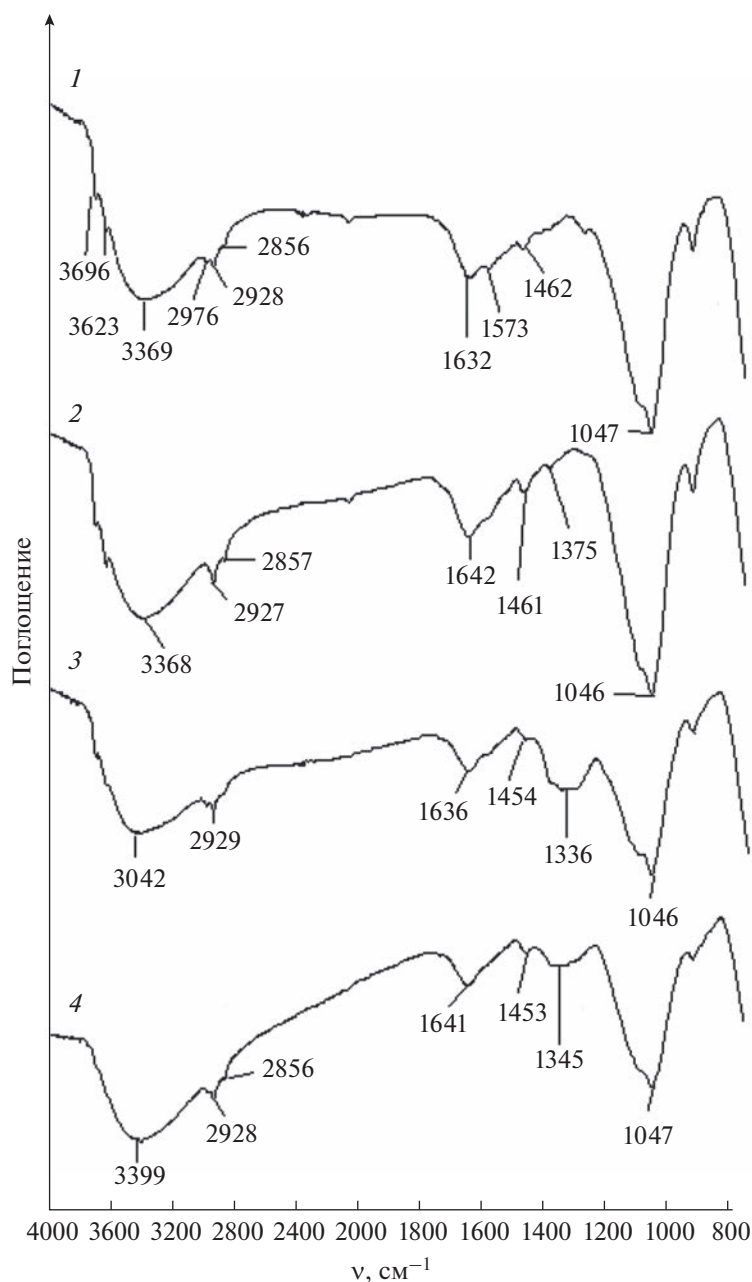


Рис. 4. ИК-спектры образцов: 1 – $\text{CeO}_2(1\text{В})$; 2 – $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$; 3 – $\text{CeO}_2(2\text{В})$, 4 – $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$.

однако в ИК-спектрах полученных оксидов наблюдаются колебания в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. При гидротермальном синтезе CeO_2 [34] в ИК-спектре готового продукта также появляется полоса при 2424 см^{-1} , отвечающая сорбированному CO_2 .

Выход образцов $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ после пиролиза равен 19 и 30% соответственно. Содержание в $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ оксидной компоненты составляет 69 и 24 вес. %.

В ИК-спектрах образцов $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ (рис. 5) в области $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ на-

блюдается широкое поглощение валентных колебаний гидроксильных групп и адсорбированной воды. Поглощение имеет два максимума: при 3586 и 3435 см^{-1} . Первый отвечает поверхности углеродной матрицы, второй – поверхности оксида. Полосы с максимумами при 2856 , 2924 и 3055 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$ и $=\text{C}-\text{H}$ углеродной матрицы. Полоса поглощения с максимумом при $1582\text{--}1589\text{ см}^{-1}$ является результатом наложения полосы деформационных колебаний воды, сорбированной карбонизатом и оксидом, и полосы

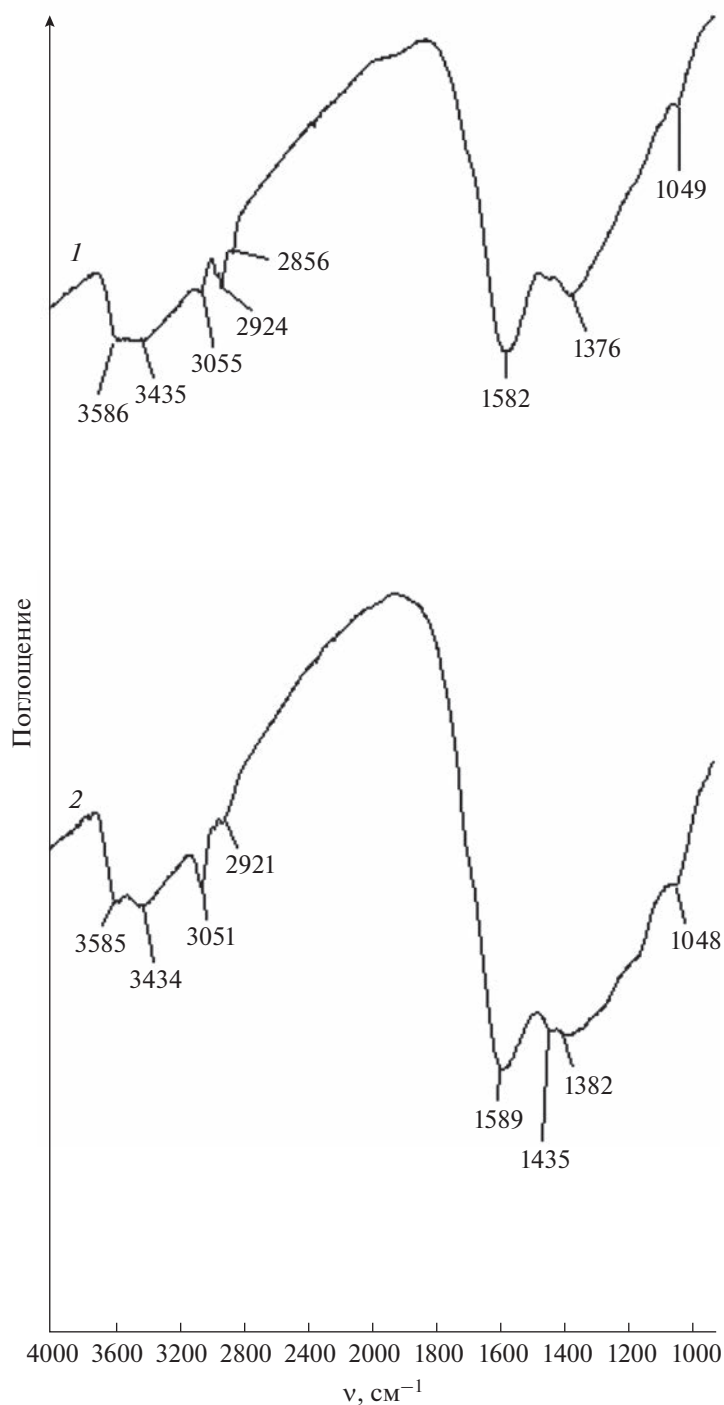


Рис. 5. ИК-спектры образцов: 1 – $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$; 2 – $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$.

валентных колебаний связи $-\text{C}=\text{C}-$ в ароматическом кольце карбонизата. Полосы поглощения при 1435 и 1376–1382 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям групп $-\text{CH}_2-$ (ножничные колебания) и $-\text{CH}-$. Полоса поглощения при 1049 cm^{-1} отвечает деформационным колебаниям гидроксильных групп оксида. Ее низкая интен-

сивность, очевидно, вызвана наложением низкочастотного крыла полосы поглощения карбонизата. Таким образом, ИК-спектры $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ являются простым наложением спектров карбонизата и оксида. Частицы оксида церия, находящиеся как на поверхности углеродных волокон, так и в массе карбонизата, имеют

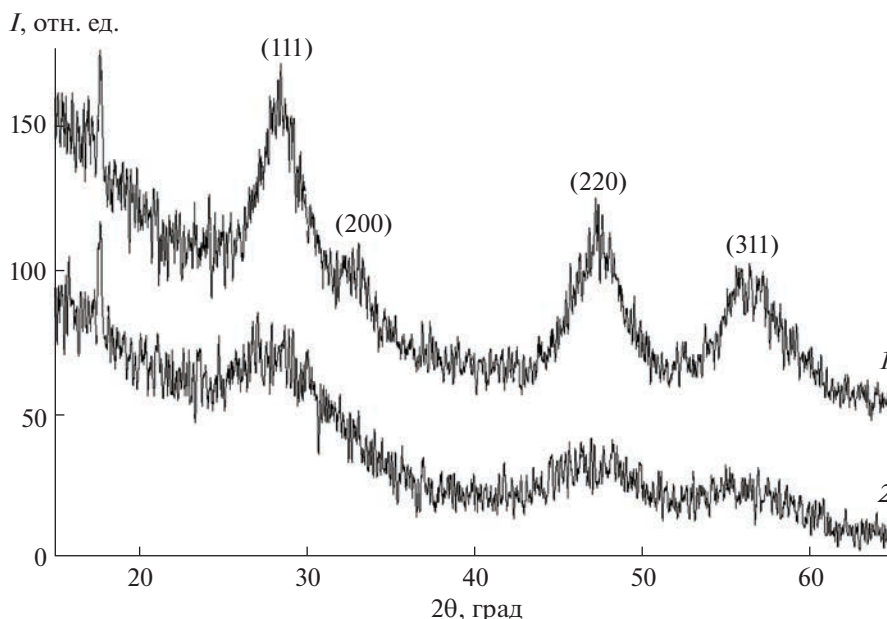


Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм образцов: 1 – $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$; 2 – $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$.

сформированный гидроксильно-гидратный покров.

Дифрактограмма $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ (рис. 6) содержит пики, соответствующие оксиду церия(IV) (цериянит). На дифрактограмме образца $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ пик отражения (111) раздваивается (27.2° и 28.6° (2θ)). Пик в области меньших углов оказывается близким по значению 2θ с пиком стандарта фазы $\text{CeO}_{1.66}$ (27.4° (2θ)). Также наблюдается уширение рефлекса (220) со смещением в область меньших углов (2θ). Все это свидетельствует о наличии в $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$ оксида церия(III).

Средние размеры частиц оксидной фазы для $\text{CeO}_2/\text{C}(1)$ и $\text{CeO}_2/\text{C}(2)$, по уравнению Шеррера, составили 3.8 и 2.3 нм.

Таким образом, присутствие сахарозы в исходном композите приводит к формированию в CeO_2/C частиц оксида большей дисперсности. Однако, когда разделительное действие углеродной матрицы на частицы после ее выжигания прекращается, происходит укрупнение частиц. При этом первоначальные различия в размерах нивелируются и частицы приобретают, по-видимому, оптимальный в условиях эксперимента средний диаметр 25 ± 1 нм.

Корректность полученных данных о размерах наночастиц CeO_2 была проверена в модельной реакции распада пероксида водорода. Процесс разложения H_2O_2 наночастицами диоксида церия имеет сложный вид и протекает в несколько стадий [10]. На первой стадии ионы трехвалентного церия, находящиеся на поверхности CeO_2 , окисляются пероксидом водорода с образованием

Ce(IV) . Одновременно с этим H_2O_2 необратимо адсорбируется на поверхностных гидратированных ионах Ce(IV) , образуя гидропероксид церия $\text{Ce(OH)}_3\text{OOH}$, который постепенно разлагается с образованием кислорода. Через некоторое время часть ионов четырехвалентного церия за счет реконструкции (восстановления) кристаллической решетки частицы возвращается в исходное состояние Ce(III) [35]. С уменьшением размера частиц CeO_2 происходит увеличение как доли поверхностных ионов Ce(IV) , так и относительного содержания Ce(III) , что сопровождается ростом способности частиц CeO_2 разлагать H_2O_2 [10, 36].

Кинетические результаты тестирования образцов CeO_2 и CeO_2/C приведены на рис. 7. Ход кинетических кривых одинаковый для всех образцов. Рассчитанные значения начальных скоростей реакции для $\text{CeO}_2(1\text{В})$, $\text{CeO}_2(1\text{ПВ})$, $\text{CeO}_2(2\text{В})$ и $\text{CeO}_2(2\text{ПВ})$ составили: 0.26, 0.15, 0.2, 0.2 моль/(л ч) соответственно. Более высокая активность $\text{CeO}_2(1\text{В})$ по сравнению с остальными образцами диоксида церия, очевидно, обусловлена большей дисперсностью частиц (по данным электронной микроскопии) и большим содержанием Ce(III) (рис. 2). В CeO_2/C углеродная матрица активности в реакции распада H_2O_2 практически не проявляется (распадается $<1\%$ за 30 мин), т.е. распад осуществляется исключительно на частицах диоксида церия. Эксперимент показал, что активность CeO_2 в составе углерод-оксидного материала значительно выше, чем вне его (рис. 7), даже несмотря на десятикратное уменьшение навески диоксида церия. Начальные ско-

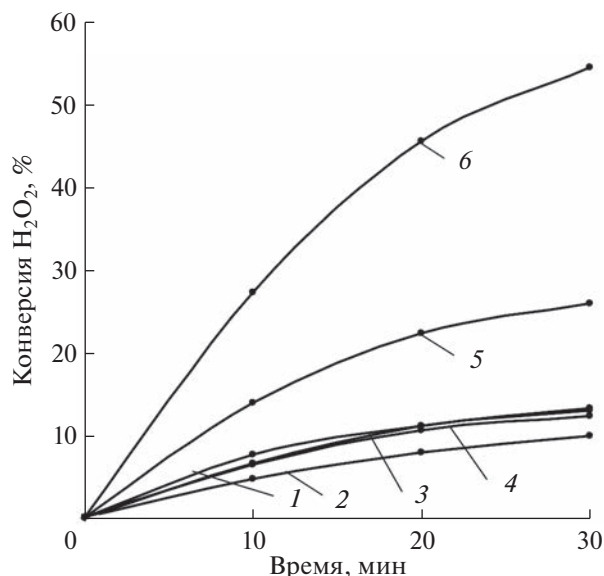


Рис. 7. Кинетические кривые конверсии пероксида водорода на образцах: 1 – CeO_2 (1В) (навеска 0.1 г); 2 – CeO_2 (1ПВ) (навеска 0.1 г); 3 – CeO_2 (2В) (навеска 0.1 г); 4 – CeO_2 (2ПВ) (навеска 0.1 г); 5 – CeO_2/C (1) (навеска композита 0.015 г); 6 – CeO_2/C (2) (навеска композита 0.042 г).

рости реакции для CeO_2/C (1) и CeO_2/C (2) составляют 0.51 и 0.87 моль/(л ч). Меньший средний размер частиц и зафиксированное методом РФА присутствие Ce(III) объясняют более высокую активность CeO_2/C (2) по сравнению с CeO_2/C (1). Таким образом, полученные в модельной реакции результаты хорошо согласуются с ранее определенными размерами наночастиц CeO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При пиролизе композитов ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в карбонизате формируются наночастицы CeO_2 (церианит) со средним диаметром (ОКР) 3.8 и 2.3 нм соответственно. Разброс частиц оксида по размерам составляет 3–4 и 1–2.5 нм. В частицах CeO_2 , синтезированных из ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, методом РФА зафиксировано присутствие церия(III). Все частицы CeO_2 имеют гидроксильно-гидратный покров.

Выжигание органической или углеродной матрицы композитов приводит, вне зависимости от используемого темплата и условий синтеза, к формированию наночастиц CeO_2 (церианит) с одинаковым средним диаметром ОКР 25 ± 1 нм, содержащих примесь фазы Ce(III) и обладающих гидроксильно-гидратным покровом. Углерод в материале присутствует в следовых количествах (≤ 0.15 вес. %).

Разброс наночастиц CeO_2 по размерам при выжигании целлюлозы из ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ составляет 15–30 нм. В тех случаях, когда выжиганию подвергается органическая составляющая из ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ или когда в процесс синтеза включается промежуточная стадия пиролиза ПЦ- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (ПЦ-сахароза- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), наблюдается появление фракции более крупных частиц CeO_2 (50–60 нм).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке конкурсной программы Уральского отделения РАН (проект № АААА-А19-119011790132-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scire S., Palmisano L. // Cerium Oxide (CeO_2): Synthesis, Properties and Applications. 2019. 402 p.
2. Исаева Е.И., Гурьев Н.В., Бойцова Т.Б. и др. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 10. С. 1603. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22100110>
3. Sozarukova M.M., Proskurnina E.V., Popov A.L. et al. // RSC Adv. 2021. V. 11. № 56. P. 35351. <https://doi.org/10.1039/d1ra06730c>
4. Abramova A.V., Abramov V.O., Fedulov I.S. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 10. P. 2704. <https://doi.org/10.3390/nano11102704>
5. Sozarukova M.M., Proskurnina E.V., Ivanov V.K. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. P. 283. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-3-283-290>
6. Popov A.L., Andreeva V.V., Khohlov N.V. et al. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. P. 329. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-3-329-335>
7. Shcherbakov A.B., Reukov V.V., Yakimansky A.V. et al. // Polymers. 2021. V. 13. P. 924. <https://doi.org/10.3390/polym13060924>
8. Popov A.L., Kolmanovich D.D., Popova N.R. et al. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2022. V. 13. № 1. P. 96. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-1-96-103>
9. Кузнецова М.Н., Жилкина В.Ю. // Фармацевтическое дело и технология лекарств. 2021. № 2. С. 38. <https://doi.org/10.33920/med-13-2102-02>
10. Щербаков А.Б., Иванова О.С., Спивак Н.Я. и др. // Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. Томск: Изд. дом ТГУ, 2016. 476 с.
11. Масленников Д.В., Матвиенко А.А., Сидельников А.А. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. № 3. С. 323. <https://doi.org/10.15372/KhUR2019141>

12. Huang J.-J., Wang C.-C., Jin L.-T. et al. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2017. V. 27. № 3. P. 578.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60064-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60064-5)
13. Moyer K., Conklin D.R., Mukarakate C. et al. // Front. Chem. 2019. V. 7. P. 730.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00730>
14. Волков А.А., Бойцова Т.Б., Стожаров В.М. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 2. С. 308.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20020183>
15. Kaplin I.Y., Lokteva E.S., Golubina E.V. et al. // Molecules. 2020. V. 25. P. 4242.
<https://doi.org/10.3390/molecules25184242>
16. Фролова Л.А., Леонова Л.С., Арсланова А.А. и др. // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 8. С. 915.
<https://doi.org/10.7868/S0424857013080082>
17. Кибис Л.С., Коробова А.Н., Федорова Е.А. и др. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 3. С. 311.
https://doi.org/10.26902/JSC_id89211
18. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В. // Хим. технология. 2022. Т. 23. № 7. С. 290.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-7-290-296>
19. Babitha K.K., Sreedevi A., Priyanka K.P. et al. // Ind. J. Pure Appl. Phys. 2015. V. 53. № 9. P. 596.
<https://doi.org/10.56042/ijpap.v53i9.5542>
20. Hu Z., Haneklaus S., Sparovek G. et al. // Commun. Soil. Sci. Plant. Anal. 2006. V. 37. № 9–10. P. 1381.
<https://doi.org/10.1080/00103620600628680>
21. Стоянов А.О., Стоянова И.В., Чивирева Н.А. и др. // Методы и объекты хим. анализа. 2013. Т. 8. № 3. С. 104.
22. Халипова О.С. Технология получения оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ в тонкопленочном и дисперсном состояниях из пленкообразующих растворов и их свойства. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2014. 22 с.
23. Земскова Л.А., Егорин А.М., Токарь Э.А. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1168.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21090178>
24. Кравцов А.А., Блинов А.В., Ясная М.А. и др. // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. техн. науки. 2015. Т. 47. № 3. С. 208.
25. Кравцов А.А. Разработка процессов получения и исследование физико-химических свойств наноматериалов для электронной техники на основе оксидов титана и церия. Дис. ... канд. техн. наук. Ставрополь, 2016. 186 с.
26. Pang J.-H., Liu Y., Li J. et al. // Rare Met. 2019. V. 38. № 1. P. 73.
<https://doi.org/10.1007/s12598-018-1072-4>
27. Singh R.D., Koli P.B., Jagdale B.S. et al. // SN Appl. Sci. 2019. № 1. P. 315.
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0246-5>
28. Abid S.A., Taha A.A., Ismail R.A. et al. // Envir. Sci. Poll. Res. 2020. V. 27. P. 30479.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-09332-9>
29. Farahmandjou M., Zarinkamar M., Firoozabadi T.P. // Rev. Mex. Fis. 2016. V. 62. P. 496.
30. Ayodele B.V., Khan M.R., Cheng C.K. // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2016. V. 11. № 2. P. 210.
<https://doi.org/10.9767/bcrec.11.2.552.210-219>
31. Calvache-Muñoz J., Prado F.A., Rodríguez-Páez J.E. // Colloids. Surf., A. 2017. V. 529. P. 146.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.059>
32. Dezfuli A.S., Ganjali M.R., Naderi H.R. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 57. P. 46050.
<https://doi.org/10.1039/C5RA02957K>
33. Saranya J., Sreeja B.S., Padmalaya G. et al. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2019. № 30. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s10904-019-01403-w>
34. Syed Khadar Y.A., Balamurugan A., Devarajan V.P. et al. // Orient. J. Chem. 2017. V. 33. № 5. P. 2405.
<https://doi.org/10.13005/ojc/330533>
35. Бажукова И.Н., Мышкина А.В., Соковнин С.Ю. и др. // Физ. тв. тела. 2019. Т. 61. № 5. С. 974.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.05.47604.16F>
36. Abakshonok A.V., Kvasyuk A.A., Eryomin A.N. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. Belarus. Chem. series. 2017. V. 3. P. 7.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.161,541.133.1

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $R_{1-x}Sc_xF_3$ ($R = La, Pr$) СО СТРУКТУРОЙ ТИСОНИТА: СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

© 2023 г. И. И. Бучинская^a, *, Н. И. Сорокин^a

^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский пр-т, 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: buchinskayaii@gmail.com

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 12.03.2023 г.

Методом “мягкой химии” синтезированы однофазные нанокристаллические растворы $R_{0.9}Sc_{0.1}F_3$ ($R = La, Pr$) в форме прозрачных ксерогелей тисонитовой структуры (пр. гр. $P\bar{3}c1$). Ионная проводимость приготовленных из них керамических образцов составила 4.5×10^{-4} и 2.1×10^{-3} См/см при 773 К для $R = La$ и Pr соответственно. Энергия активации ионного переноса в керамических образцах на высокотемпературном участке электропроводности составила 0.43 ($R = Pr$) и 0.48 эВ ($R = La$), на низкотемпературном участке – 0.56 эВ ($R = Pr$). Установлено, что изовалентные замещения катионов La^{3+} (Pr^{3+}) на Sc^{3+} в тисонитовых твердых растворах $R_{0.9}Sc_{0.1}F_3$ приводят к снижению проводимости керамических электролитов в 3–4 раза.

Ключевые слова: фторид лантана, фторид празеодима, фторид скандия, ксерогель, нанокристаллы, порошковый рентгенофазовый анализ, ионная проводимость, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X23600044, EDN: RIFKBL

ВВЕДЕНИЕ

Трифториды RF_3 редкоземельных элементов (РЗЭ) цериевой подгруппы ($R = La-Nd$) со структурой тисонита и твердые растворы на их основе имеют хорошие показатели электропроводности и термической стабильности [1–3]. Максимальная ионная проводимость (2×10^{-3} – 5×10^{-3} См/см при 500 К) среди всех тисонитов RF_3 отмечена для ScF_3 и PrF_3 [4–7]. На величины проводимости и энергии активации ионного транспорта положительное влияние оказывает гетеровалентное легирование кристаллов RF_3 примесями одно- (M^+) и двухвалентных (M^{2+}) катионов. Данных по электропроводности изовалентно легированных тисонитов немного. В работах [6, 7] изучена ионная проводимость твердых растворов $R_{1-x}La_xF_3$ ($R = Pr, Nd$; $0 < x \leq 1$) и обнаружена слабая нелинейная зависимость проводимости от состава. В [8, 9] исследована фтор-ионная диффузия в твердых растворах $La_{1-x}Sc_xF_3$ ($0 < x \leq 0.1$) в форме двумерных наносвитков. Эти 2D-нанокристаллические материалы получены путем синтеза на границе раздела водного раствора $LaCl_3$ и $ScCl_3$ с газообразным HF (gas–solution interface technique, GSIT). Они представляют собой микротрубки диаметром ~ 100 мкм и длиной

до 1.5 мм. Стенки микротрубок состоят из отдельных нанокристаллических слоев толщиной ~ 10 нм, а общая толщина стенок микротрубок достигает 1.5 мкм. Показано, что диффузия фтора в таких свитках состава $La_{0.93}Sc_{0.07}F_3$ почти на 4 порядка выше, чем у объемного кристалла LaF_3 , и на 1–2 порядка выше, чем у $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$, полученного тем же методом.

Авторы [8, 9] сделали вывод, что локальная деформация кристаллической решетки около катионов Sc^{3+} малого радиуса в значительной степени увеличивает структурную разупорядоченность анионной подрешетки твердого раствора и тем самым уменьшает высоту потенциального барьера для перескоков мобильных ионов фтора. Они назвали изовалентное легирование перспективным подходом в ионике твердого тела для создания нового поколения суперионных проводников с заданным типом носителей заряда. Такой подход является справедливым в случае твердого раствора $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ [10, 11] со структурой флюорита (максимум проводимости приходится на состав с $x = 0.33$). Величина проводимости кристалла $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ превышает характеристику флюоритовой матрицы PbF_2 в 5×10^2 раз при 323 К [12].

Данные по электропроводности объемных материалов (кристаллов или керамик) $R_{1-x}Sc_xF_3$ в

литературе отсутствуют. Высокие температуры плавления трифторидов РЗЭ LaF_3 ($1500 \pm 8^\circ\text{C}$ [13]), PrF_3 ($1401 \pm 8^\circ\text{C}$ [13]) и ScF_3 ($1552 \pm 3^\circ\text{C}$ [14]) затрудняют получение кристаллических растворов на их основе из расплавов.

Осаждение при комнатной температуре из водных растворов солей в результате обменной реакции является простым методом синтеза ряда неорганических фторидов. Это обусловлено тем, что такие соли, как, например, хлориды или нитраты, имеют высокую растворимость в воде, в то время как большинство фторидов практически нерастворимы. Осаждением из растворов соответствующих солей различными фторирующими агентами было получено большое число неорганических фторидов [15]. При использовании HF в качестве осаждающего агента отмечено образование прозрачных однофазных ксерогелей $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}; n = 2.5\text{--}3.2$) [16] и $\text{Sr}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{F}_{2.4}$, $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$: Bi, $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$: Yb [17] со структурой флюорита и производной от нее, а также CeF_3 , PrF_3 и NdF_3 со структурой тисонита [17].

Совместное осаждение фторидов методами “мягкой химии” позволяет достигнуть высокой степени гомогенности материала при низких энергозатратах по сравнению с высокотемпературным спеканием. Поэтому данный способ особенно интересен для синтеза порошкообразной основы для получения керамических образцов.

Цель настоящей работы – синтез нанопорошков тисонитовых твердых растворов $\text{R}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) для последующего прессования из них керамических образцов и изучения их проводящих свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза порошков использовали следующие промышленные реактивы: LaCl_3 99.99% (Lanhit), ScCl_3 марки “ч.”, PrCl_3 “х. ч.”, 46%-ный раствор HF марки “ос. ч. 27-5”, бидистиллированную воду и посуду из тетрафторэтилена.

Готовили 0.5 М раствор хлоридов RCl_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) и ScCl_3 в соотношении 9 : 1, сливали с 10-кратным избытком HF, интенсивно перемешивали несколько минут, выдерживали около получаса, затем декантировали и четырехкратно промывали бидистиллированной водой, после чего центрифугировали. Водная среда приводит к сильной гидратации синтезируемых частиц, поэтому требуется дальнейшая сушка и аккуратная (во избежание пирогидролиза) термическая обработка полученных осадков [15]. Некоторые авторы рекомендуют сушить фториды при 50°C , а затем прокалывать при 650°C [18]. Заметный пирогидролиз на воздухе для большинства трифторидов

РЗЭ RF_3 начинается при температурах $>500^\circ\text{C}$ [19]. Поэтому был выбран следующий режим термообработки: сушка при комнатной температуре до одной недели (160 ч), затем постепенный (в течение 1 ч) нагрев до 500°C и прокалывание в течение 2 ч.

Исходные реактивы и полученные образцы контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием CuK_α -излучения (40 кВ, 15 мА, NiK_β -фильтр) в диапазоне углов 2θ от 5° до 110° с шагом сканирования 0.02° и скоростью 2 град/мин. Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku, Япония) по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017). Расчет параметров элементарных ячеек проводили методом полнопрофильного анализа Le Bail с использованием программы JANA2006 [20].

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) осуществляли на растровом электронном микроскопе Scios (FEI, США). Содержание скандия в полученных тисонитовых фазах $\text{R}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью рентгеновского спектрометра EDAX на микроскопе Quanta 2003D (FEI, США) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Селякова–Шерера [21]:

$$B_s = K\lambda/\beta \cos \theta, \quad (1)$$

где K – коэффициент для учета формы зерна ($K \sim 0.94$ для сферических частиц), λ – длина волны излучения ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154$ нм), θ – угол Брэгга для дифракционного пика, β – наблюдаемая ширина дифракционного пика на половине высоты (в радианах). Инструментальную составляющую уширения при оценке не учитывали.

Керамики холодного прессования $\text{R}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$ и RF_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) приготовлены при комнатной температуре на ручном прессе Karl Zeiss в два этапа: сначала прикладывали статическое давление 200–300 МПа в течение 5 мин, затем давление повышали до 600 МПа и выдерживали 5 мин. Взвешивание таблеток диаметром 3 мм и толщиной 1.5–2 мм и вычисление их объема из геометрических размеров показали, что плотность керамик холодного прессования составляет 60–70% от теоретической плотности кристаллов редкоземельных трифторидов и твердых растворов на их основе. В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber.

Постояннотоковую электропроводность σ_{dc} керамических образцов измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla BM-507 на частотах 5 Гц–500 кГц. Импедансные измере-

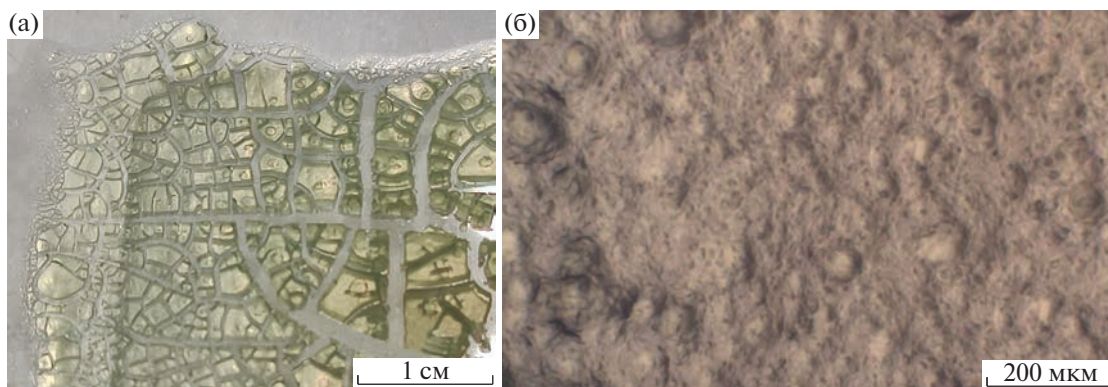


Рис. 1. Образец 1 ксерогеля $\text{Pt}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$: фотография на предметном стекле (а) и оптическая микрофотография на отражение (б).

ния проводили в вакууме ~ 1 Па в интервале температур 352–847 К в режиме охлаждения. Погрешность при определении значений σ_{dc} составляла 5%. Наличие в спектрах импеданса электрохимических ячеек Ag|керамика|Ag блокирующего эффекта от инертных (Ag) электродов на низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемых образцах.

Объемное сопротивление керамики (R_{cer}) находили из частотных зависимостей комплексного импеданса электрохимических ячеек по пересечению годографа импеданса с осью активных сопротивлений. Электропроводность σ_{dc} керамических образцов рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{dc} = h/(R_{cer}S), \quad (2)$$

где h — толщина образца, S — площадь электрода. Величина σ_{dc} включает в себя все процессы электропереноса в керамике внутри кристаллических зерен и на межзеренных границах.

Температурные зависимости проводимости обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса—Френкеля:

$$\sigma_{dc}T = A \exp(-E_a/kT), \quad (3)$$

где A — предэкспоненциальный множитель электропроводности, E_a — энергия активации ионного переноса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез образцов

После центрифугирования осажденных по указанной выше методике солей RF_3 и $\text{R}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}$) образуется плотная студенистая масса, которая в результате сушки на воздухе превращается в прозрачную твердую субстанцию — ксерогель (рис. 1). В его порах может задерживаться растворитель. Высушить крупные фрагменты геля не удалось. В процессе сушки происходит рас-

трескивание сетки геля из-за капиллярных сил, возникающих в мелких порах на границе раздела жидкость—пар. Как отмечено в [16], подобные ксерогели сохраняют прозрачность на воздухе в течение нескольких месяцев. Полученные в [17] фторидные ксерогели не теряли свою прозрачность при отжиге в вакууме вплоть до 425°C.

В комнатных условиях время сушки ксерогелей зависит от толщины слоя, влажности и температуры окружающей среды. После прокаливания образцы слегка мутнеют, возможно, это связано с их усадкой и растрескиванием (рис. 2а). На микрофотографиях (рис. 2б, 2в) можно увидеть микроструктуру образцов — частицы размером 10–30 нм образуют пористую массу с размером пор ~ 20 –100 нм. На рис. 2б различима слоистая текстура пластины ксерогеля. Для сохранения структуры гели подвергают сверхкритической сушке, однако после высушивания они способны снова поглощать влагу из воздуха. Поэтому приготовление образцов ксерогелей и работа с ними — отдельная технологическая задача.

Исследования методом ЭДС не выявили в полученных ксерогелях посторонних примесей, содержание скандия оказалось на уровне 8.5–10 мол. % в разных точках образцов, что довольно близко к его содержанию в исходных растворах хлоридов.

На рис. 3 представлены фрагменты дифрактограмм исследованных образцов в диапазоне $20^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$. РФА показал, что все они содержат единственную тисонитовую фазу с пр. гр. $R\bar{3}c1$ (в области ближних углов никаких рефлексов не обнаружено, в области дальних углов — сильно размытые рефлексы тисонитовой фазы). Параметры решетки и размеры ОКР приведены в табл. 1. После прокалывания образцов при 500°C улучшается их кристалличность и немного увеличиваются параметры решетки. Размер ОКР возрастает примерно вдвое (от единиц до десятков). В работе [16]

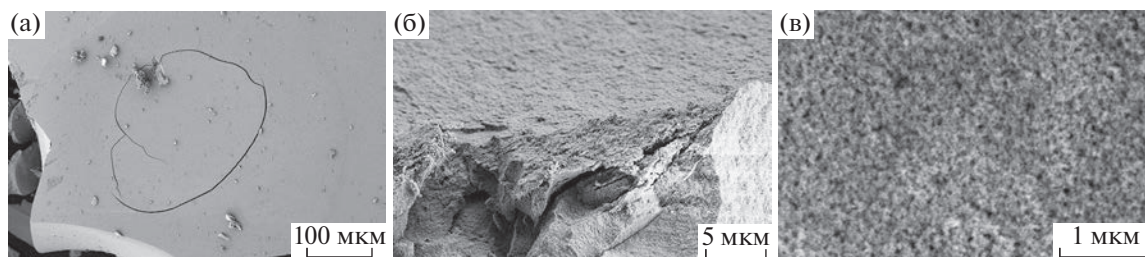


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ образца 1 ксерогеля $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$.

для флюоритоподобных ксерогелей $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ после их сушки на воздухе при температурах выше 100°C также отмечалось небольшое увеличение параметра решетки (на $0.010\text{--}0.015\text{ \AA}$) вместе с потерей прозрачности. Можно предположить, что происходит внедрение кислорода в анионную подрешетку, а также выпадение кислородсодержащих фаз в количестве ниже предела обнаружения методом РФА.

Электропроводность

Керамические таблетки для электрофизического исследования прессовали из крошки ксерогеля, высушенного в комнатных условиях (внешний вид таблетки показан на рис. 4), и прокаленного при 500°C порошков.

На рис. 4, 5 и в табл. 2, 3 приведены результаты измерений электропроводности керамических образцов RF_3 и $\text{R}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) в сравнении с литературными данными. С целью проверки воспроизводимости результатов была измерена

электропроводность двух керамических образцов твердого раствора $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, высушенного при комнатной температуре и прокаленного при 500°C (рис. 4).

Видно хорошее совпадение электрофизических характеристик этих керамических образцов. Энергия активации ионного переноса в керамике $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ на высоко- и низкотемпературном участках электропроводности составляет $0.41\text{--}0.43$ и $0.51\text{--}0.56$ эВ соответственно. Ионная проводимость керамики $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ при 773 K равна $2.1 \times 10^{-3}\text{ См/см}$, что в ~ 3 раза меньше электропроводности керамики PrF_3 .

Аналогичная ситуация наблюдается для тисонитового твердого раствора $\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ и трифторида LaF_3 (рис. 5). Для $\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ и LaF_3 измерения удалось провести только на высокотемпературном участке электропроводности из-за высокой поверхностной проводимости образцов. Ионная проводимость керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ при

Таблица 1. Режим сушки и результаты РФА образцов RF_3 и $\text{R}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) со структурой тисонита

Образец	Режим сушки	Параметры решетки, $\text{\AA}$		ОКР, нм
		a	c	
PrF_3	500°C , 3 ч	7.0513	7.2275	17
PrF_3 [17, 22]	40°C	7.052	7.220	22
$\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$: № 1	20°C , 5 ч	~ 7.03	~ 7.15	6–16
№ 2	20°C , 160 ч	7.0234	7.1985	8
№ 3	500°C , 3 ч	7.0308	7.2100	15
LaF_3	500°C , 3 ч	7.1728	7.3488	18–19
LaF_3 [22]	$40\text{--}50^\circ\text{C}$	7.1844	7.372	—
$\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$	500°C , 3 ч	7.1823	7.3528	11–12
$\text{La}_{0.93}\text{Sc}_{0.07}\text{F}_3$ [9]	(наносвитки)	7.1656	7.3457	—

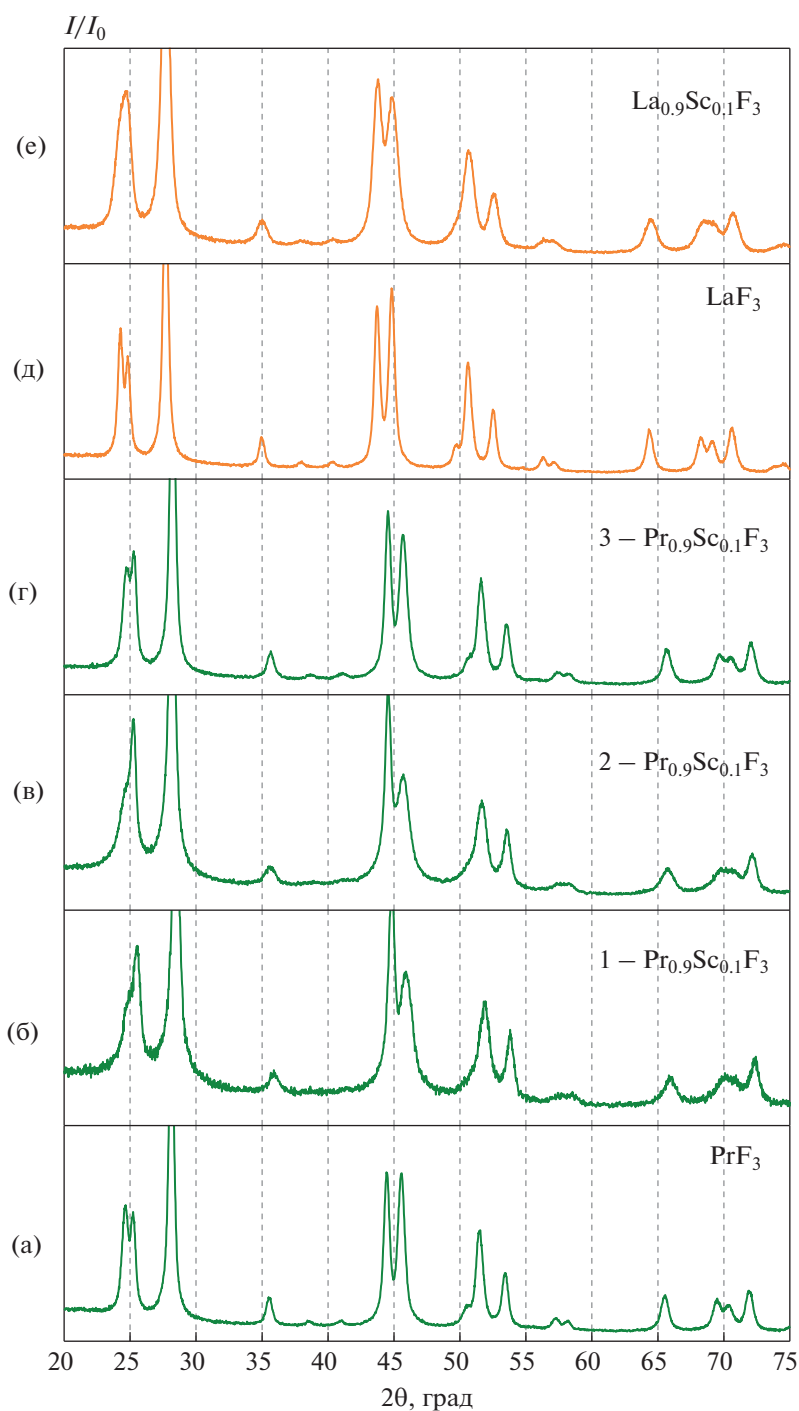


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, осажденных из растворов хлоридов и высушенных в разных режимах: PrF_3 , 3 ч при 500°C (а); $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, образец 1, 5 ч при комнатной температуре (б); $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, образец 2, 1 нед. при комнатной температуре (в); $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ (г), образец 3, 3 ч при 500°C ; LaF_3 (д); $\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, 3 ч при 500°C (е).

773 К равна 4.5×10^{-4} См/см, что в 4 раза меньше электропроводности керамики LaF_3 .

Таким образом, изовалентное замещение катионов Pr^{3+} (La^{3+}) на Sc^{3+} в тисонитовых твердых растворах $\text{R}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) приводит к снижению проводимости. Сравнительный анализ

ионной проводимости изо- и гетеровалентных твердых растворов со структурой тисонита (табл. 3) показывает, что эффективность изовалентных замещений катионов R^{3+} на R^{3+} значительно уступает гетеровалентным замещениям катионов R^{3+} на M^{2+} . Уровень проводимости при

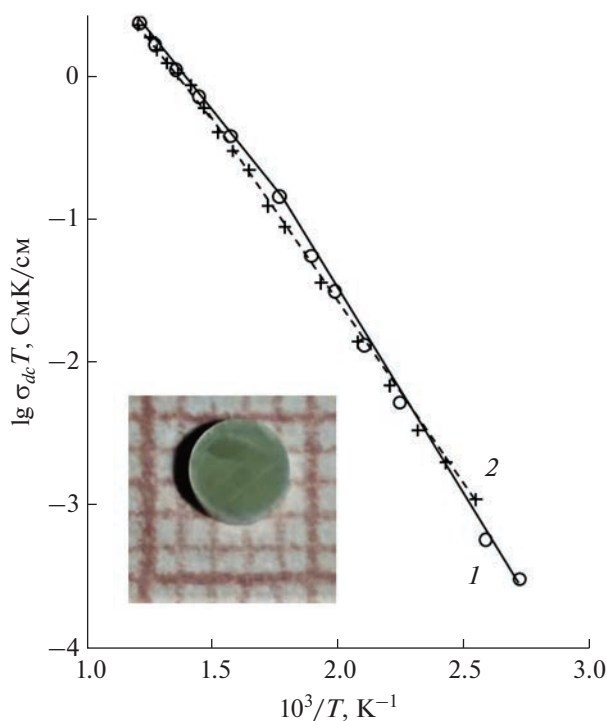


Рис. 4. Температурная зависимость ионной проводимости $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$: 1 — образец 2, сушка при комнатной температуре 160 ч; 2 — образец 3, сушка при 500°C 3 ч. На вставке — керамическая таблетка на миллиметровой бумаге.

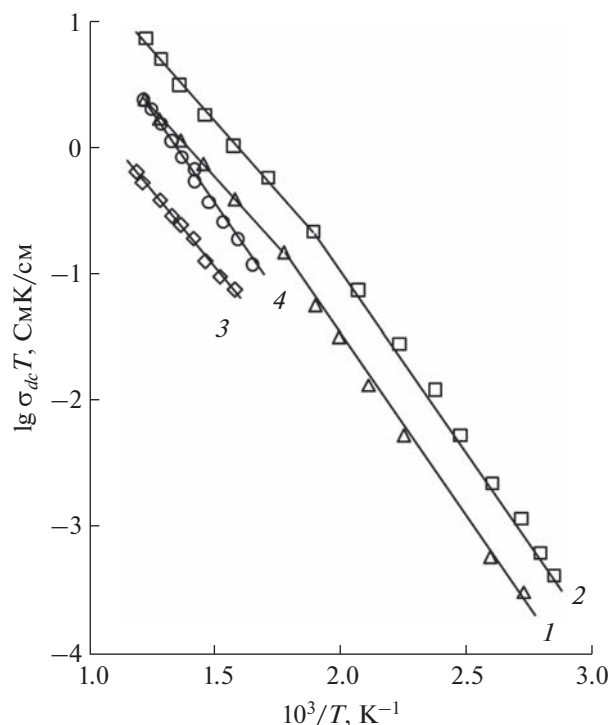


Рис. 5. Температурная зависимость ионной проводимости изученных образцов: 1 — $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, 2 — PrF_3 , 3 — $\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, 4 — LaF_3 . Сушка образцов при комнатной температуре 160 ч (1) и при 500°C 3 ч (2–4).

500 К изовалентных твердых растворов $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{F}_3$ (керамики, монокристаллы) равен $2 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-3}$ См/см, в то время как для гетеровалентных твердых растворов он составляет $1 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-2}$ См/см.

Вероятно, обнаруженная в [9] аномально высокая подвижность ионов F^- в твердом растворе $\text{La}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$ обусловлена особой микроструктурой образцов в форме 2D-наносвитков.

Таблица 2. Параметры уравнения Аррениуса–Френкеля для керамических образцов RF_3 и $\text{R}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) со структурой тисонита

Образец	A , См К/см	E_a , эВ	ΔT , К
PrF_3	5.77×10^4	0.565 ± 0.003	352–532
	3.77×10^3	0.447 ± 0.003	532–823
$\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, № 2	1.31×10^4	0.560 ± 0.003	368–567
	1.03×10^3	0.431 ± 0.002	567–827
$\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, № 3	3.93×10^3	0.515 ± 0.003	393–708
	7.55×10^2	0.41 ± 0.01	708–830
LaF_3	1.19×10^4	0.603 ± 0.005	610–830
$\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$	4.59×10^2	0.479 ± 0.005	637–847

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкотемпературный синтез из водных растворов легко позволяет получать фазы тисонитовой структуры состава $\text{R}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$), но они не обладают высокой ионной проводимостью.

Показано, что изовалентное легирование тисонитовых матриц LaF_3 и PrF_3 ионами Sc^{3+} даже с очень большой разницей в ионных радиусах не приводит к желаемым результатам по улучшению электропроводящих свойств материала.

Полученные фторидные ксерогели представляют собой очень интересный пористый материал, каркас которого образован наноразмерными частицами. Например, в [34] нанокристаллы NaYF_4 , легированные ионами Yb^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} и осажденные из 0.5 М растворов хлоридов раствором NaF , специально вводили в аэрогели (ксерогели) кремнезема для повышения прозрачности апконверсионных материалов. В дальнейшем предполагается исследовать их оптические и механические свойства и изучить перспективы их применения в качестве матриц для люминофоров.

Таблица 3. Вид образцов, метод получения и ионная проводимость для трифторидов RF_3 ($R = La, Ce, Pr$), изовалентных $R_{1-x}R'_x F_3$ ($R, R' = La, Ce, Pr, Nd, Sc$) и гетеровалентных $R_{1-y}M_y F_{3-y}$ ($R = La, Ce, Pr; M = Ca, Sr, Ba$) твердых растворов со структурой тисонита

Соединение	Вид образца	Метод получения	σ_{dc} , См/см	Литература
PrF_3	Керамика	Кристаллизация из раствора	2.3×10^{-4} (500 K)	Настоящая работа
PrF_3	Керамика	Твердофазный синтез, горячее прессование	6×10^{-4} (500 K)	[23]
PrF_3	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	1.6×10^{-3} (500 K) 1×10^{-4} (500 K)	[24] [25]
$Pr_{0.9}Sc_{0.1}F_3$	Керамика	Кристаллизация из раствора, холодное прессование	6.0×10^{-5} (500 K)	Настоящая работа
$Pr_{0.25}La_{0.75}F_3$	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	9.3×10^{-4} (500 K)	[6]
$Pr_{0.5}La_{0.5}F_3$			1.6×10^{-3} (500 K)	
$Pr_{0.75}La_{0.25}F_3$			1.8×10^{-3} (500 K)	
$Nd_{0.63}La_{0.37}F_3$	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	4.7×10^{-3} (500 K)	[7]
$Pr_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	Керамика	Твердофазный синтез, горячее прессование	1×10^{-2} (500 K)	[23]
$Pr_{0.972}Sr_{0.028}F_{2.972}$	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	1.9×10^{-2} (500 K)	[24]
CeF_3	Монокристалл	Кристаллизация из расплава оси c оси a	5×10^{-3} (500 K) 2×10^{-3} (500 K)	[4]
$Ce_{0.975}Sr_{0.025}F_{2.975}$	Керамика	Твердофазный синтез	3×10^{-2} (500 K)	[26]
$Ce_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$	Керамика	Механосинтез	4×10^{-3} (473 K)	[27]
LaF_3	Керамика	Кристаллизация из раствора	$2 \times 10^{-5*}$ (500 K)	Настоящая работа
LaF_3	Керамика	Твердофазный синтез, горячее прессование	9×10^{-4} (500 K)	[23]
LaF_3	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	6.7×10^{-4} (500 K)	[24]
$La_{0.9}Sc_{0.1}F_3$	Керамика	Кристаллизация из раствора, холодное прессование	$1.4 \times 10^{-5*}$ (500 K)	Настоящая работа
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	Керамика	Механосинтез	1.4×10^{-4} (500 K)	[28]
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	Керамика	Твердофазный синтез, горячее прессование	2×10^{-3} (500 K)	[23]
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	1.9×10^{-2} (500 K)	[29]
$La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$	Керамика	Механосинтез, отжиг	8×10^{-3} (500 K)	[30]
$La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$	Керамика	Механосинтез	9×10^{-5} (453 K)	[31]
$La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$	Керамика	Кристаллизация из растворов	5×10^{-3} (473 K)	[32]
$La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	1.2×10^{-2} (500 K)	[29]
$La_{0.93}Ba_{0.07}F_{2.93}$	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	8×10^{-3} (500 K)	[33]

* Экстраполированное значение.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Н.А. Архаровой и Т.О. Тепляковой за помощь в исследовании образцов методами электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и

фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trnovcová V., Garashina L.S., Škubla A. et al. // Solid State Ionics. 2003. V. 157. P. 195.
2. Привалов А.Ф., Мурин И.В. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 9. С. 1616.
3. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Кривандина Е.А. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 1239.
4. Сорокин Н.И., Гребенев В.В., Каримов Д.Н. // ФТТ. 2021. Т. 63. № 9. С. 1376.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51313.054>
5. Мурин И.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 1. С. 53.
6. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 1. С. 114.
7. Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 759.
8. Гулина Л.Б. Синтез твердофазных соединений и наноматериалов с участием химических реакций на границе раздела раствор–газ. Дис. ... д-ра хим. наук. СПб.: Изд-во СПбУ, 2022. 313 с.
9. Gulina L.B., Privalov A.F., Weigler M. et al. // Appl. Magn. Reson. 2020. V. 51. P. 1691.
<https://doi.org/10.1007/s00723-020-01247-5>
10. Мурин И.В., Чернов С.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 1. С. 168.
11. Сорокин Н.И., Бучинская И.И. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 6. С. 971.
<https://doi.org/10.31857/S0023476122060248>
12. Сорокин Н.И. // ФТТ. 2022. Т. 64. № 7. С. 847.
<https://doi.org/1021883/FTT.2022.07.52571.328>
13. Greis O., Cader M.S.R. // Termochim. Acta. 1985. V. 87. № 1. P. 145.
14. Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C. et al. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4. P. 1578.
15. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С. 1193.
16. Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 536.
17. Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Федоров П.П. и др. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 11. С. 1242.
18. Karbowski M., Mech A., Bednarkiewicz A. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. № 6. P. 1008.
19. Susumu Y., Kim J., Takashima M. // Solid State Sci. 2002. V. 4. P. 1481.
[https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)00039-0](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)00039-0)
20. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. — Cryst. Mat. 2014. B. 229. S. 345.
21. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механике твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 65 с.
22. Маякова М.Н. Фазообразование при синтезе неорганических нанофторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов из водных растворов. Дис. ... канд хим. наук. М., 2019. 141 с.
23. Сорокин Н.И., Смирнов А.Н., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 5. С. 641.
24. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 310.
25. Алиев А.Э. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 1. С. 79.
26. Dieudonne B., Chable J., Body M. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 3761.
<https://doi.org/10.1039/c6dt04714a>
27. Mori K., Morita Y., Saito T. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 18452.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc0c05217>
28. Breuer S., Lunghammer S., Kiesel A., Wilkening M. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 13669.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2361-x>
29. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 4. С. 658.
30. Chable J., Diendonne B., Body M. et al. // Dalton Trans. 2015.
<https://doi.org/10.1039/c5dt02321a>
31. Breuer S., Gombotz M., Pregartner V. et al. // Energy Storage Mater. 2019. V. 16. P. 481.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.010>
32. Bhatia H., Thien D.T., Pohl H.P. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 23707.
33. Roos A., Van de Pol F.C.M., Keim R. et al. // Solid State Ionics. 1984. V. 13. P. 191.
34. Alattar A.M., Drexler M., Twej W.A. et al. // Photonics and Nanostructures — Fundamentals and Applications. 2018. V. 30. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.photonics.2018.04.004>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.591:546723:548.736

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ AuFe НАНОКОМПОЗИТОВ

© 2023 г. А. Ю. Васильков^а, А. А. Воронова^{а, *}, А. В. Наумкин^а, И. Е. Бутенко^а, Я. В. Зубавичус^б

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

^бЦКП “СКИФ”, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Кольцово, 630559 Россия

*e-mail: voronova.anastasiia.a@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

После доработки 02.03.2023 г.

Принята к публикации 02.03.2023 г.

Наночастицы Au, Fe и AuFe получены методом металло-парового синтеза с использованием ацетона в качестве дисперсионной среды. Состав и электронная структура частиц исследованы методами ПЭМ, СЭМ, РФЭС, XANES и EXAFS. Получены частицы Au и Fe со средним диаметром 5.3 и 1.8 нм соответственно. Методы рентгеновской диагностики показали, что золото в основном находится в состоянии Au⁰, а состояния Au⁺ и Au³⁺ присутствуют в небольших количествах, железо представляет собой смесь нестехиометрических оксидов с состояниями, близкими к Fe²⁺ и Fe³⁺. Биметаллические наночастицы являются твердым раствором с неупорядоченной структурой и связями Au–Fe–O и Au–O–Fe. Зарегистрировано наличие углеродсодержащей оболочки на всех типах металлических частиц. Полученные материалы могут быть перспективны для создания улучшенных противомикробных средств и новых методов лечения онкологических заболеваний.

Ключевые слова: наночастицы, железо, золото, металло-паровой синтез, РФЭС, EXAFS/XANES

DOI: 10.31857/S0044457X23600147, **EDN:** RIJQUX

ВВЕДЕНИЕ

Онкология является серьезной проблемой здравоохранения и причиной смертности и заболеваемости во всем мире [1, 2]. Химиотерапия, один из основных способов лечения, предусматривает ряд ограничений, связанных с тем, что неспецифичность препаратов приводит к отрицательным клиническим результатам.

Химиотерапия в первую очередь поражает быстро делящиеся клетки, в том числе и здоровые, так как химиотерапевтические средства токсичны и для них, включая клетки костного мозга, пищеварительного тракта, макрофаги и волосяные фолликулы [3, 4].

Металлические наночастицы (НЧ) могут обладать потенциалом для решения проблем, связанных с обычной химиотерапией. Известно, что металлические НЧ весьма эффективны в терапии рака, обеспечивая специфическую избирательность в воздействии на клетки и доставку лекарств [5–7].

Использование наночастиц оксида железа (FeO_x НЧ) имеет ряд преимуществ: селективное поглощение НЧ раковыми клетками посредством неспецифического эндоцитоза, возможность модифицирования поверхности НЧ лекарственными

ми препаратами и генерации тепла под воздействием переменного магнитного поля (магнитная гипертермия) [8].

Уникальные оптические свойства наночастиц золота (Au НЧ) позволяют использовать их в биологических и фармацевтических областях. Они могут применяться в терапевтических методах, основанных на визуализации, и для сверхчувствительного обнаружения раковых клеток [9–11].

Дальнейшее развитие этого направления связано с исследованиями гетерометаллических наночастиц, при использовании которых в качестве биологически активных систем наблюдается синергетический эффект [12, 13]. Биметаллические железосодержащие наносистемы являются одними из наиболее исследуемых объектов, так как существует возможность управления их свойствами путем модифицирования Fe наночастицами другого металла [14–16]. Системы, содержащие наночастицы Au и Fe, эффективны в катализе [17–20], мультимодальной магнитно-резонансной томографии/компьютерной томографии (МРТ/КТ) [21–23], радиосенсибилизации под контролем МРТ [24], усиленной гипертермии [25, 26] и других применениях [15, 27–29]. Показано, что введение золота в FeO_x НЧ не снижает намагничен-

ность системы [30], что позволяет использовать внешнее магнитное воздействие для системы Au–Fe в целом [31]. Структура и электронное состояние наночастиц AuFe существенно меняется в зависимости от способа их получения [32–34], что может приводить к синергизму [35]. Это стимулирует разработку новых методов синтеза систем Au–Fe и всестороннее исследование физико-химических свойств этих материалов.

В известных в настоящее время способах получения металлических наночастиц в матрицах различной природы, как правило, используется химическое восстановление солей металлов [36–40]. В большинстве случаев эти методы имеют ряд существенных ограничений, усложняющих биомедицинское применение полученных материалов: наличие значительного количества примесей поверхностно-активных веществ и остатков продуктов синтеза и сложность контроля полноты восстановления металла.

Свою эффективность в данной области показал экологически допустимый метод металлопарового синтеза (МПС) [41–44]. Метод позволяет получать моно- и биметаллические наночастицы металлов, что существенно расширяет круг доступных биологически активных гетерометаллических систем. При использовании МПС удается избежать или значительно снизить загрязнение, вносимые в материалы биомедицинского назначения в процессе их синтеза.

Первые исследования биологической активности, проведенные с наночастицами золота и железа, полученными методом МПС, показали, что наночастицы Au проявляют противоопухолевый потенциал [45], воздействуя на клетки цервикальной и колоректальной аденокарциномы человека. Наночастицы Fe проявляли цитотоксическую активность в отношении линии раковых клеток A549 [46].

Целью настоящей работы является синтез монометаллических наночастиц золота, железа и биметаллических наночастиц золота–железа методом МПС как потенциальных противораковых препаратов, а также исследование структуры полученных материалов и электронного состояния металла в нанокompозитах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы Au, Fe и AuFe получали методом МПС [47, 48]. В типовом эксперименте испаряли 0.2–0.4 г металла и 120–140 мл ацетона. Совместную конденсацию паров металла и органического лиганда проводили в статическом кварцевом пятилитровом реакторе. Пары металлов генерировали в вакууме 10^{-2} Па путем резистивного нагрева молибденовой лодочки для испарения Au и вольфрамового прутка для Fe и AuFe. Затем про-

водили совместную конденсацию паров металла с ацетоном на охлаждаемых жидким азотом стенках реактора (схема 1). Продолжительность синтеза 40–60 мин. После его окончания охлаждение снимали, а матрицу соконденсата нагревали до комнатной температуры. Органозоль металлов *in situ* сифонировали из реактора в вакуумированную колбу, из которой далее отгоняли ацетон, а полученные черни металлов исследовали.

Наночастицы металлов анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью прибора LEO 912AB OMEGA (Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для анализа образцы предварительно измельчали в агатовой ступке, суспендировали в этаноле и диспергировали ультразвуком в течение 10–15 мин. Далее небольшое количество помещали на формвар/углеродную сетку. Распределение частиц образцов по размерам было рассчитано путем измерения размера 200 отображаемых частиц с помощью программного обеспечения SigmaScan Pro.

Морфологию поверхности нанокompозитов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi TM4000Plus (Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме вторичных электронов. Энергодисперсионные рентгеновские исследования (EDX) проводили с использованием спектрометра Quantax 75 (Bruker, Германия).

Термогравиметрический анализ был проведен на приборе Derivatograph-C (MOM, Венгрия) на образцах массой ~15 мг при скорости нагревания 5 град/мин в атмосфере аргона.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического AlK_{α} -излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. Обзорные спектры и спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания 160 и 40 эВ соответственно. Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектры высокого разрешения – с шагом 0.1 эВ. Размер анализируемой области составлял около 300×700 мкм². Образцы закрепляли на держателе с помощью двухсторонней адгезионной ленты и исследовали при комнатной температуре при остаточном давлении в камере спектрометра $\leq 10^{-8}$ Торр. Для устранения эффекта зарядки образцов съемку спектров проводили с использованием нейтрализатора. Калибровку спектров образца AuAs осуществляли по состоянию C–C/C–H, выделенному в спектре C1s, которому была приписана энергия 285.0 эВ, а спектров образцов FeAs и AuFeAs – по низкоэнергетическому пику в спектрах O1s, которому была приписана энергия связи 530.0 эВ. Вычитание фона неупругих

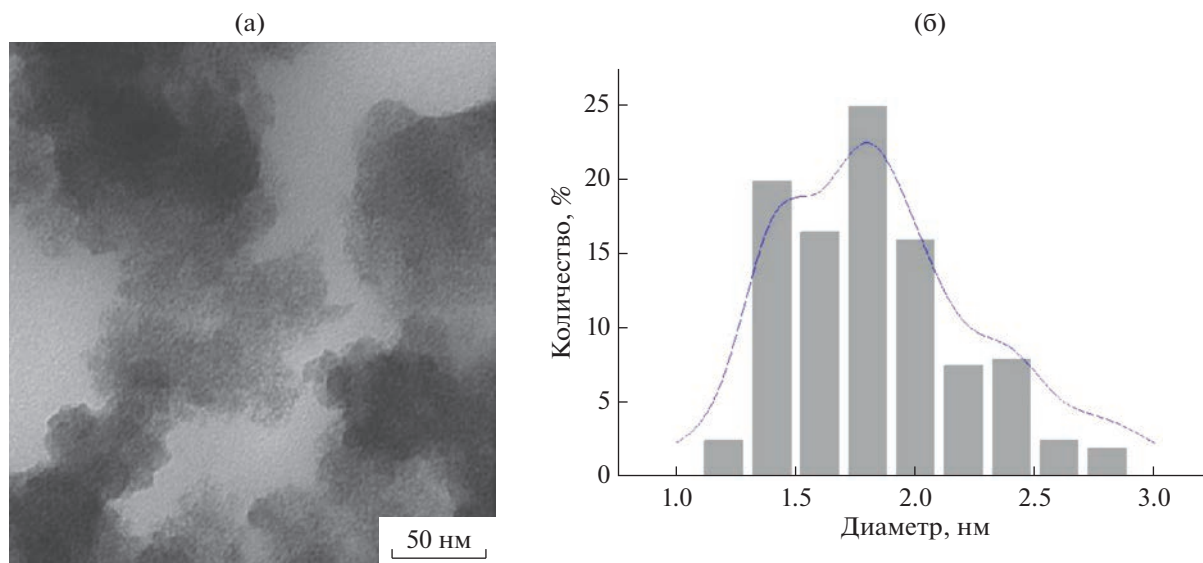


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ (а) и гистограмма распределения (б) наночастиц FeAc.

потерь энергии электронов проводили по методу Ширли.

Порошковые дифрактограммы были измерены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 в геометрии Брегга–Брентано, параметры съемки: $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), графитовый монохроматор на вторичном пучке, режим генератора $36 \text{ кВ} \times 20 \text{ мА}$, непрерывное $\theta/2\theta$ -сканирование, шаг по углу 0.05° , скорость сканирования 1 град/мин . Теоретические дифрактограммы для нанокристаллических моделей были рассчитаны по формуле Дебая с использованием процедуры, описанной в [49].

Измерения рентгеноабсорбционных спектров на K -крае Fe и L_3 -крае Au для синтезированных наноматериалов проводили на экспериментальной станции “Структурное материаловедение” Курчатковского источника синхротронного излучения [50]. Энергию волны падающего на образец рентгеновского излучения выбирали с помощью моноблочного прорезного монохроматора Si (111). Спектры XANES и EXAFS измеряли в режиме пропускания с использованием двух ионизационных камер, расположенных до и после образца. В области XANES шаг сканирования составлял $0.3\text{--}0.5 \text{ эВ}$. В области EXAFS шаг по энергии был переменным, но постоянным по значениям волновых чисел фотоэлектрона $\Delta k = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Время съемки спектра составляло $30\text{--}40 \text{ мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства материалов на основе наночастиц металлов определяются условиями получения нанокompозита, составом и размером частиц, а так-

же природой их специфического взаимодействия со стабилизирующим носителем. В отличие от Au, наночастицы Fe, получаемые МПС, экстремально активны и легко окисляются при контакте с воздухом или следами влаги и кислорода в органическом реагенте. Поэтому все эксперименты по получению биметаллических наноматериалов AuFe были выполнены *in situ* в вакууме или инертной атмосфере. Варьируя природу органического реагента можно менять как размер частиц, так и электронное состояние металла и, как следствие, биологическую активность системы в целом.

На рис. 1 представлены микрофотографии ПЭМ системы Fe–ацетон и гистограмма распределения частиц железа (FeAc) по размерам. Были зарегистрированы частицы с диаметром в диапазоне от 1 до 2.8 нм. Частицы с диаметром 1.8 нм составляют 25% от общего количества. Наночастицы FeAc имеют размытый профиль, что может свидетельствовать о рыхлой поверхности наночастиц, обусловленной, по-видимому, окислением.

Анализ микрофотографий показал, что частицы золота имеют сферическую форму и диаметр от 2.3 до 24 нм. 25% наночастиц AuAc имеют диаметр 5.3 нм. На рис. 2 представлены микрофотографии ПЭМ системы Au–ацетон и гистограмма распределения частиц золота (AuAc) по размерам.

Анализ результатов СЭМ показал, что наночастицы металла после удаления дисперсионной среды – ацетона – образуют агрегаты с широким распределением частиц по размерам. Эти образования имеют форму “виноградной грозди”, которая состоит из более мелких металлических наночастиц (рис. 3).

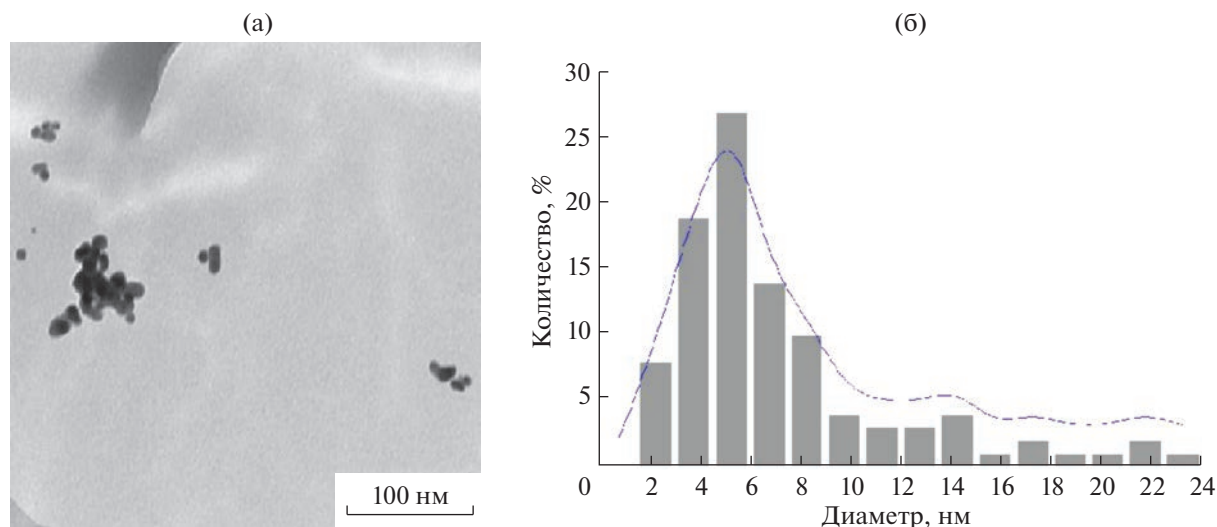


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ (а) и гистограмма распределения (б) наночастиц AuAs.

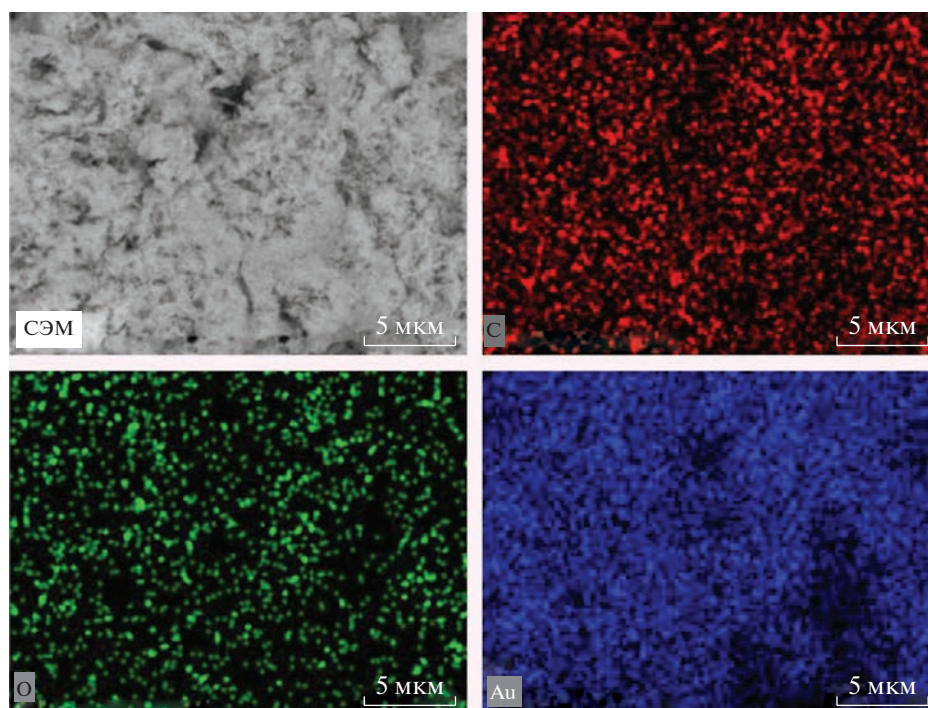


Рис. 3. СЭМ-изображение морфологии и элементных отображений наночастиц AuAs.

Спектр EDX, характеризующий элементный состав НЧ AuAs, представлен на рис. 4. Полученные результаты свидетельствуют о том, что образующиеся в синтезе наночастицы Au существенно отличаются по реакционной способности от “инертного” компактного металла. Значительное количество углеродного материала указывает на активную хемосорбцию ацетона или его фрагментов на поверхности металла. В табл. 1 представлены данные о концентрациях элементов.

Полученные материалы были исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Анализ кривых ТГА и ДСК показал, что наночастицы FeAs характеризуются низкотемпературной потерей массы из-за удаления сорбированного растворителя в отличие от образца AuAs. Окисление железа начинается при температуре 350°C. Для образцов золота вес на возду-

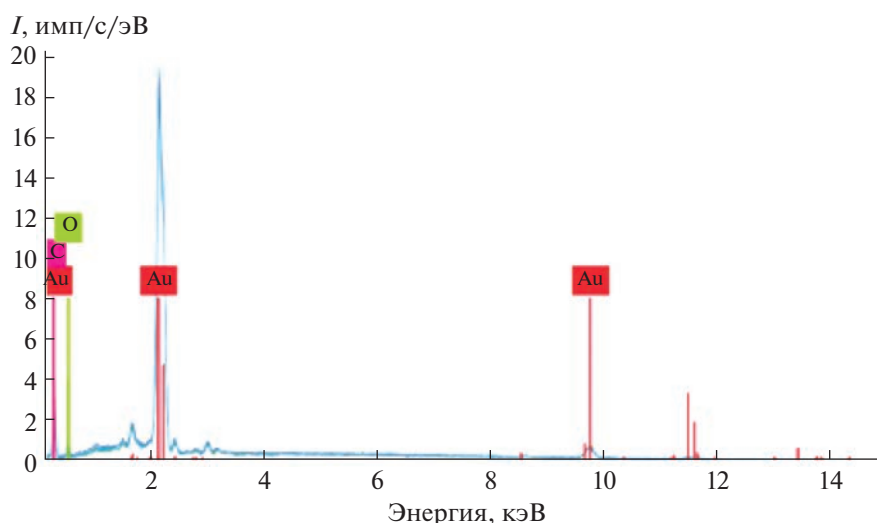


Рис. 4. Энергодисперсионный рентгеновский спектр НЧ AuAc.

хе не меняется, но в аргоне прослеживается потеря веса на 2%.

Для биметаллических наночастиц также характерна низкотемпературная потеря массы за счет удаления сорбированного растворителя. Экзоэффект при 250°C может быть связан с процессами, протекающими в гетерометаллической частице AuFeAc. Этот факт требует дополнительного исследования и анализа продуктов эволюции биметаллических частиц.

Поверхность наночастиц является одним из важных компонентов, определяющих физико-химические характеристики наночастиц; образцы FeAc, AuAc и AuFeAc были исследованы с использованием РФЭС.

Фотоэлектронная спектроскопия является ведущим аналитическим методом для характеристики различных химических/физических форм элементов в поверхностных структурах. На рис. 5 представлены спектры Au4f образцов AuAc и AuFeAc, а в табл. 2 — их характеристики. Исходя из подобия пиков и спин-орбитального расщепления металлического [51] и окисленного [52] золота, можно сделать вывод, что основным состоянием золота является Au⁰, но также наблюдается присутствие Au⁺ и Au³⁺. Тот факт, что энергии связи пиков Au4f_{7/2} превышают величину 84.0, характерную для фольги Au, может быть проявлением размерного эффекта, тогда как различия в полуширине (AuAc — 0.84 эВ и AuFeAc — 0.97 эВ) могут быть связаны с возможным образованием связей Au—Fe, Au—C—O—Fe и Au—O—Fe.

Наблюдаемые спутники с энергиями связи 718.4 и 718.9 эВ являются идентификаторами состояния Fe³⁺. Различие в величинах энергетических интервалов сат—Fe2p_{3/2} (0.8 эВ), наиболее

вероятно, связано с дифференциальной зарядкой, обусловленной присутствием нескольких фаз, содержащих железо, или, другими словами, областей, различающихся по зарядовым состояниям атомов Fe. Для определения их долей в спектрах Fe2p была проведена перекалибровка спектров посредством совмещения спутничных пиков для достижения их наилучшего совпадения, нормировка по их интенсивности и вычитание одного спектра из другого (рис. 6б). Из энергий связи пиков разностного спектра и отсутствия спутничного пика следует вывод о присутствии состояния Fe₃O₄, относительная доля которого ~32%.

Сравнение энергетических интервалов для монометаллических и биметаллических систем Fe2p_{3/2}—Au4f_{7/2}:

$$\begin{aligned} \text{Fe}2p_{3/2}(\text{Fe}) - \text{Au}4f_{7/2}(\text{Au}) &= \\ &= 707.0 \text{ эВ} - 84.0 \text{ эВ} = 623.0 \text{ эВ} [51], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fe}2p_{3/2}(\text{FeO}) - \text{Au}4f_{7/2}(\text{Au}) &= \\ &= 710.1 \text{ эВ} - 84.0 \text{ эВ} = 626.1 \text{ эВ} [51, 53], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fe}2p_{3/2}(\text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{Au}4f_{7/2}(\text{Au}) &= \\ &= 710.9 \text{ эВ} - 84.0 \text{ эВ} = 626.9 \text{ эВ} [51], \end{aligned}$$

Таблица 1. Концентрации элементов в образцах (ат. %), рассчитанные по энергодисперсионным рентгеновским спектрам

Образец	Au	Fe	O	C
FeAc	—	19.3	24.0	56.7
AuAc	32.9	—	7.1	60.0
AuFeAc	12.6	6.0	11.2	70.1

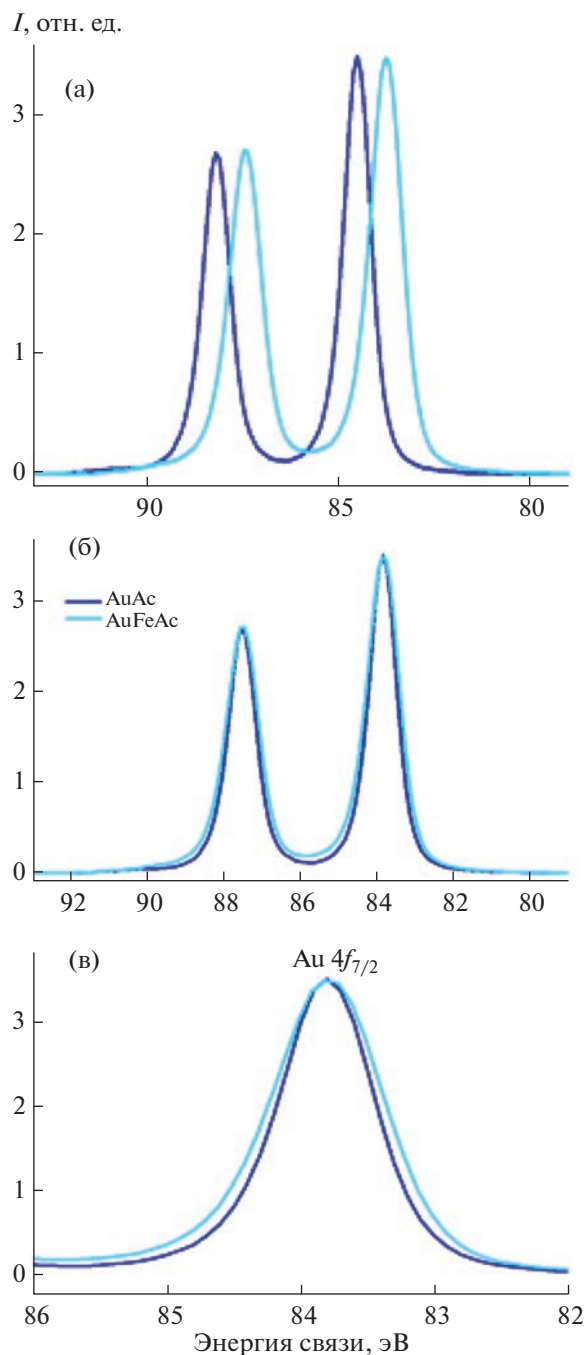


Рис. 5. Фотоэлектронные спектры Au4f образцов AuAc и AuFeAc (а), спектр Au4f образца AuAc совмещен со спектром образца AuFeAc (б), совмещенные фотоэлектронные спектры Au4f образцов AuAc и AuFeAc (в).

$$\begin{aligned} \text{Fe}2p_{3/2}(\text{Fe}_3\text{O}_4) - \text{Au}4f_{7/2}(\text{Au}) = \\ = 711.0 \text{ эВ} - 84.0 \text{ эВ} = 627.0 \text{ эВ} [51, 54], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fe}2p_{3/2}(\text{FeAc}) - \text{Au}4f_{7/2}(\text{AuAc}) = \\ = 711.1 \text{ эВ} - 84.7 \text{ эВ} = 626.4 \text{ эВ}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fe}2p_{3/2}(\text{AuFeAc}) - \text{Au}4f_{7/2}(\text{AuFeAc}) = \\ = 711.4 \text{ эВ} - 84.4 \text{ эВ} = 627.0 \text{ эВ}, \end{aligned}$$

позволяет высказать гипотезу о взаимодействии железа с золотом и образованию связи Au—Fe—O.

Дополнительная информация об электронном состоянии и локальном окружении атомов золота и железа в композитах получена методом рентгеноабсорбционной спектроскопии XANES/EXAFS. Спектры XANES исследованного образца на основе наночастиц AuFeAc приведены на рис. 7. В случае K-края железа спектр исследуемого образца существенно отличается от спектра металлического железа энергетическим сдвигом края поглощения на 7–8 эВ, но близок к спектрам оксидов железа в степени окисления +2...+3. В предкраевой области спектра ~7115 эВ наблюдается выраженный пик, предполагающий, что часть ионов железа находится в тетраэдрическом окружении атомов кислорода. Среди распространенных кислородных соединений железа к спектру исследуемого соединения по положению и форме ключевых спектральных особенностей максимально близок спектр магнетита Fe₃O₄. Основное отличие спектра образца AuFeAc от магнетита заключается в существенном уширении и размытии спектров, что характерно для разупорядоченных и наноразмерных систем. По всей видимости, атомы железа в исследуемом образце образуют оксидные наночастицы, близкие по структуре к магнетиту.

Спектры околораевой тонкой структуры рентгеновского поглощения XANES вблизи L₃-края Au для композитов сопоставлены со спектром монометаллического образца, полученного по аналогичной методике (рис. 7). В случае L₃-края золота в спектре исследуемого образца нет значимого энергетического сдвига края поглощения относительно металлического золота: в нем просматриваются все спектральные особенности, характерные для Au, только очень сильно размытые. Этот факт предполагает, что основная часть атомов золота находится в металлическом окружении.

Фурье-трансформанты спектров EXAFS для образца AuFeAc на двух краях поглощения изображены на рис. 8. В соответствии с результатами XANES, обсужденными выше, локальное окружение атомов железа близко к характерному для Fe₃O₄. В Фурье-трансформанте наблюдаются два доминирующих максимума, надежно относимых к контактам Fe—O и Fe...Fe. Наилучшее соответствие между экспериментальной и расчетной кривыми достигнуто для модели с двумя наборами расстояний Fe—O и Fe...Fe (всего 4 пути рассеяния). Оптимизированные параметры приведены в табл. 3. Для идеальной шпинельной структуры магнетита характерные расстояния Fe—O (Fe...Fe) составляют 1.89 и 2.06 Å (2.97 и 3.48 Å).

Таблица 2. Характеристики фотоэлектронных спектров Au4f и Fe2p, эВ

Образец	Au4f _{7/2}	Au4f _{5/2}	Au4f _{5/2} – Au4f _{7/2}	Fe2p _{3/2}	Fe2p _{1/2}	Fe2p _{1/2} – Fe2p _{3/2}	cat	cat–Fe2p _{3/2}
FeAc	—	—	—	711.1	724.5	13.4	718.9	7.8
AuAc	84.7	88.4	3.7	—	—	—	—	—
AuFeAc	84.4	88.0	3.6	711.4	724.6	13.2	718.4	7.0

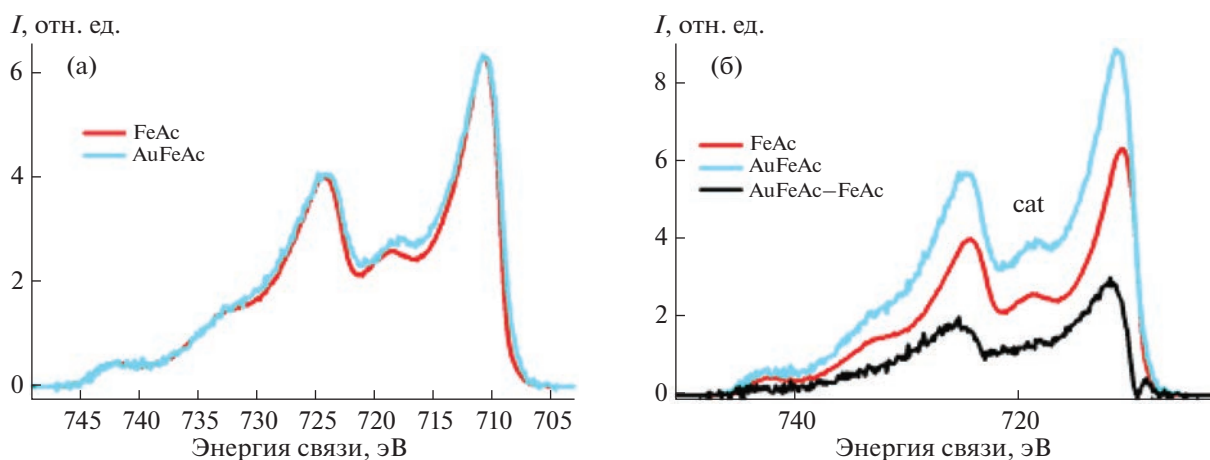
В Фурье-трансформанте спектра Au наблюдается сложная структура из большого числа максимумов сопоставимой интенсивности. По сравнению с Фурье-трансформантой стандарта, содержащего относительно крупные чисто золотые наночастицы, образец AuFeAc выявляет дополнительный максимум на коротких межатомных расстояниях и более сильное расщепление доминирующего максимума контактов Au–Au. Наилучшая подгонка была достигнута с использованием трех путей рассеяния: Au–O, Au–Au и Au...Au, соответствующие параметры приведены в табл. 3. Введение путей рассеяния Au–Fe не приводит к улучшению качества подгонки. Таким образом, EXAFS не показывает образования сплавных частиц AuFeAc, хотя и длина связи, по результатам уточнения, оказывается существенно короче, чем для объемного золота (2.80 вместо 2.89 Å). С другой стороны, результаты EXAFS предполагают, что часть атомов золота оказывается в оксидоподобном окружении. Нельзя исключать, что они входят непосредственно в структуру железо-оксидных наночастиц.

Порошковая дифрактограмма образца AuFeAc, приведенная на рис. 9, содержит очень широкие брэгговские пики, что позволяет классифицировать данный материал как практически аморфный. Тем не менее, положения основных максимумов оказываются близкими к рефлексам в

Таблица 3. Параметры локального окружения атомов железа и золота (N – эффективное координационное число, R – межатомное расстояние, σ^2 – параметр Дебая–Валлера) по результатам уточнения спектров EXAFS на K -крае Fe

Сфера	N	R , Å	σ^2 , Å ²
Железо			
Fe–O	2.8	1.93	0.0034
Fe–O	2.1	2.12	0.0034
Fe...Fe	5.8	3.08	0.0191
Fe...Fe	2.9	3.43	0.0191
Золото			
Au–O	0.5	2.00	0.0024
Au–Au	4.4	2.80	0.0127
Au...Au	2.4	3.15	0.0169

ГЦК-структуре объемного золота. Проведенный расчет по формуле Дебая для модели наночастицы ГЦК-золота диаметром 2 нм (250 атомов в кластере) дает кривую, в общих чертах воспроизводящую экспериментальную кривую. Однако форма доминирующего максимума вблизи 40° и, в особенности, второго максимума ~65° указыва-


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры Fe2p образцов FeAc и AuFeAc: исходный (а), нормированный по сателлиту (б).

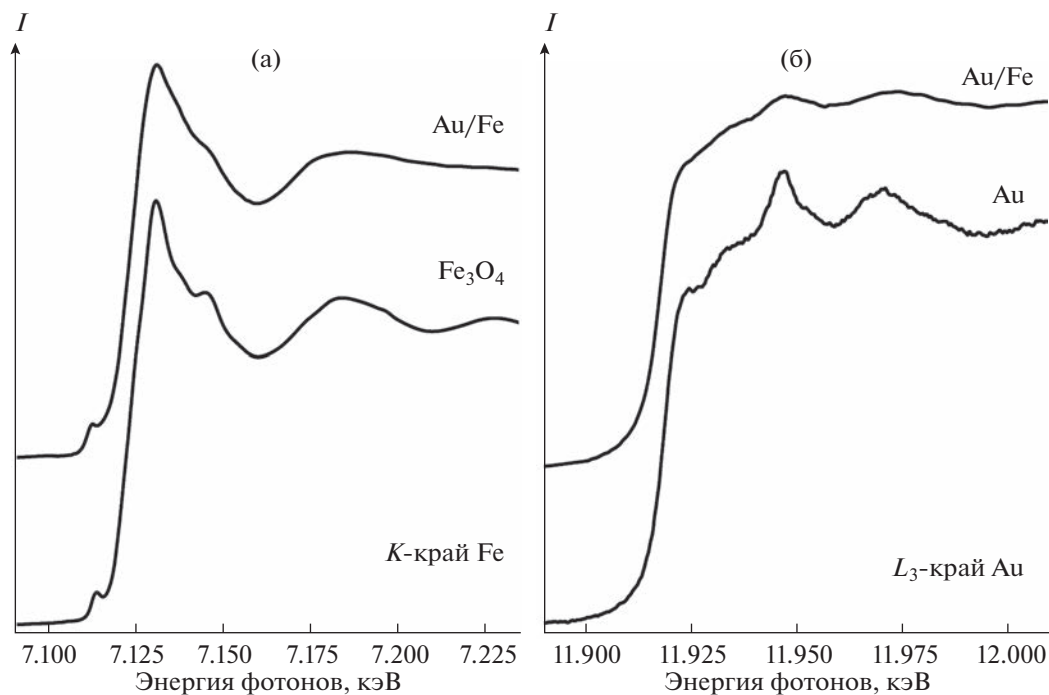


Рис. 7. Спектры XANES образца AuFeAs на K -крае Fe (слева) и L_3 -крае Au (справа). Для сравнения приведены спектры реперных материалов.

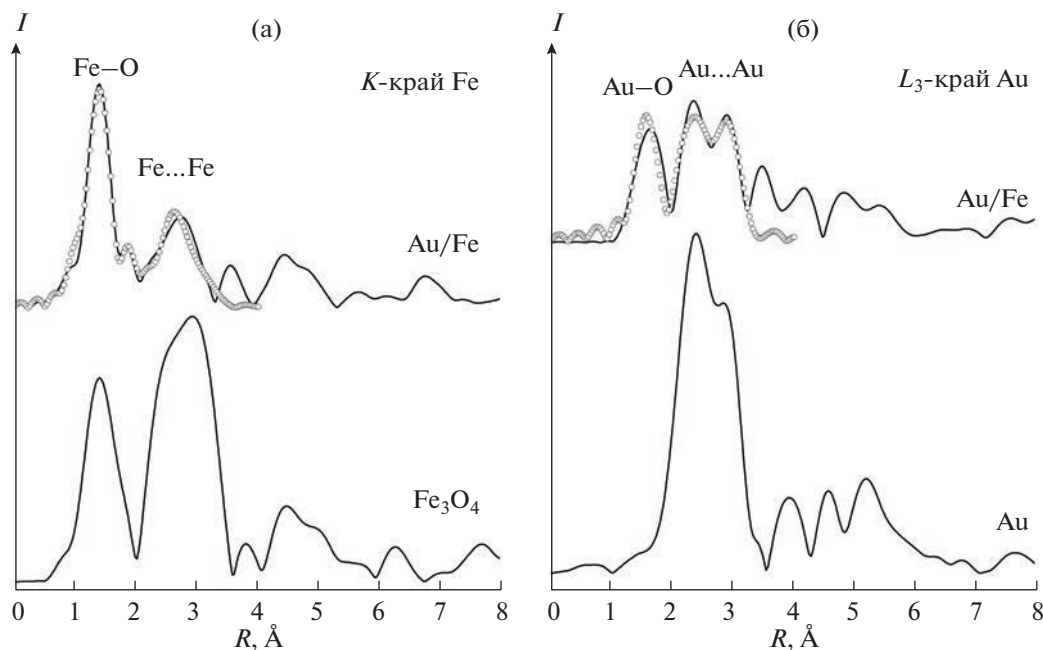


Рис. 8. Фурье-трансформанты спектров EXAFS для образца AuFeAs на K -крае Fe (слева) и L_3 -крае Au (справа): экспериментальные данные (сплошные линии) и оптимизированные модельные кривые (точки). Для сравнения приведены ФТ реперных материалов.

ет на дополнительный вклад другой фазы. На роль второй фазы может претендовать магнетит с еще меньшей областью когерентного рассеяния (на рис. 9 приведен результат расчета для наночастицы из 90 атомов диаметром 1.2 нм).

Анализ полученных результатов позволяет предложить структуру синтезированных наночастиц AuFeAs. Образец AuFeAs представляет собой сложный по составу твердый раствор наночастиц гетерометаллического оксида, который находится в

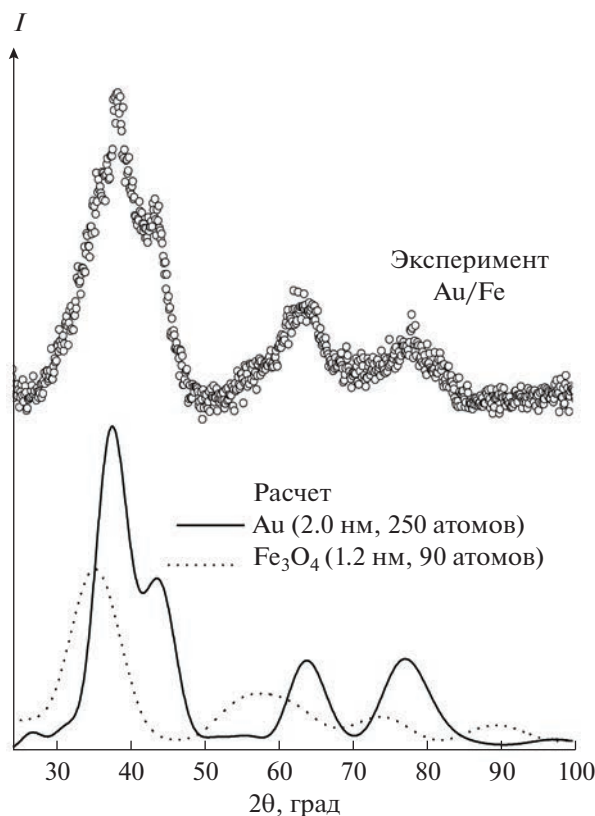


Рис. 9. Дифрактограмма образца AuFeAs по сравнению с результатами моделирования для наноразмерных кластеров Au и Fe₃O₄.

матрице, сформированной из наночастиц оксида железа с переменной зарядовой плотностью. Золото находится в состоянии Au⁰ и в оксидоподобном окружении, из чего можно сделать вывод, что биметаллические частицы представляют собой неупорядоченную структуру твердого раствора [55]. Происходит образование связи Au–Fe–O, это доказывают данные РФЭС, XANES и Фурье-трансформанты

спектров EXAFS. Следует отметить наличие углеродсодержащей оболочки на всех типах металлических частиц, образующих этот многокомпонентный материал. Присутствие значительного количества углеводородных фрагментов может играть важную роль в стабилизации металлических наночастиц и формировании биологических свойств материала.

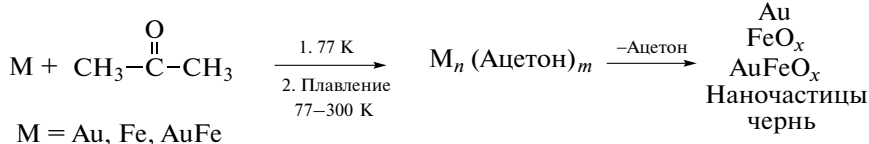


Схема 1. Синтез наночастиц Au, Fe и AuFe с использованием ацетона в качестве дисперсионной среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты демонстрируют перспективность использования метода металло-парового синтеза для получения наночастиц золота, железа и биметаллических структур золото–железо.

Просвечивающая электронная микроскопия показала, что использование в синтезе в качестве органического реагента ацетона приводит к получению наночастиц Au и Fe со средними размерами 5.3 и 1.8 нм соответственно. Как наночастицы, так и наноконтроль содержит значительное количество углеводородных соединений, которые мо-

гут играть важную роль в стабилизации моно- и биметаллических наночастиц и определять свойства материалов.

Биметаллические наноккомпозиты обладают неупорядоченной структурой со связями Au–Fe–O и Au–O–Fe, в которых золото, в основном, находится в состояниях Au⁰, Au⁺ и Au³⁺, а железо представляет собой смесь нестехиометрических оксидов, степени окисления которых близки к Fe²⁺ и Fe³⁺, со значительной долей магнетита.

Полученные результаты обеспечивают основу для использования наночастиц металлов в исследованиях *in vivo* для получения эффективных средств для лечения онкологических заболеваний.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

РФЭС-исследования выполнены в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-53-18006).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conde J., Doria G., Baptista P. // J. Drug Delivery. 2012. V. 2012. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2012/751075>
2. Vinardell M.P., Mitjans M. // Nanomaterials. 2015. V. 5. № 2. P. 1004. <https://doi.org/10.3390/nano5021004>
3. Sutradhar K.B., Amin M.L. // ISRN Nanotechnology. 2014. V. 2014. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2014/939378>
4. Zhao G., Rodriguez B.L. // Int. J. Nanomedicine. 2013. V. 8. P. 61. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065896>
5. Akhtar M.J., Alhadlaq H.A., Kumar S. et al. // Arch Toxicol. 2015. V. 89. № 11. P. 1895. <https://doi.org/10.1007/s00204-015-1570-1>
6. Ahmad M.Z., Akhter S., Jain G.K. et al. // Expert Opin Drug Deliv. 2010. V. 7. № 8. P. 927. <https://doi.org/10.1517/17425247.2010.498473>
7. Гилевская К.С., Машкин М.Е., Красковский А.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1017. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080067>
8. Attari E., Nosrati H., Danafar H. et al. // J. Biomed. Mater. Res. 2019. V. 107. P. 2492. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36755>
9. Rostami M., Aghajanzadeh M., Zamani M. et al. // Res. Chem. Intermed. 2018. V. 44. P. 1889. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-3204-0>
10. Ершов А.Ю., Мартыненко А.А., Якиманский А.В. и др. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 5. С. 788. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22050146>
11. Zamani M., Rostami M., Aghajanzadeh M. et al. // J. Mater Sci. 2018. V. 53. P. 1634. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1673-6>
12. Zain N.M., Stapley A.G.F., Shama G. // Carbohydrate Polymers. 2014. V. 112. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.081>
13. Valodkar M., Modi S., Pal A. et al. // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. P. 384. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.12.001>
14. Dong Q., Yang H., Wan C. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2019. V. 14. P. 235. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3053-4>
15. Efremova M.V., Veselov M.M., Barulin A.V. et al. // ACS Nano. 2018. V. 12. P. 3190. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06439>
16. Efremova M.V., Naumenko V.A., Spasova M. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 11295. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29618-w>
17. Hao Zh., Cheng D., Guo Y. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2001. V. 33. P. 217. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00172-2)
18. Seeburg D., Liu D., Radnik J. et al. // Catalysts. 2018. V. 8. P. 42. <https://doi.org/10.3390/catal8020042>
19. Naumkin A.V., Budnikov A.V., Buzin M.I. et al. // Ineos Open. 2022. V. 1. P. 1. <https://doi.org/10.32931/io2126a>
20. Finch R.M., Hodge N.A., Hutchings G.J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 485. <https://doi.org/10.1039/A808208A>
21. Tomitaka A., Arami H., Raymond A. et al. // RSC Nanoscale. 2017. V. 9. P. 764. <https://doi.org/10.1039/C6NR07520G>
22. Kozenkova E., Levada K., Efremova M.V. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1646. <https://doi.org/10.3390/nano10091646>
23. Cai H., Li K., Li J. et al. // Small. 2015. V. 11. P. 4584. <https://doi.org/10.1002/smll.201500856>
24. Maniglio D., Benetti F., Minati L. et al. // Nanotechnology. 2018. V. 29. P. 315101. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac4ce>
25. Brennan G., Thorat N.D., Pescio M. et al. // RSC Nanoscale. 2020. V. 12. P. 12632. <https://doi.org/10.1039/D0NR01463J>
26. Guardia P., Nitti S., Materia M.E. et al. // RSC J. Mater. Chem. B. 2017. V. 5. P. 4587. <https://doi.org/10.1039/C7TB00968B>
27. Leung K.C.-F., Xuan S., Zhu X. et al. // RSC Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 1911. <https://doi.org/10.1039/C1CS15213K>
28. Tomitaka A., Ota S., Nishimoto K. et al. // RSC Nanoscale. 2019. V. 11. P. 6489. <https://doi.org/10.1039/C9NR00242A>

29. Majouga A., Sokolsky-Papkov M., Kuznetsov A. et al. // *Colloids Surf. B*. 2015. V. 125. P. 104.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.11.009>
30. Kinoshita T., Seino S., Okitsu K. et al. // *J. Alloys Compounds*. 2003. V. 359. P. 46.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00198-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00198-1)
31. Lin J., Zhou W., Kumbhar A. et al. // *J. Solid State Chem.* 2001. V. 159. P. 26.
<https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9117>
32. Roduner E. // *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. P. 583.
<https://doi.org/10.1039/B502142C>
33. Love J.C., Estroff L.A., Kriebel J.K. et al. // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 1103.
<https://doi.org/10.1021/cr0300789>
34. Zeng H., Du X.W., Singh S.C. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. P. 1333.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201102295>
35. Lyon J.L., Fleming D.A., Stone M.B. et al. // *Nano Lett.* 2004. V. 4. № 4. P. 719.
<https://doi.org/10.1021/nl035253f>
36. Chen W., Cai W., Zhang L. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 238. № 2. P. 291.
<https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7525>
37. Geethalakshmi R., Sarada D.V. // *Int. J. Nanomed.* 2012. V. 7. P. 5375.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S36516>
38. Popov V.V., Menushenkov A.P., Yastrebtsev A.A. et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 910. 164922.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164922>
39. Рашидова С.Ш., Вохидова Н.Р., Алексеева О.В. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2022. Т. 67. № 12. С. 1851.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601146>
40. Агафонов А.В., Сироткин Н.А., Титов В.А. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2022. Т. 67. № 3. С. 271.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22030023>
41. Vasil'kov A., Dovnar R., Smotryn S. et al. // *Antibiotics*. 2018. V. 7. P. 80.
<https://doi.org/10.3390/antibiotics7030080>
42. Abd-El Salam K.A., Alghuthaymi M.A., Shami A. et al. // *J. Fungi*. 2020. V. 6. P. 112.
<https://doi.org/10.3390/jof6030112>
43. Cardenas-Trivino G., Cruzat-Contreras C. // *J. Cluster Sci.* 2018. V. 29. P. 1081.
<https://doi.org/10.1007/s10876-018-1419-x>
44. Vasil'kov A., Rubina M., Naumkin A. et al. // *Gels* 2021. V. 7. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/gels7030082>
45. Sztandera K., Gorzkiewicz M., Klajnert-Maculewicz B. // *Mol. Pharmaceutics*. 2019. V. 16. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.8b00810>
46. Miri A., Najafzadeh H., Darroudi M. et al. // *Chem. Open*. 2021. V. 10. P. 327.
<https://doi.org/10.1002/open.202000186>
47. Vasil'kov A., Batsalova T., Dzhabazov B. et al. // *Surf. Interface Anal.* 2021. V. 53. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/sia.7038>
48. Vasil'kov A. Yu., Migulin D.A., Muzalevskiy V.M. et al. // *Mend. Commun.* 2022. V. 32. P. 478.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.07.016>
49. Belyakova O.A., Zubavichus Y.V., Neretin I.S. et al. // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 382. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.05.047>
50. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*. 2009. V. 603. P. 95.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
51. Moulder J.F., Chastain J., King R.C. et al. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. PerkinElmer, Eden Prairie. 1995. 261 p.
52. Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C. et al. // *Surface and Interface Analysis*. 2004. V. 36. № 12. P. 1564.
<https://doi.org/10.1002/sia.1984>
53. Mansour A.N., Brizzolara R.A. // *Surface Sci. Spectra*. 1996. V. 4. P. 345.
<https://doi.org/10.1116/1.1247831>
54. Anderson J.F., Kuhn M., Diebold U. // *Surface Sci. Spectra*. 1996. V. 4. P. 266.
<https://doi.org/10.1116/1.1247796>
55. Tymoczko A., Kamp M., Prymak O. et al. // *RSC Nanoscale*. 2018. V. 10. P. 16434.
<https://doi.org/10.1039/C8NR03962C>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.344.01

$\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg},\text{Ni})_{0.1}\text{O}_2$: КОМПОЗИТ ИЛИ ТВЕРДЫЙ РАСТВОР?

© 2023 г. М. Н. Смирнова^{а, *}, Г. Д. Нипан^а, М. А. Копьева^а, Г. Е. Никифорова^а, Г. А. Бузанов^а,
Е. И. Кожухова^б, И. В. Козерожец^а, А. Д. Япрынцев^а, А. А. Архипенко^а, М. С. Доронина^а

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

^бНИИЦ “Курчатовский институт” — ИРЕА, ул. Богородский Вал, 3, Москва, 107076 Россия

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2023 г.

После доработки 16.02.2023 г.

Принята к публикации 21.02.2023 г.

Методом сжигания геля с последующей гидротермальной обработкой получены образцы состава $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0.1}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$). Рентгенофазовый анализ показал, что после сгорания геля и отжига при 1100°C образуется композит CeO_2 (структура флюорита)/твердый раствор $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ (структура галита), а дополнительная гидротермальная обработка с последующим отжигом способствует образованию ограниченного твердого раствора $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0.1}\text{O}_2$. Согласно результатам ИК-спектроскопии, композит $\text{CeO}_2\text{—Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ не адсорбирует CO_2 даже в присутствии паров воды, что также подтверждается спектрами диффузного отражения в УФ-видимой области. Напротив, твердый раствор $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0.1}\text{O}_2$ поглощает CO_2 , о чем свидетельствуют результаты ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа.

Ключевые слова: оксид церия, метод сжигания геля, поливиниловый спирт, гидротермальная обработка, сорбция CO_2

DOI: 10.31857/S0044457X23600159, **EDN:** RIKAIU

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительно увеличилось число публикаций, посвященных исследованию сорбционных свойств оксида церия, в которых показано, что материалы на основе CeO_2 могут быть использованы как для адсорбции углекислого газа (CO_2) [1–3], так и в качестве сенсоров для определения концентрации угарного газа (CO) в атмосфере [4]. Поглощение CO_2 (~5 вес. %) кристаллическим CeO_2 со структурой флюорита [2, 3] увеличивается после введения катионов Си или La в кристаллическую решетку [5]. Для композита 4 мол. % Mg—CeO_2 адсорбция CO_2 ниже, чем для CeO_2 [5], однако с ростом концентрации Mg поглощение увеличивается и достигает 10.4 вес. % CO_2 ($\text{Ce/Mg} = 0.05$, 30°C) [6]. Технологические процессы часто сопровождаются выделением угарного газа наряду с CO_2 . Диспропорционирование CO с образованием C и CO_2 осуществляет композит Ni—MgO , адсорбирующий C на частицах Ni и CO_2 в матрице MgO [7]. Создание материала, способного эффективно поглощать оба углеродных оксида (CO_2 и CO), представляет особый интерес для экологии. В качестве такого адсорбента может выступать композит Ni—MgO—CeO_2 — катализатор сухого риформинга метана

($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) [8]. В зависимости от способа получения Ni—MgO—CeO_2 (подобно тому, как это происходит в системе CoO—CeO_2 , где образуется многофазный композит (Co/CeO_2 — метод пропитки) или ограниченный твердый раствор ($\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ — соосаждение) [9]) адсорбция CO_2 может значительно варьироваться. Сведения о твердых растворах в системе MgO—CeO_2 противоречивы. Незначительная растворимость CeO_2 в MgO отмечается при твердофазном синтезе [10, 11] или соосаждении с последующим отжигом [12, 13]. При использовании органических гелей в процессе синтеза ($\text{Mg} : \text{Ce} = 1 : 1$ [14], $\text{Mg} : \text{Ce} = 1 : 3$, $1 : 1$, $3 : 1$ [15]) и ионных жидкостей ($\text{Mg} : \text{Ce} = 4 : 1$ [16]) после отжига при 500°C MgO не обнаруживается. В результате применения макромолекулярной поверхностно-активной методики синтеза ($\text{Mg} : \text{Ce} = 1 : 9$, $1 : 1$, $9 : 1$) и отжига при 650°C , по мнению авторов [17, 18], образуется протяженный твердый раствор на основе CeO_2 . Твердофазный синтез приводит к образованию ограниченного твердого раствора, в котором растворимость MgO достигает 8 мол. % [10]. Сведения о взаимодействии оксидов в системе NiO—CeO_2 , как и в системе MgO—CeO_2 , неоднозначны. Отсутствие растворимости CeO_2 в NiO со структурой галита доказано в работах [19, 20], а вопрос

о существовании ограниченного твердого раствора на основе CeO₂ вызвал разногласия [21–23]. При твердофазном синтезе [19, 24] возможность образования Ce_{1-x}Ni_xO₂ опровергается, однако применение микроволнового безводного золь-гель метода синтеза позволяет ввести 5 мол. % NiO в оксид церия CeO₂ с кристаллической структурой флюорита [25], а после сжигания геля [26, 27] или гидроксидного золь-геля [28] образуется твердый раствор Ce_{1-x}Ni_xO₂ для составов $x < 0.1$ [26], $x \leq 0.15$ [27] и $x \leq 0.20$ [28]. В отличие от метастабильных ограниченных твердых растворов Ce_{1-x}Mg_xO₂ и Ce_{1-x}Ni_xO₂, неограниченный твердый раствор Mg_{1-x}Ni_xO ($0 \leq x \leq 1$) существует стабильно в широком интервале температур [29, 30].

В настоящей работе исследовано фазовое состояние образцов, принадлежащих разрезу Ce_{0.9}Mg_{0.1}O₂–Ce_{0.9}Ni_{0.1}O₂ и полученных методом сжигания геля, а также влияние гидротермальной обработки на сорбционную способность изучаемых образцов. Для поликристаллов Ce_{0.9}Mg_{0.05}Ni_{0.05}O₂ определена возможность адсорбции CO₂ при разной влажности и проанализировано поглощение в УФ-видимой части спектра излучений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы состава Ce_{0.9}(Mg_{1-x}Ni_x)_{0.1}O₂ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$) получали методом сжигания геля [31, 32]. Прекурсоры Mg (металл, стружка, “тех.”), оксид никеля Ni₂O₃ (ч.) и кристаллогидрат нитрата церия Ce(NO₃)₃ · 6H₂O (ч. д. а.), взятые в стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной (1 : 1) азотной кислоте (ч. д. а.). Полученный раствор упаривали в конической колбе, переносили в керамическую чашку и добавляли поливиниловый спирт (C₂H₄O)_x (ПВС) в виде порошка.

Упаривание проводили до образования геля, превращающегося постепенно, без возгорания в порошок, который дополнительно гомогенизировали, переносили в керамический тигель и отжигали при 600 и 1100°C не менее 4 ч с последующим охлаждением печи в инерционно-термическом режиме.

Синтезированные образцы после отжига при 600°C подвергали гидротермальной обработке в контейнерах из нержавеющей стали в кислотной (1.5 мас. % HCl), щелочной (1.5 мас. % NaOH) и нейтральной среде: к порошку Ce_{0.9}Mg_{0.05}Ni_{0.05}O₂ (0.15, 0.12 и 0.1 г) добавляли 2.9 мл раствора HCl (коэффициент заполнения автоклава КЗА – 20%), 3.2 мл раствора NaOH (КЗА – 14%) и 3.4 мл дистиллированной воды (КЗА – 13%). Для предотвращения испарения воды из суспензии Ce_{0.9}Mg_{0.05}Ni_{0.05}O₂ в автоклав вне тefлонового контейнера заливали 0.5 мл дистиллированной воды. Герметизированный автоклав помещали в

разогретую электрическую печь при температуре 400°C и выдерживали в течение 7 сут при постоянной температуре. Автоклавы охлаждали проточной водой, образцы промывали дистиллированной водой до pH 7 и выдерживали 24 ч в сушильном шкафу при температуре 80 ± 5°C.

Насыщение исследуемых образцов проводили как осушенным, так и содержащим пары воды углекислым газом (доля CO₂ 99.8 об. %, содержание H₂O < 0.1%). В последнем случае CO₂ барботировали через дистиллированную воду в склянке Дрекслея со стеклянным пористым дном и каплеуловителем, заполненным минеральной ватой, до стационарного содержания паров H₂O при 25°C.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (CuK_α-излучение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 70° с шагом сканирования 0.0133°. Обработку результатов проводили с помощью программного пакета DIFFRAC.EVA и базы данных ICDD PDF2.

Содержание Ni и Ce в образцах контролировали с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на спектрометре Спектроскан Макс-GVM (Россия). Из-за физических особенностей метода определение магния представляло значительные трудности, поэтому использовали дуговую атомно-эмиссионную спектроскопию (ДАЭС) в соответствии с разработанной методикой [33].

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR в области 4000–400 см^{–1} с разрешением 2 см^{–1}.

Спектры диффузного отражения в диапазоне 200–1000 нм регистрировали с помощью модульной оптической системы Ocean Optics (дейтериево-галогеновый источник DH-2000-BAL, интегрирующая сфера ISP-80-8-R диаметром 80 мм, детектор QE650000). В качестве образца сравнения использовали стандарт WS-1 (Ocean Optics) из политетрафторэтилена. Ширину запрещенной зоны рассчитывали из данных диффузного отражения (R) через построение Таука в координатах:

$$(F(R)h\nu)^2 - h\nu,$$

где $F(R)$ – функция Кубелки–Мунка, равная $(1 - R^2)/2R$, R – диффузное отражение, h – постоянная Планка, ν – частота падающего излучения.

Термический анализ проводили в атмосфере воздуха (газовый поток 150 мл/мин) в алундовых тиглях на термоанализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе образцов методом сжигания геля с поливиниловым спиртом и отжиге при 1100°C ограниченные твердые растворы состава Ce_{0.9}(Mg_{1-x}Ni_x)O₂

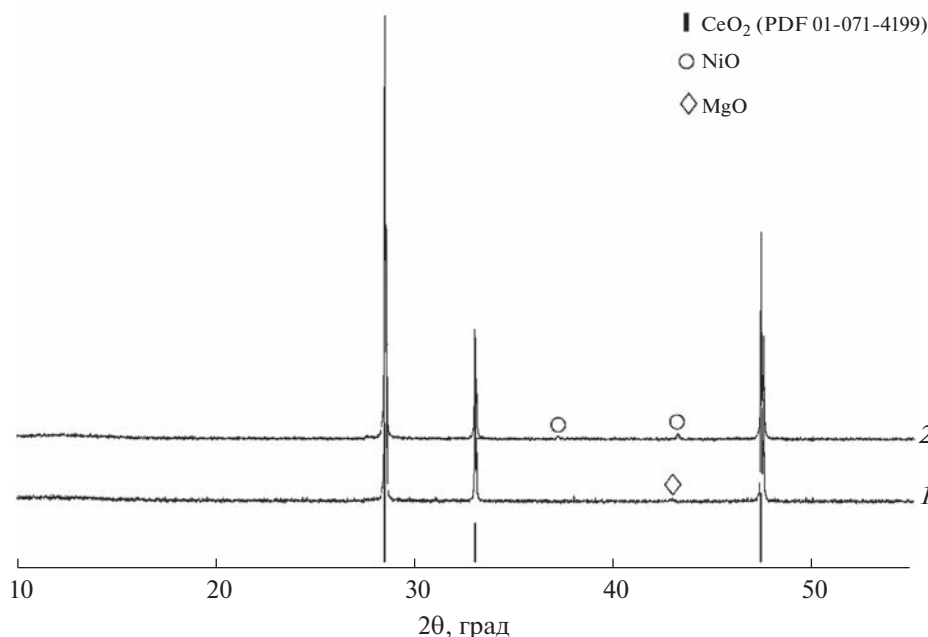


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ (1) и $\text{Ce}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ (2) (синтез методом сжигания геля с ПВС и отжиг при 1100°C). Внизу представлена штрих-диаграмма CeO_2 (ICDD PDF2#01-071-4199).

($0 \leq x \leq 1$) не образуются. На рис. 1 приведены результаты рентгеновской дифракции образцов граничных составов $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$, где наряду с CeO_2 со структурой флюорита присутствуют рефлексы, относящиеся к структурам периклаза MgO и бурсенита NiO . По данным полнопрофильного анализа дифрактограмм, процентное содержание этих оксидов соответствует исходным количествам Mg и Ni в образцах.

Аналогичная ситуация наблюдается для всех остальных образцов в системе $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), в которых CeO_2 образуется совместно с твердым раствором $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, обладающим структурой галита.

Для исследования способности сорбции углекислого газа образцы $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$, отожженные при 1100°C , охлаждали в атмосфере сухого или влажного CO_2 . Насыщение образцов углекислым газом не привело к изменению фазового состава (рис. 2).

В ИК-спектрах образцов $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$, отожженных как на воздухе, так и в атмосфере углекислого газа, присутствуют только полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям $\text{Ce}-\text{O}$ при 420 [34, 35], 720 [35] и 1010 см^{-1} [35] (рис. 3). Насыщение потока CO_2 парами воды не привело к активации адсорбции CO_2 композициями $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$, в отличие, например, от оксида магния, для которого повышение относительной влажности до 50% повышает адсорбцию CO_2 в пять раз [36].

Отсутствие растворимости MgO и NiO в кубическом CeO_2 подтверждает анализ спектров диффузного отражения в УФ-видимой области (рис. 4), согласно которому ширина запрещенной зоны (3.15 эВ) образца $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_2$ (синтез методом сжигания геля с ПВС, отжиг при 1100°C , охлаждение в атмосфере влажного CO_2) соответствует ширине запрещенной зоны для кристаллического CeO_2 , варьирующей в интервале $3.1-3.35\text{ эВ}$ [37–40].

Для образца состава $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$, полученного методом сжигания геля ПВС и отожженного при 600°C , была проведена дополнительная гидротермальная обработка в щелочной, кислотной или нейтральной среде с последующим отжигом при 1100°C . Гидротермальная обработка в щелочной и нейтральной среде приводит к аморфизации оксида церия, которая проявляется значительным уширением дифракционных рефлексов на рентгенограмме (рис. 5, кривые 1 и 5). В кислой среде происходит химическое взаимодействие оксида церия с соляной кислотой с образованием целого ряда кристаллогидратов хлорида церия (рис. 5, кривая 3). На дифрактограммах образцов после конечного отжига при 1000°C присутствуют только рефлексы, относящиеся к кристаллической структуре CeO_2 . Никакого присутствия $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ с кристаллической структурой галита в пределах чувствительности метода РФА не обнаружено (рис. 5, кривые 2, 4 и 6).

С помощью элементного анализа (РФС и ДАЭС) было показано, что молярное соотношение

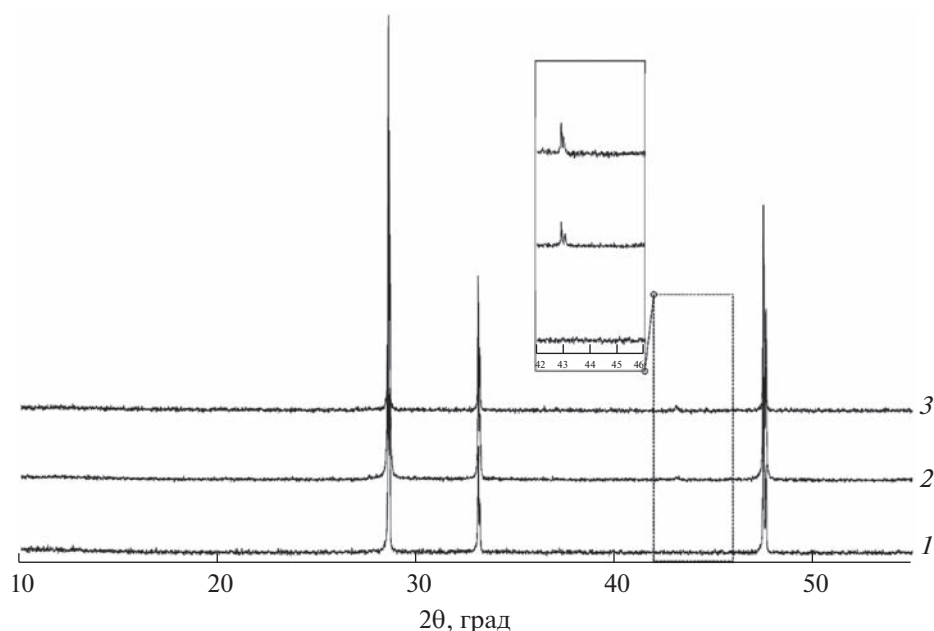


Рис. 2. Дифрактограммы образцов CeO₂ (1) и Ce_{0.9}Mg_{0.05}Ni_{0.05}O₂ (2) (синтез методом сжигания геля с ПВС, отжиг при 1100°C, охлаждение в атмосфере влажного CO₂), а также образца Mg_{0.05}Ni_{0.05}Ce_{0.9}O₂, охлажденного в атмосфере сухого CO₂ (3).

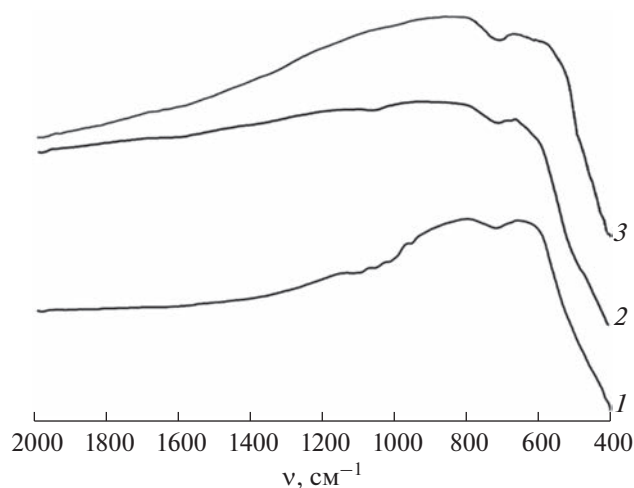


Рис. 3. ИК-спектры образцов CeO₂ (1) и Ce_{0.9}Mg_{0.05}Ni_{0.05}O₂ (2, 3); синтез методом сжигания геля с ПВС, отжиг при 1100°C, охлаждение в атмосфере сухого CO₂ (1, 2) и влажного CO₂ (3).

металлов (Ni, Ce и Mg) в процессе гидротермальной обработки осталось неизменным в пределах погрешности определения (рис. 6).

По данным количественного анализа (РФС), массовое соотношение Ce : Ni составило 43 : 1, что соответствует стехиометрическому составу. Результаты ДАЭС подтвердили ожидаемое содержание магния, которое составило 0.75 мас. %. Полученные результаты свидетельствуют о том, что

для образца Ce_{0.9}Mg_{0.05}Ni_{0.05}O₂ после его гидротермальной обработки и дополнительного отжига сохранился исходный состав.

В ИК-спектрах образцов, полученных в результате гидротермальной обработки в водной среде и отжига при 1100°C с охлаждением в атмосфере влажного CO₂, появляются две дополнительные полосы поглощения в диапазонах частот 880–900 и 1020–1050 см⁻¹ (рис. 7), которые могут

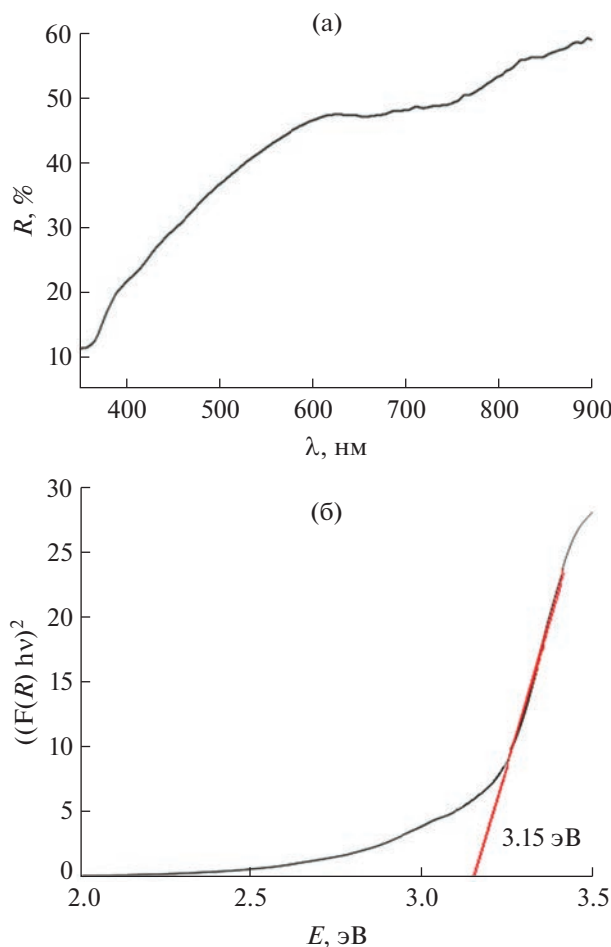


Рис. 4. Спектр диффузного отражения $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$ (синтез методом сжигания геля с ПВС, отжиг при 1100°C , охлаждение в атмосфере влажного CO_2) (а) и построение Таука для определения величины ширины запрещенной зоны CeO_2 (б).

быть отнесены к колебаниям С–ОН-группы [41], в частности, к валентным-колебаниям $\nu_1(\text{C}=\text{O})$.

Вода играет определяющую роль в механизме адсорбции углекислого газа на поверхности оксидов металлов. В отсутствие воды CO_2 адсорбируется, как правило, в виде бикарбоната и/или карбоната [42]. Увеличение влажности повышает вероятность взаимодействия воды с поверхностью оксида и образования барьера для прямой адсорбции CO_2 , поэтому во влажной среде углекислый газ сорбируется преимущественно в виде сольватированного карбоната [43].

На рис. 8 представлены результаты анализа ДСК-ТГ двух образцов $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$, отожженных при 1100°C и охлажденных в атмосфере влажного CO_2 , при этом второй образец (нижний рисунок) перед отжигом подвергался дополнительной гидротермальной обработке. В обоих

случаях на кривой ДСК в интервале $50\text{--}200^\circ\text{C}$ наблюдается размытый эндоэффект, по-видимому, связанный с основной десорбцией CO_2 с поверхности образца. В этом температурном интервале потеря массы составляет 0.1 мас. % для первого образца и 0.23 мас. % для образца после гидротермальной обработки. Дальнейшее повышение температуры до 800°C сопровождается монотонным уменьшением массы образцов, суммарно на 0.38 и 0.82 мас. %. Вероятно, это связано с характерной для $\text{CeO}_{2-\delta}$ кислородной нестехиометрией [44], которая возможна у композита $\text{CeO}_{2-\delta}/\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ и особенно у дефектного твердого раствора $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$. Таким образом, сравнительный анализ ДСК-ТГ показал, что в результате гидротермальной обработки образца $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ его адсорбционная способность по углекислому газу возросла в два раза.

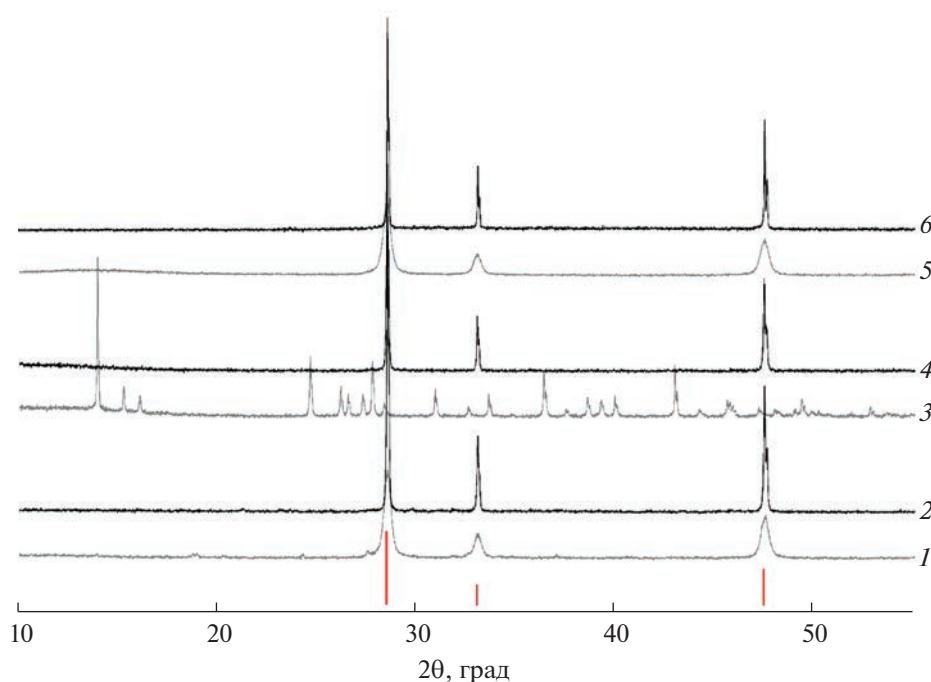


Рис. 5. Дифрактограммы образцов Ce_{0.9}Mg_{0.05}Ni_{0.05}O₂; синтез методом сжигания геля с ПВС, отжиг при 600°C, гидротермальная обработка при 400°C с NaOH (1), HCl (3) и H₂O (5); отжиг при 1100°C (2, 4, 6 соответственно). Внизу представлена штрих-диаграмма CeO₂ (ICDD PDF2#01-071-4199).

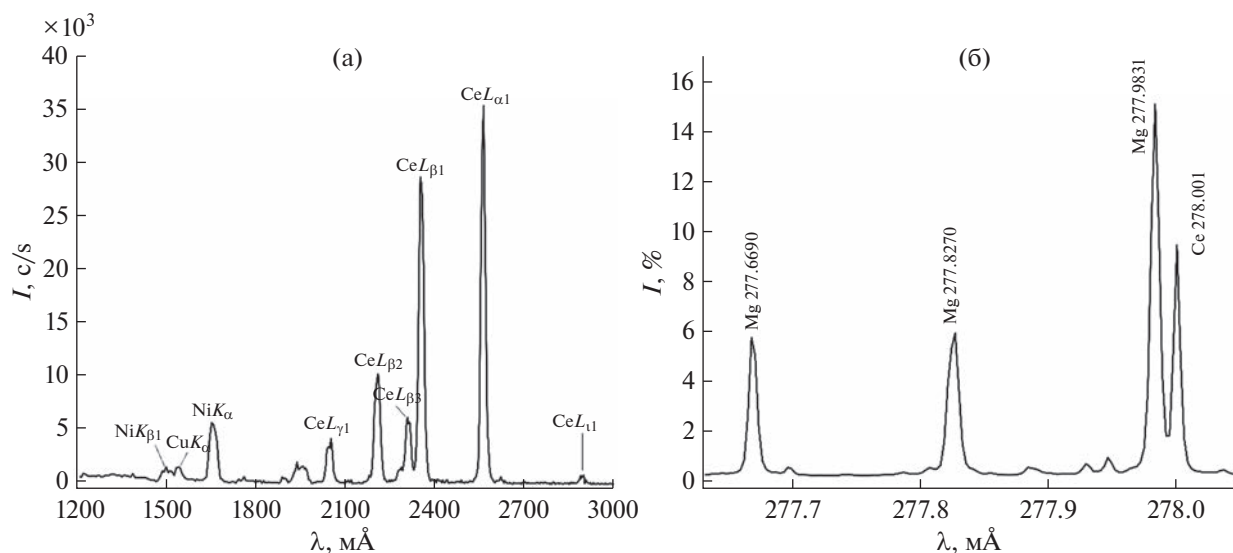


Рис. 6. Спектры РФС (а) и ДАЭС (б) образца Ce_{0.9}Mg_{0.05}Ni_{0.05}O₂; синтез методом сжигания геля с ПВС, отжиг при 600°C, гидротермальная обработка с H₂O при 400°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что при получении однофазных твердых растворов Ce_{0.9}(Mg_{1-x}Ni_x)O₂, способных поглощать CO₂, более эффективным параметром оказывается давление водяного пара, который, кроме того, катализирует поглощение углекислого газа кубическим Ce_{0.9}(Mg_{1-x}Ni_x)O₂. В фундамен-

тальном плане представлена возможность получения ограниченных твердых растворов при вариации температуры и давления.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

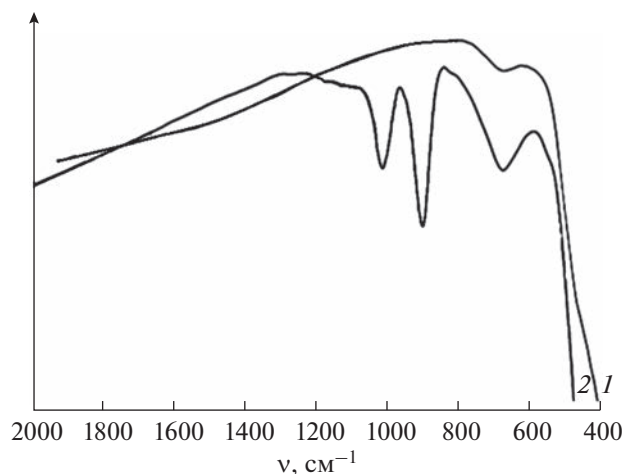


Рис. 7. ИК-спектры образца $\text{Ce}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$, синтезированного методом сжигания геля с ПВС с последующей обработкой: отжиг при 1100°C , охлаждение в атмосфере влажного CO_2 (1); отжиг при 600°C , гидротермальная обработка с H_2O при 400°C ; отжиг при 1100°C , охлаждение в атмосфере влажного CO_2 (2).

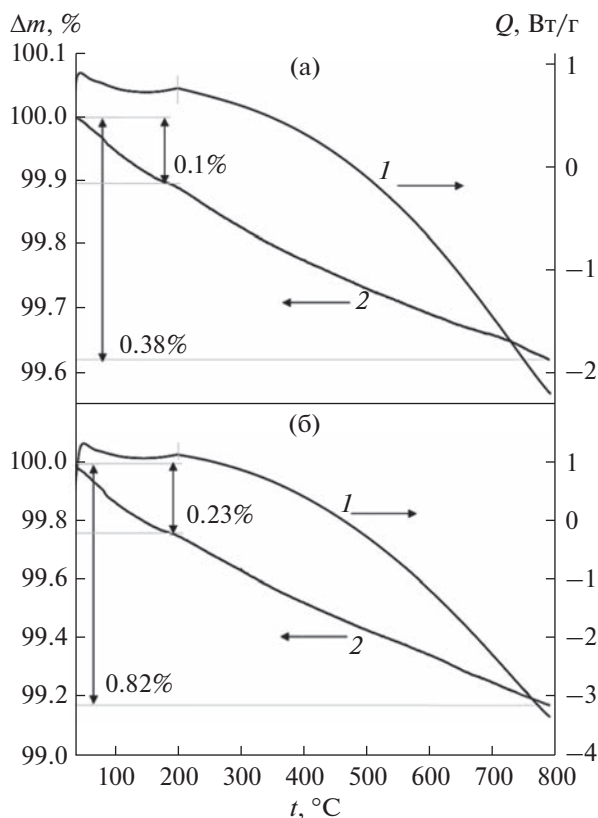


Рис. 8. Результаты ДСК-ТГА образца $\text{Ce}_{0.9}(\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_2$, синтезированного методом сжигания геля с ПВС с последующей обработкой: отжиг при 1100°C , охлаждение в атмосфере влажного CO_2 (а); отжиг при 600°C , гидротермальная обработка с H_2O при 400°C ; отжиг при 1100°C , охлаждение в атмосфере влажного CO_2 (б). 1 — дифференциальная кривая, 2 — кривая потери массы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shcherbakov A.B., Zhlobak N.M., Ivanov V.K. // Cerium Oxide (CeO_2): Synthesis, Properties and Applications. 2020. P. 279.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815661-2.00008-6>
2. Slostowski C., Marre S., Dagault P. et al. // J. CO_2 Util. 2017. V. 20. P. 52.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.03.023>
3. Kanahara K., Matsushima Y. // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. № 12. B978.
<https://doi.org/10.1149/2.0691912jes>
4. Izu N., Matsubara I., Itoh T. et al. // J. As. Ceram. Soc. 2016. V. 4. № 2. P. 205.
<https://doi.org/10.1016/j.jascer.2016.04.001>
5. Li M., Tumuluri U., Wu Z., Dai S. // Chem. Sus. Chem. 2015. V. 8. 3651.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201500899>
6. Jin S., Bang G., Liu L. et al. // Microporous and Mesoporous Mater. 2019. V. 288. P. 109587.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109587>
7. Martra G., Marchese L., Arena F. et al. // Top. Catal. 1994. V. 1. № 1–2. P. 63.
<https://doi.org/10.1007/BF01379576>
8. Jang W.-J., Kim H.-M., Shiem J.-O. et al. // Green Chem. 2018. V. 20. № 7. P. 1621.
<https://doi.org/10.1039/C7GC03605A>
9. Nguyen T.H., Kim H.B., Park E.D. // Catalysts. 2022. V. 12. № 2. P. 212.
<https://doi.org/10.3390/catal12020212>
10. Preda M., Dinescu R. // Rev. Roum. Chim. 1976. V. 21. № 7. P. 1023.
11. Longo V., Meriani S., Ricciardiello F. et al. // Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. № 2. P. 38.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb09574.x>
12. Ivanova A.S., Moroz B.L., Moroz E.M. et al. // J. Solid. State Chem. 2005. V. 178. № 11. P. 3265.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.08.001>
13. Manríquez-Ramírez M.E., Elizalde I. et al. // React. Kinet. Mech. Catal. 2020. V. 131. № 2. P. 769.
<https://doi.org/10.1007/s11144-020-01868-8>
14. Shafighi S., Mohammad Shafiee R.M., Ghashang M. et al. // J. Sulfur Chem. 2018. V. 39. № 4. P. 402.
<https://doi.org/10.1080/17415993.2018.1436710>
15. Saito M., Itoh M., Iwamoto J. et al. // Catal. Lett. 2006. V. 106. № 3–4. P. 107.
<https://doi.org/10.1007/s10562-005-9615-3>
16. Abimanyu H., Ahn B.S., Kim C.S. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 24. P. 7936.
<https://doi.org/10.1021/ie070528d>

17. *Chen M., Fang W.-M., Zheng X.-M.* // *Acta Chim. Sinica*. 2004. V. 62. № 20. P. 2051.
18. *Chen M., Zheng H., Shi C. et al.* // *J. Mol. Catal. A*. 2005. V. 237. № 1–2. P. 132.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.04.038>
19. *Hrovat M., Hole J., Bernic S. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 1998. V. 33. № 8. P. 1175.
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(98\)00103-2](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00103-2)
20. *Wang C.-C., Li J.-H., Sun Y.-F. et al.* // *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2011. V. 27. № 10. P. 2421.
<http://www.whxb.pku.edu.cn/EN/Y2011/V27/I10/2421>
21. *Pound B.G.* // *Solid State Ionics*. 1992. V. 52. № 1–3. P. 183.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90104-W](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90104-W)
22. *Ranlov J., Poulsen F.W., Mogensen M.* // *Solid State Ionics*. 1993. V. 61. № 4. P. 277.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90392-G](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90392-G)
23. *Pound B.G.* // *Solid State Ionics*. 1993. V. 61. № 4. P. 281.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90393-H](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90393-H)
24. *Lu B., Kawamoto K.* // *Mater. Res. Bull.* 2014. V. 53. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.01.043>
25. *Hilaire S., Luo L., Rechberger F. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014. V. 640. № 5. P. 733.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201300567>
26. *Huang Z., Zhao Z., Qi H. et al.* // *J. Energy Chem.* 2020. V. 40. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.02.007>
27. *Keneko H., Tamaura Y.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 2009. V. 70. № 6. P. 1008.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.05.015>
28. *Thurber A., Reddy K.M., Shutthanandan V. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 76. P. 165206.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165206>
29. *Zinkevich M., Geupel S., Aldinger F.* // *J. Alloys. Compd.* 2005. V. 293. P. 154.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.069>
30. *Prostakova V., Chen J., Jak E. et al.* // *Calphad*. 2012. V. 37. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.12.009>
31. *Smirnova M.N., Kop'ev M.A., Nipan G.D. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 978.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070221>
32. *Smirnova M.N., Kop'ev M.A., Nipan G.D. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1823.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600824>
33. *Arkhipenko A.A., Koshelev E.S., Baranovskaya V.B.* // *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2021. V. 87. № 11. P. 19.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-11-19-25>
34. *Miri A., Sarani M.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 11. P. 12642.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.063>
35. *Binet C., Daturi M., Lavalley J.-K.* // *Catal. Today*. 1999. V. 50. № 2. P. 207.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00504-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00504-5)
36. *Ding Y.D., Song G., Liao Q. et al.* // *Energy*. 2016. V. 112. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.06.064>
37. *Sandhya K.L., Prabhakar R.P., Lakshminpathy R.M. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 461. № 1–2. P. 509.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.055>
38. *Brito P.C.A., Santos D.A.A., Duque J.G.S. et al.* // *Phys. B. Condens. Mater.* 2010. V. 405. № 7. P. 1821.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.01.054>
39. *Zhang G., Li L., Li G. et al.* // *Solid State Sci.* 2009. V. 11. P. 671.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.01>
40. *Polezhaeva O.S., Yaroshinskaya N.V., Ivanov V.K.* // *J. Inorg. Chem.* 2007. V. 52. P. 1184.
<https://doi.org/10.1134/S0036023607080049>
41. *Köck E.-M., Bernard J., Podewit M. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. P. 285.
<https://doi.org/10.1002/chem.201904142>
42. *Kolle J.M., Fayaz M., Sayari A.* // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. № 13. P. 7280.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00762>
43. *Baltrusaitis J., Schuttelfield J., Zeitler E. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 170. P. 471.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.041>
44. *Knoblauch N., Simon H., Schmücker M.* // *Solid State Ionics*. 2017. V. 301. P. 43.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.003>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539.183.3:546.655

ФЕРРОГРАНАТ $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$: СИНТЕЗ, ИОННЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВЫ

© 2023 г. Ю. А. Тетерин^{a, b}, М. Н. Смирнова^c, К. И. Маслаков^a, А. Ю. Тетерин^b,
Г. Е. Никифорова^c, Я. С. Глазкова^a, А. Н. Соболев^a, И. А. Пресняков^a, В. А. Кецко^{c, *}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bНИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

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

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

Поступила в редакцию 25.01.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 14.03.2023 г.

Методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и мессбауэровской спектроскопии исследованы ионный и фазовый составы образцов порошкообразного феррограната $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученного методом сжигания геля с последующей кристаллизацией в вакууме и дополнительным отжигом в атмосфере воздуха при 750°C. По данным РФЭС и мессбауэровской спектроскопии, катионы железа и церия в структуре гомогенного феррограната стабилизированы в формальной степени окисления Fe^{3+} . В то же время на поверхности частиц $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ наряду с Se^{3+} содержатся ионы Se^{4+} . Полученные результаты могут быть использованы при создании функциональных материалов для магнитооптических устройств нового поколения.

Ключевые слова: феррогранат Се-ЖИГ, РФА, РФЭС, мессбауэровская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X23600135, **EDN:** RIJBOI

ВВЕДЕНИЕ

Проблема создания замещенных гранатов на основе феррита иттрия ($Y_3Fe_5O_{12}$, ЖИГ) на протяжении многих лет привлекает внимание исследователей. Интерес к решению этой задачи во многом связан с наличием в кристаллической решетке ЖИГ трех катионных позиций разных размеров: додекаэдрической, тетраэдрической и октаэдрической. Это дает возможность, применяя различные варианты замещения ионов металлов в структуре $Y_3Fe_5O_{12}$, изменять функциональные характеристики феррит-граната в широком интервале температур [1–6].

Известно, что замещение катиона Y^{3+} на Se^{3+} в $Y_3Fe_5O_{12}$ позволяет усилить магнитооптическую активность в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах [7–10], снижает потери оптической мощности (затухание светового сигнала) [10] и способствует понижению температуры кристаллизации граната. Эти факторы расширяют возможную область применения материалов на основе ЖИГ для создания магнитооптических устройств нового поколения [3, 6, 7].

Однако практическое использование данного подхода ограничивается трудностями получения твердых растворов $Y_{3-x}Ce_xFe_5O_{12}$. Связано это с тем, что эффективный ионный радиус церия Se^{3+} (1.14 Å) больше, чем радиус иттрия Y^{3+} (1.02 Å) [11], и при увеличении концентрации Se^{3+} происходит увеличение внутренних напряжений и структурных искажений кристаллической решетки [9, 10]. Эта проблема может быть частично решена путем введения в состав ЖИГ вместе с Se^{3+} , ионов с малым радиусом, например Al^{3+} или Ga^{3+} , что позволяет компенсировать структурные ограничения и способствует формированию граната заданного состава [12–14].

Отметим, что отдельную проблему представляет собой склонность к окислению катионов Se^{3+} в феррогранатах в процессе синтеза и последующей кристаллизации, что приводит к появлению в конечном продукте примеси SeO_2 , не обладающей магнитным упорядочением, и ухудшает магнитные и магнитооптические свойства ЖИГ [7].

В ряде работ предпринимали попытки получения феррогранатов путем замещения части ионов

иттрия на Ce^{3+} [3–7]. В то же время содержание церия в гранате в этих работах, по данным РФА, не превышало 8%, например $Ce_{0.25}Y_{2.75}Fe_5O_{12}$ [3], $Ce_{0.122}Y_{2.878}Fe_5O_{12}$ [5]. Рекордное же содержание Ce^{3+} в гомогенном $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ удалось достичь путем синтеза и последующей кристаллизации граната при пониженном парциальном давлении кислорода и замене части ионов железа Fe^{3+} на Ga^{3+} [15, 16]. Отметим, что в работах по синтезу и исследованию церийзамещенных гранатов представлен, как правило, лишь фазовый состав кристаллитов, основанный на данных РФА [4–6]. Известно, что на поверхности церийсодержащих материалов из-за склонности Ce^{3+} к окислению может образовываться аморфная примесь CeO_2 [3], не фиксируемая методом РФА. Это будет приводить к понижению функциональных характеристик магнитооптических устройств на основе $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ [16]. Кроме того, введение в кристаллическую решетку феррограната ионов Ce^{3+} может приводить к частичному восстановлению железа и, как следствие, к ухудшению магнитооптических свойств.

Цель работы – анализ ионного и фазового состояния $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученного методом сжигания геля, исходя из данных РФА, РФЭС и мессбауэровской спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов проводили методом сжигания геля [17, 18]. Для этого смесь стехиометрических количеств трехводного карбоната иттрия (х. ч.), нитрата церия (ч.), металлического железа (ос. ч.), металлического галлия (х. ч.) растворяли в разбавленной азотной кислоте. Затем в полученный раствор добавляли поливиниловый спирт $[-CH_2CH(OH)-]_n$ (ПВС), исходя из расчета $0.12/n$ моль ПВС на 0.01 моль феррита, а также нитрат аммония (NH_4NO_3 квалификации “ч. д. а.”) в количестве 0.12 моль на 0.01 моль феррита. Реакционные смеси упаривали в реакторе при температуре $90^\circ C$ с постоянным перемешиванием до состояния гелей.

При увеличении температуры выше $100^\circ C$ гели горели и превращались в мелкодисперсные порошки желто-бежевого цвета. После охлаждения порошки диспергировали с помощью шаровой мельницы и отжигали при $750^\circ C$ в печи в течение 5 ч при давлении $\sim 1 \times 10^{-2}$ Па [15, 16]. Такой режим термической обработки обусловлен необходимостью исключения вероятности окисления катионов Ce^{3+} .

РФА полученных порошков выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (CuK_α -излучение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° . Обработку результатов прово-

дили с помощью программного пакета для анализа рентгеновских данных DIFFRAC.EVA.

Спектры РФЭС образцов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ получены на электростатическом спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical UK) с использованием монохроматического AlK_α (1486.7 эВ) возбуждающего рентгеновского излучения в вакууме (5×10^{-7} Па) при комнатной температуре. Образцы были приготовлены в виде порошков на непроводящем скотче. Спектры получены при $I = 12$ мкА, $U = 15$ кВ и $P = 180$ Вт на рентгеновской трубке. Шкала энергии связи спектрометра была предварительно откалибрована по положению основных уровней $Au4f_{7/2}$ (83.96 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.62 эВ). Разрешение прибора, рассчитанное как полная ширина на полувысоте линии $Au4f_{7/2}$ -электронов, составляло 0.7 эВ. Спектры были получены в режиме постоянной энергии анализатора с использованием энергии прохождения 20 эВ с шагом 0.05 эВ. Количество сканирований для каждого спектрального пика было различным в зависимости от интенсивности этого пика в обзорном спектре (рис. 1). Погрешность определения энергии связи E_b и ширины линий не превышала ± 0.05 эВ, а ошибка относительной интенсивности пика $\pm 5\%$. Фон, связанный с вторично рассеянными электронами, вычитали по методу Ширли [19]. Деление спектров на отдельные компоненты выполнено с использованием стандартной программы SPRO-3/0 [20].

Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe измеряли на спектрометре MS-1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений. В качестве источника гамма-квантов использовали ^{57}Co в родиевой матрице. Анализ и расшифровку экспериментальных спектров, в том числе с использованием методов реконструкции распределений сверхтонких параметров, осуществляли с помощью программного комплекса SpectrRelax [21]. Значения изомерных химических сдвигов приведены относительно α -Fe при 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе первоначально была исследована область гомогенности твердых растворов $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$ при замещении части Y^{3+} на Ce^{3+} и Fe^{3+} на Ga^{3+} (табл. 1).

Как следует из данных РФА, при соотношении Fe^{3+} и Ga^{3+} , равном 1 : 1, предельное замещение Ce^{3+} на Y^{3+} в гомогенном $Y_{3-x}Ce_xFe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ составило величину 0.5 [15]. При повышении содержания Ce^{3+} в решетке феррограната наряду с основной фазой образуется примесь $(Y_{1.6}Ce_{0.4})O_{3.2}$. В то же время в феррогранате, не содержащем Ga^{3+} , гомогенность нарушается при замещении Ce^{3+} на Y^{3+} , составляющем величину 0.2. Этот

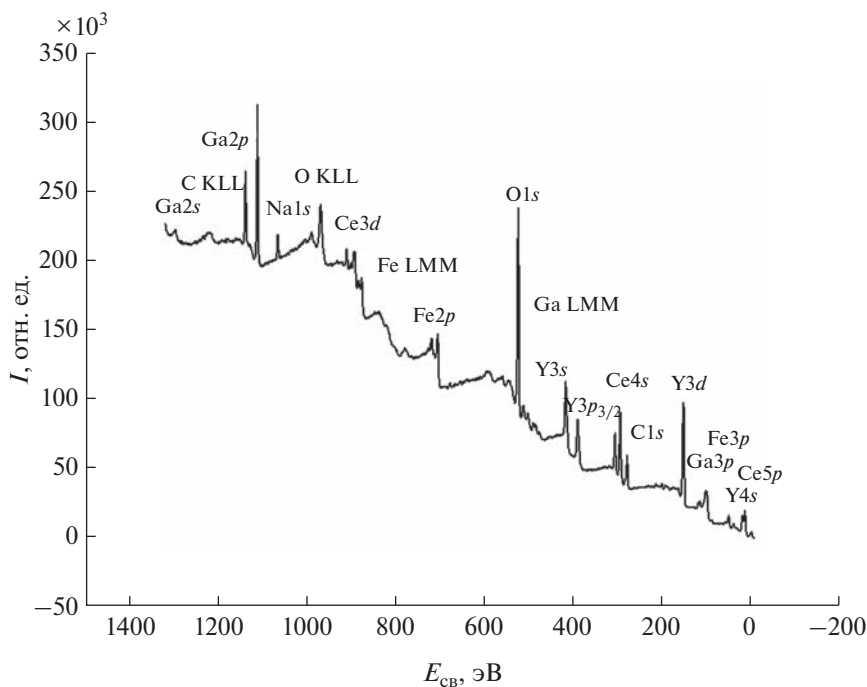


Рис. 1. Обзорный спектр РФЭС электронов образца $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$.

экспериментальный результат противоречит работе [3], в которой сообщается о гомогенности $Ce_{0.25}Y_{2.75}Fe_5O_{12}$.

Образец $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ остался однофазным и после дополнительной термической обработки на воздухе при температуре $750^\circ C$ в течение 5 ч. Для $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученного при кристаллизации в вакууме и затем отожженного при $750^\circ C$ на воздухе, проведена оценка областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений кристаллической решетки с использованием

метода построения Вильямсона—Холла, основанного на соотношении:

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

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

Таблица 1. Области фазовой гомогенности и параметры образцов состава $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$, где $x = 0.0–0.7$; $y = 0.0–5.0$

№	Состав образцов	a , Å	V , Å ³	Фазовая гомогенность	Примесь
1	$Y_{2.8}Ce_{0.2}Fe_5O_{12}$	12.5100	1957.8	—	Y_2O_3 , Fe_2O_3 , CeO_2
2	$Y_{2.8}Ce_{0.2}Ga_5O_{12}$	12.3115	1855.1	+	
3	$Y_3Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	12.3525	1884.8	+	
4	$Y_{2.8}Ce_{0.2}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	12.3592	1887.9	+	
5	$Y_{2.7}Ce_{0.3}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	12.3657	1890.8	+	
6	$Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	12.3645	1890.3	+	
7*	$Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	12.3970	1905.2	+	
8	$Y_{2.4}Ce_{0.6}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	12.3585	1887.6	—	$(Y_{0.6}Ce_{0.4})_2O_{3.4}$
9	$Y_{2.3}Ce_{0.7}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	12.3980	1905.7	—	$(Y_{0.6}Ce_{0.4})_2O_{3.4}$

Примечание. Образцы 1–6 и 8, 9 отожжены в вакууме, а затем на воздухе; образец 7* отожжен только в вакууме.

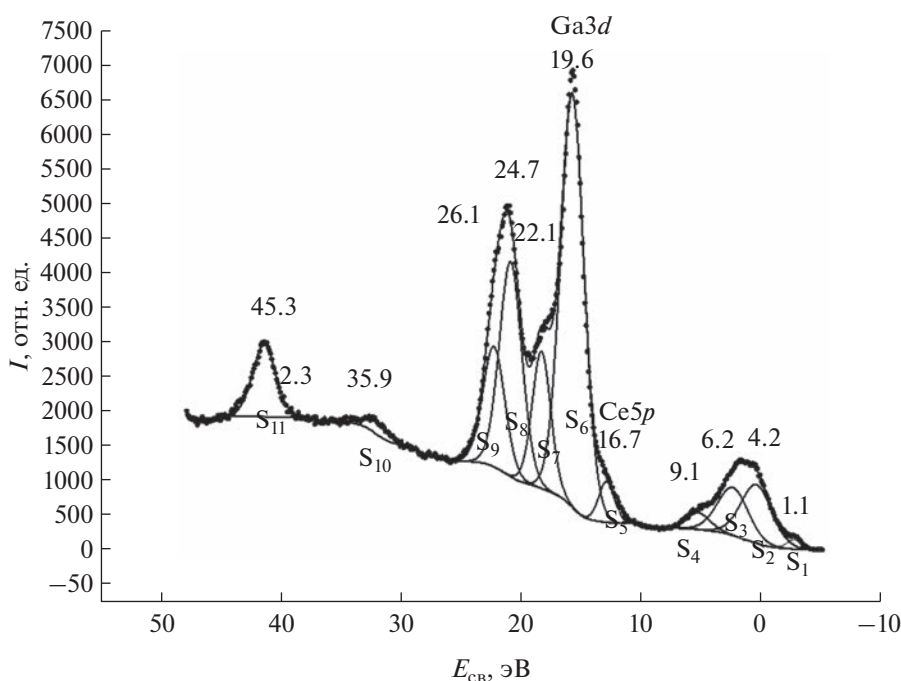


Рис. 2. Спектр РФЭС валентных электронов образца $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ после синтеза и отжига в вакууме [16].

Из анализа зависимостей $\beta_{hkl}\cos\theta = k\lambda/D + 4\epsilon\sin\theta$ следует, что для образца 6 величина D составляет 65.8 нм и $\epsilon \times 10^{-3} = 2.1$, а для образца 7 — 90.5 нм и 0.4 соответственно.

Из данных расчета следует, что при дополнительном отжиге на воздухе в $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ происходит увеличение размеров отдельных кристаллитов и уплотнение кристаллической решетки за счет уменьшения количества микродеформаций.

Обзорный спектр РФЭС электронов образца 6 кроме основных линий элементов содержит линию Cl_{1s} -электронов и Оже-спектры элементов, адсорбированных на поверхности (рис. 1).

В спектрах валентных электронов (рис. 2, 3) в диапазоне энергий связи электронов (E_b) от 0 до ~15 эВ наблюдается структура, связанная с электронами внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО), а в диапазоне E_b от ~15 до ~50 эВ — внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО). В спектре вблизи уровня Ферми наблюдается линия $Ce4f$ -электронов малой интенсивности, не участвующая в химической связи, что свидетельствует о том, что на поверхности кристаллитов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ присутствуют катионы Ce^{3+} (рис. 2). Линии $Ce5s$ - и $Ce5p$ -электронов имеют слабую интенсивность. Однако из-за образования ВВМО спин-орбитальное расщепление дублетов $Ce5p$ -, $Ga3d$ - и $Y4p$ -электронов обнаружить не удалось. В то же время при анализе спектров (рис. 2) установлено, что в

$Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ не содержится примесных ионов и его элементный состав качественно согласуется с заданным. После травления поверхности ионами Ag^+ в спектре при энергии связи 1.1 эВ наблюдается более интенсивная линия, связанная с не участвующими в химической связи $Ce4f$ -электронами ионов Ce^{3+} (рис. 3). При этом отношение интенсивностей линий ВМО/ $Y4s$ уменьшилось с 3.4 до 2.3, что можно качественно объяснить уменьшением количества кислорода на поверхности образца и образованием дополнительных катионов Ce^{3+} . Структура спектров других валентных электронов при травлении ионами Ag^+ существенно не изменилась.

Анализируя данные рис. 2 и 3 можно отметить когерентное совпадение линий галлия обоих образцов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, что может свидетельствовать о том, что равномерное распределение катионов галлия в решетке задается на стадии синтеза твердого раствора, что предопределяет при кристаллизации в структуре граната заданное пропорциональное заполнение тетраэдрических и октаэдрических пор. Безусловно, разбавление подрешетки железа галлием, с одной стороны, приводит к уменьшению магнитных и магнитооптических свойств граната. Однако, с другой стороны, пропорциональное заполнение позиций приводит к увеличению размеров додекаэдрических пор с последующим их частичным заполнением более крупными катионами церия по сравнению с катионами иттрия. Эти два фактора

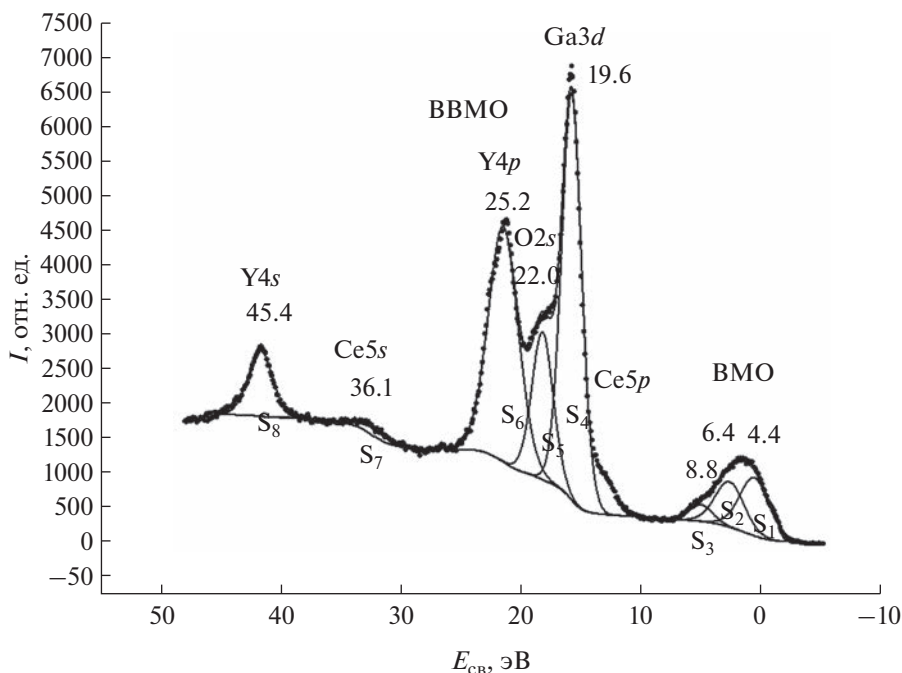


Рис. 3. Спектр РФЭС валентных электронов образца $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ после отжига в вакууме и травления поверхности ионами Ag^+ .

(степень совершенства кристаллической структуры и уровень замещения иттрия магнитооптическими катионами церия) задают стабильность и повышенные значения оптических и магнитооптических свойств феррит-гранатов.

Отметим, что структура спектров валентных электронов позволяет получить важную, но только качественную информацию о составе поверхности образца. Более корректная количественная информация об элементном составе поверхности образцов, в частности, об относительном ионном составе Ce^{3+} и Ce^{4+} может быть получена на основании структуры спектров остовных электронов церия.

Для определения относительного ионного состава (Ce^{3+} и Ce^{4+}) смесей ионов церия в работе использована методика, основанная на анализе параметров структуры спектров $Ce3d$ -электронов [22, 23].

Доли ионов $v_1(Ce^{3+})$ и $v_2(Ce^{4+})$ определены исходя из нижеприведенных формул [23, 24]:

$$v_1(Ce^{3+}) = [1 - a_0(3/2)(I_0/I)] / [1 + (3/2)(I_0/I)], \quad (1)$$

$$v_2(Ce^{4+}) = 1 - v_1(Ce^{3+}), \quad (2)$$

где a_0 — эталонный калибровочный коэффициент, I_0, I — интенсивности сателлита (6) и структуры линий (1–2) соответственно (рис. 4).

Структура спектра РФЭС $Ce3d$ -электронов ионов Ce^{4+} состоит из шести пиков (1–6), соответствующих различным конечным состояниям после фотоэмиссии $Ce3d$ -электронов (рис. 4). Спектр $Ce3d$ -электронов иона Ce^{3+} состоит из четырех пиков [16], расположенных вблизи пиков (1, 4) и (2, 5). Отдельно наблюдаемая одиночная линия I_0 (6) возникает при ~ 916 эВ в спектрах иона Ce^{4+} и смеси ионов (Ce^{3+} и Ce^{4+}) (рис. 4). Линии (1, 4) (рис. 4) представляют собой спин-орбитальный дублет $Ce3d$ с $\Delta E_{sl}(Ce3d) = 18.6$ эВ, а сателлиты (4, 6) сдвинуты примерно на 16.0 эВ в сторону больших энергий связи относительно спин-орбитального дублета (1, 4) основного состояния.

Травление ионами аргона образца ведет к увеличению ионов Ce^{3+} , что связано с удалением ионов кислорода с поверхности (рис. 5а; табл. 2, образцы а, б). Это приводит к появлению дублета при 881.1 и 885.0 эВ, характерного для катионов Ce^{3+} [13].

На рис. 5б приведен спектр $Ce3d$ -электронов, который получен в первые 6 мин (три сканирования) после введения образца в спектрометр для того, чтобы изучить влияние рентгеновского излучения на состав ионов (Ce^{3+} и Ce^{4+}) на поверхности образца (табл. 2, образцы в, и, е). Из табл. 2 следует, что при воздействии на образец рентгеновского излучения происходит увеличение Ce^{4+} относительно Ce^{3+} .

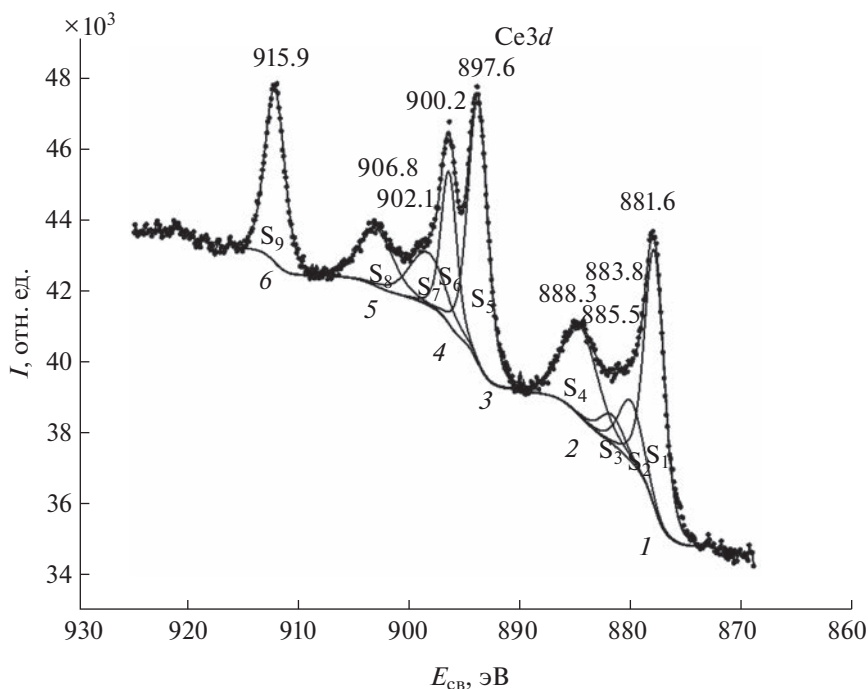


Рис. 4. Спектр РФЭС $Ce3d$ -электронов образца $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ после отжига в вакууме [16].

С увеличением времени нахождения образца в спектрометре содержание ионов Ce^{4+} на поверхности образца относительно Ce^{3+} возрастает (табл. 2, образцы г, д, ж, з).

Анализ спектров образцов, полученных после отжига образца в вакууме и подвергнутых рентгеновскому излучению, свидетельствует о том, что ионы церия находятся не только в разновалентных состояниях, но и в положениях, не связанных с додекаэдрическими позициями в гранате. Из рис. 5б можно заключить, что поверхностный слой $Y_{2.5}Ce_{0.5}(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$ является сильно нарушенным с измененным составом.

Из полученных данных также следует, что в начальный момент после отжига на поверхности образцов образуется смесь ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} . Под влиянием окружающей атмосферы происходит окисление ионов Ce^{3+} до Ce^{4+} . При травлении ионами аргона с поверхности образцов удаляется кислород, что приводит к восстановлению ионов Ce^{4+} до Ce^{3+} . Из данных табл. 2 следует, что отжиг на воздухе приводит к образованию устойчивой фазы с меньшим содержанием катионов Ce^{3+} , чем при отжиге в вакууме. Окружение ионов Ce^{4+} имеет симметрию D_{4h} (решетка CaF_2), а окружение ионов Ce^{3+} менее симметрично. Поэтому в объеме образцов катионов Ce^{3+} может быть боль-

Таблица 2. Ионный состав Ce^{3+} и Ce^{4+} (%) поверхностного слоя образца 7* (табл. 1) после травления Ag^+ и воздействия рентгеновского излучения

№	$Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$	Ce^{3+}	Ce^{4+}
а	Отжиг в вакууме ($750^{\circ}C$) + травление Ag^+	50	50
б	Отжиг в вакууме, затем на воздухе ($750^{\circ}C$) + травление Ag^+	44	56
в	Отжиг в вакууме ($750^{\circ}C$) + рентгеновское излучение 6 мин	48	52
г	Отжиг в вакууме ($750^{\circ}C$) + рентгеновское излучение 12 мин	44	56
д	Отжиг в вакууме ($750^{\circ}C$) + рентгеновское излучение 100 мин	6	94
е	Отжиг в вакууме, затем на воздухе ($750^{\circ}C$) + рентгеновское излучение 6 мин	31	69
ж	Отжиг в вакууме затем на воздухе ($750^{\circ}C$) + рентгеновское излучение 12 мин	30	70
з	Отжиг в вакууме, затем на воздухе ($750^{\circ}C$) + рентгеновское излучение 100 мин	5	95

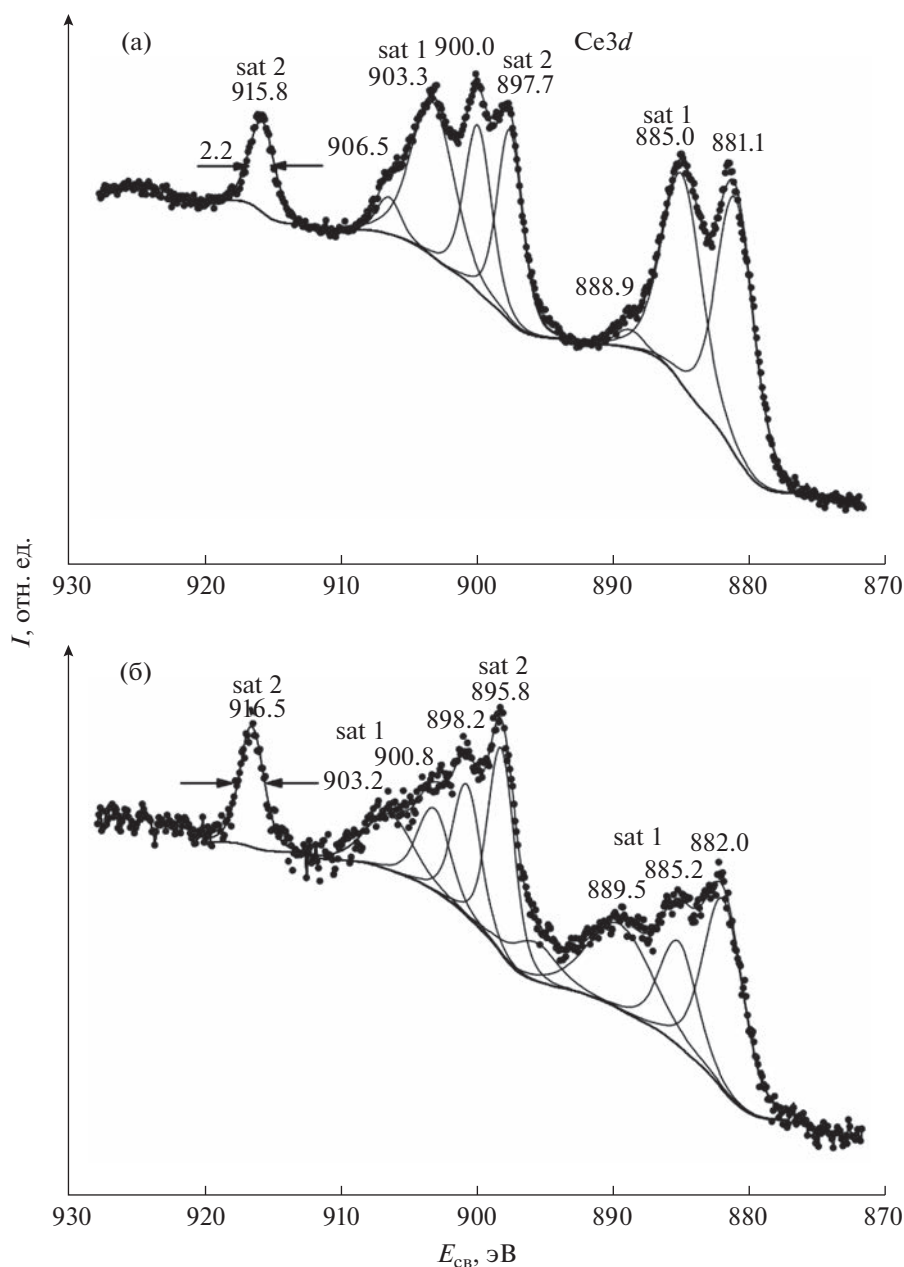


Рис. 5. Спектр РФЭС $Ce3d$ -электронов образца $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ после отжига в вакууме: после травления поверхности ионами Ag^+ (а); после воздействия рентгеновским излучением в течение 6 мин (б).

ше, чем на поверхности. При использовании таких твердых растворов, содержащих Ce^{3+} , поверхность образцов следует защищать от контакта с кислородом.

Как следует из рис. 6, мессбауэровские спектры ^{57}Fe образцов феррогранатов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученных после отжига в вакууме при $750^\circ C$ (а) и после отжига в вакууме, а затем в атмосфере воздуха при $750^\circ C$ (б), практически не отличаются друг от друга и представляют собой сложную суперпозицию двух асимметричных уширенных

квадрупольных дублетов. Их структура аналогична спектрам незамещенных гранатов [24, 25], в которых заметное различие параметров выделенных дублетов является следствием неэквивалентного кислородного окружения (тетраэдрического/октаэдрического) катионов железа в кристаллической решетке. В то же время замещение части катионов железа катионами галлия, а катионов иттрия – катионами церия приводит к существенному уширению резонансных линий. Поэтому предложенная нами математическая обработка включала реконструкцию распределений

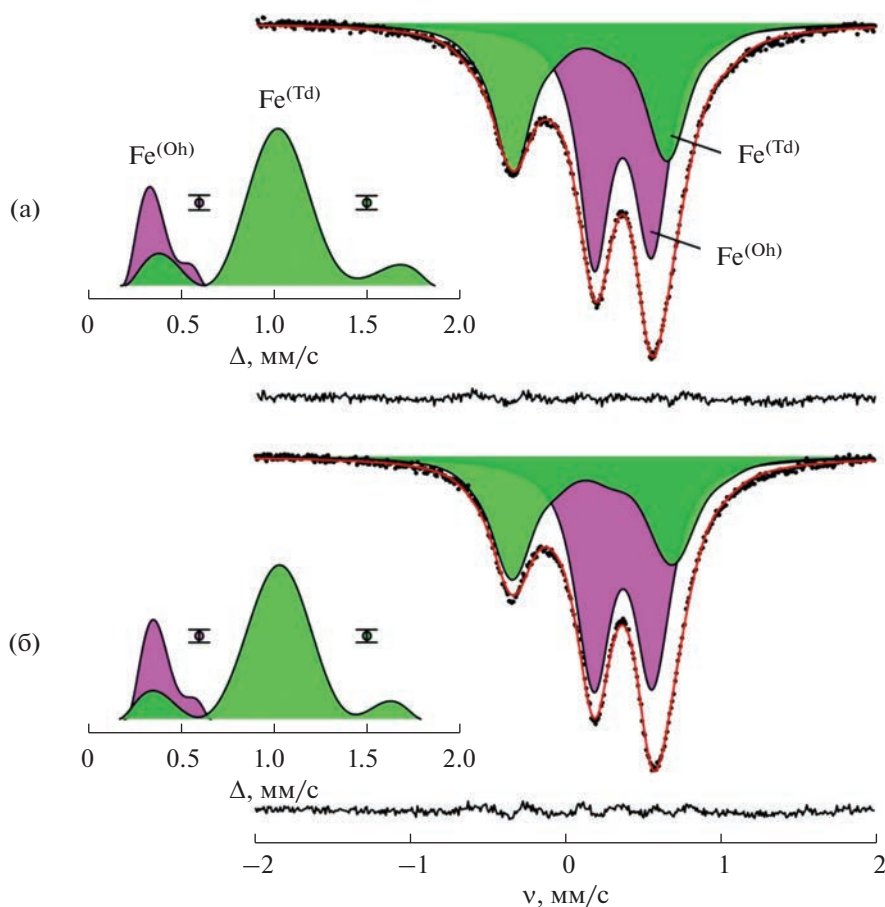


Рис. 6. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe образцов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$, полученных после синтеза и отжига: в вакууме (а); в вакууме, а затем в атмосфере воздуха (б). На вставках слева изображены соответствующие распределения $\rho\Delta$ квадрупольных расщеплений Δ .

квадрупольных дублетов с учетом линейных корреляций изомерных сдвигов δ и квадрупольных расщеплений Δ (рис. 6, вставки). Полученные значения сверхтонких параметров спектров (табл. 3) показывают, что катионы железа в обоих гранатах стабилизированы только в

формальной степени окисления “3+”. Такой экспериментальный факт косвенно свидетельствует, что в структуре $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ в результате замещения части атомов иттрия на церий не происходит окисления церия. Необходи-

мо отметить, что полученное соотношение катионов железа в тетраэдрических ($Fe^{(Td)}$) и октаэдрических ($Fe^{(Oh)}$) позициях отклоняется от навязанного структурой соотношения 3 : 2 соответственно (табл. 3), что указывает на предпочтение атомов галлия к тетраэдрическому кислородному окружению в структуре этих гранатов.

Таким образом, в работе методами РФА, РФ-ЭС и мессбауэровской спектроскопии исследованы ионный и фазовый составы образцов порошкообразного феррограната $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$,

Таблица 3. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах феррогранатов $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ при $T = 298$ К ($\langle\delta\rangle$ и $\langle\Delta\rangle$ – средние значения изомерного химического сдвига и квадрупольного расщепления в распределениях $\rho\Delta$)

Условия получения	Парциальный спектр	$\langle\delta\rangle$, мм/с	$\langle\Delta\rangle$, мм/с	I , %
Вакуум	$Fe^{(Td)}$	0.18(1)	1.02(1)	42(2)
	$Fe^{(Oh)}$	0.37(1)	0.37(1)	58(2)
Вакуум + воздух	$Fe^{(Td)}$	0.17(1)	1.00(1)	41(2)
	$Fe^{(Oh)}$	0.38(1)	0.39(1)	59(2)

полученного методом сжигания геля с последующим отжигом в вакууме и в атмосфере воздуха при 750°C. Установлено, что катионы железа и церия в структуре гомогенного феррограната стабилизированы в формальной степени окисления “3+”. В то же время на поверхности частиц $Y_{2.5}Ce_{0.5}Fe_{2.5}Ga_{2.5}O_{12}$ наряду с Ce^{3+} содержатся ионы Ce^{4+} .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-43-10004. Исследования проводили с помощью оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garskaite E., Gibson K., Leleckaite A. et al. // Chem. Phys. 2006. V. 323. P. 204.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.08.055>
2. Park M.B., Cho N.H. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 231. P. 253.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00068-3)
3. Onbasli M.C., Goto T., Sun X. et al. // Opt. Express. 2014. V. 22. P. 25183.
<https://doi.org/10.1364/OE.22.025183>
4. Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я. Прикладная магнитооптика. М.: Энергоатомиздат, 1990. 320 с.
5. Shen T., Dai H., Song M. // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 30. P. 937.
<https://doi.org/10.1007/s10948-016-3880-9>
6. Huang M., Zhang S. // Appl. Phys. A. 2022. V. 74. P. 177.
<https://doi.org/10.1007/s003390100883>
7. Ibrahim N.B., Edwards C., Palmer S.B. // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 220. P. 183.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00331-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00331-0)
8. Dastjerdi O.D., Shokrollahi H., Yang H. // Ceramics Int. 2020. V. 46 (315). P. 2709.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.261>
9. Xu H., Yang H. // J. Mater Sci: Mater Electron. 2008. V. 19. P. 589.
<https://doi.org/10.1007/s10854-007-9394-2>
10. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
11. Gilio M.A., Geller S. // Phys. Rev. 1958. V. 110. Issue 1. P. 73.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.73>
12. Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 397. P. 86.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.084>
13. Smirnova M.N., Nikiforova G.E., Goeva L.V. // Ceramics Int. 2018. V. 45 (4). P. 4509.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.133>
14. Smirnova M.N., Glazkova I.S., Nikiforova G.E. et al. // Nanosystems: Phys. Chem. Mathem. 2021. V. 12. P. 210.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-2-210-217>
15. Teterin Yu.A., Smirnova M.N., Maslakov K.I. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2022. V. 503. Part 2. P. 45.
<https://doi.org/10.1134/S0012501622040029>
16. Смирнова М.Н., Тоева Л.В., Симоненко Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 1354.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616100193>
17. Смирнова М.Н., Копьева М.А., Береснев Э.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. С. 411.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618040198>
18. Shirley D. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
19. Панов А.Д. Пакет программ обработки спектров SPRO и язык программирования. М.: Ин-т атом. энергии, 1997. 31 с.
20. Matsnev M.E., Rusakov V.S. // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1489. P. 178.
21. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Popel A.J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 448. P. 154.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.077>
22. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 16167.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421060212>
23. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 717. № 5. P. 347.
<https://doi.org/10.1070/RC2002v071n05ABEH00071>
24. Sawatzky G.A., van der Woude F., Morrish A.H. // Phys. Rev. 1969. V. 183. P. 383.
25. Belogurov V.N., Bilinkin V. // Phys. Status Solid. (A). 1981. V. 63. P. 45.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.65.03+54.057+544.174+661.143

ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТОВ $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$: Sm И $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$: Sm

© 2023 г. Н. И. Стеблевская^а, *, М. В. Белобелецкая^а

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

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

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 21.03.2023 г.

Ортобораты $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и метабораты $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) получены в оптимальных условиях экстракционно-пиролитическим методом при меньших по сравнению с известными способами температуре и времени. При увеличении концентрации иона Sm^{3+} объем элементарной ячейки в $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ (структурный тип арагонита) и $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ (моноклинная модификация α -типа) уменьшается. Наибольшие изменения в спектрах возбуждения люминесценции соединений в зависимости от концентрации Sm^{3+} наблюдаются в области 360–450 нм, где проявляются полосы переходов как иона Eu^{3+} , так и иона Sm^{3+} . При возбуждении люминесценции в полосе максимального поглощения иона Sm^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм) интенсивность люминесценции совместно допированных $\text{La}_{0.925}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_{0.025}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{La}_{0.925}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_{0.025}\text{BO}_3$ возрастает, что можно объяснить возможностью эффективной передачи поглощенной энергии ионом Sm^{3+} иону Eu^{3+} .

Ключевые слова: экстракционно-пиролитический метод, бораты лантана, допирование самарием и европием, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X22602280, EDN: RIDIYM

ВВЕДЕНИЕ

Оптически активные материалы на основе боратов лантана(III), обладающие высокой термической стабильностью и прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне и легированные другими редкоземельными элементами, являются высокоэффективными люминофорами [1–9]. Их используют в качестве источников в осветительных системах с низким энергопотреблением, в плоских дисплеях, солнечных элементах, оптоволоконных датчиках температуры и флуоресцентных лампах. Ионами-активаторами в указанных люминофорах являются ионы Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} и Ce^{3+} , обладающие интенсивной люминесценцией в видимой и ближней инфракрасных областях при возбуждении ультрафиолетовым светом [1–3, 5–8]. Введение в состав люминофора в процессе синтеза ионов-сенситизаторов, например ионов Sm^{3+} , Ce^{3+} , Bi^{3+} , передающих часть поглощенной энергии при возбуждении УФ-светом ионам-активаторам, приводит как к увеличению интенсивности люминесценции иона-активатора, так и к расширению спектра излучения [2, 6, 7, 9–15].

Для получения эффективных люминофоров на основе орто- или метаборатов лантана, легиро-

ванных другими ионами, предложены различные методы: твердофазный [1–3, 5–7], золь-гель, гидротермальный [4, 8, 9], осаждения и соосаждения из растворов [16], термической диссоциации или пиролиза солей органических кислот или комплексных соединений металлов с органическими лигандами [10, 16, 17]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Так, для твердофазного синтеза характерны высокие температуры и длительность прокаливания исходных прекурсоров, а также гранулометрическая неоднородность продуктов. Указанные неудобства частично исключаются при использовании альтернативных методов синтеза: гидротермального или золь-гель метода. Кроме того, следует отметить влияние на функциональные свойства оксидных материалов, в том числе и люминофоров, ряда факторов: морфологии, структуры и микроструктуры, соотношения концентрации легирующих ионов и т.д., которые, в свою очередь, во многом определяются используемым методом синтеза. Зачастую получить функциональный материал с улучшенными свойствами, в том числе и наиболее экономично, возможно только определенным методом. Так, например, установ-

лено [18], что интенсивность люминесценции люминофоров на основе ортоборатов РЗЭ, полученных гидротермальным синтезом, значительно выше, чем соединений такого же состава, полученных твердофазным методом.

В настоящей работе представлены результаты изучения применения экстракционно-пиролитического (ЭП) метода для синтеза мета- и ортоборатов лантана, активированных ионами европия(III) и дополнительно ионами самария(III), и исследования состава и спектрально-люминесцентных характеристик полученных люминофоров. Ранее ЭП-метод использовали для синтеза однородных высокотемпературных сверхпроводников, магнитных материалов с ультрадисперсной структурой, сегнетоэлектриков, твердых электролитов, некоторых люминофоров, в том числе нанодисперсных [19, 20]. В частности, в [20] ЭП-методом успешно получены люминофоры на основе оксидов, окисульфидов, фосфатов, ниобатов, танталатов и боратов европия и тербия, в том числе допированные другими ионами. ЭП-метод получения подобных материалов в некоторых случаях предпочтительнее других за счет снижения температуры и (или) времени процесса синтеза. При этом с большой точностью вводятся легирующие добавки в широком диапазоне соотношений элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза боратов лантана LaBO_3 и $\text{La}(\text{BO}_2)_3$, совместно допированных ионами Eu^{3+} и Sm^{3+} , предварительно получали насыщенные экстракты лантана, европия и самария. Экстракцию РЗЭ проводили из водных нитратных растворов, содержащих 0.012 моль/л La^{3+} , 6.6×10^{-3} моль/л Eu^{3+} или Sm^{3+} , смешанными растворами 1.95 моль/л ацетилацетона и 0.0167 моль/л 1.10-фенантролина в бензоле. Значение pH водной фазы (7.0–7.5), необходимое для получения насыщенных металлами органических фаз, создавали добавлением водного раствора аммиака и контролировали при помощи pH-метра Radelkis OP-211/1. Насыщенный по бору экстракт получали экстракцией 0.45 моль/л раствором три-*n*-октиламина в бензоле из водной фазы, содержащей 0.5 моль/л борной и 0.7 моль/л винной кислот. Органическую и водную фазы (1 : 1) интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин на механическом встряхивателе SK-30 (Южная Корея). Количественный состав водных и органических фаз контролировали атомно-абсорбционным или рентгенофлуоресцентным анализом. Мольные соотношения La : В в смешиваемых экстрактах при получении соединений LaBO_3 составляли 1 : 1.2, а для $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ – 1 : 4. Для получения допированных боратов лантана в

такой экстракт вводили определенные количества экстрактов, содержащих европий и самарий в требуемых соотношениях. Гомогенные смешанные экстракты нагревали на воздухе при 60–80°C до образования паст, которые подвергали пиролизу при различных температурах в муфельной печи в течение 2 ч.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на дифрактометре D8 Advance BrukerAXS в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции люминофоров регистрировали в одинаковых условиях при 300 К 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

Допирование ионами Sm^{3+} осуществляли, используя ортоборат состава $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ и метаборат состава $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$, которые обладают наиболее интенсивной люминесценцией с максимумом в области ~615 нм [21]. Синтез ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$, а также метаборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) проводили экстракционно-пиролитическим методом при более низких температурах и меньшем времени по сравнению с другими известными способами.

Ранее ЭП-методом нами были получены ортобораты LaBO_3 и метабораты лантана $\alpha\text{-La}(\text{BO}_2)_3$, в том числе допированные ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} , Bi^{3+} [21, 22]. В процессе синтеза ортобората лантана LaBO_3 или ортобората лантана, допированного указанными ионами, при повышении температуры пиролиза прекурсоров от 550 до 900°C происходит образование двух фаз: ромбической фазы структурного типа арагонита и высокотемпературной моноклинной фазы. При достижении температуры 650–750°C образуется индивидуальная ромбическая фаза структурного типа арагонита (пр. гр. *Pnam* (62), $a = 5.872$, $b = 8.257$, $c = 5.107$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 4$) [8], т.е., температура перехода в индивидуальную фазу структурного типа арагонита при использовании ЭП-метода [21, 22] ниже, чем в твердофазном синтезе (800–1000°C) [1, 5, 6] или золь-гель методе (900°C) [8]. Моноклинная модификация допированных метаборатов $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$: Tb^{3+} , Bi^{3+} (пр. гр. *I2/a* (15), $a = 7.956$, $b = 8.161$, $c = 6.499$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.63^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 4$) в ЭП-методе образуется также при более низкой температуре (800°C) [21, 22], чем в известных методах синтеза.

Рентгенофазовый анализ показал, что структурный тип арагонита при добавлении ионов Sm^{3+} в состав $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ в пределах исследуемых концентраций Sm^{3+} ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$) также сохраняется. На рис. 1 (кривые 1, 2) для примера приведены дифрактограммы $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.925}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_{0.025}\text{BO}_3$. При этом, как было показано ранее для LaBO_3 и $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ [21], для совместно допированных ЭП-методом ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ наблюдается последовательность смены фаз при тех же температурах: при 550°C образуются две фазы: ромбическая фаза структурного типа арагонита и высокотемпературная моноклинная фаза, а при $650\text{--}750^\circ\text{C}$ происходит полный переход в фазу арагонита. Ортобораты редкоземельных элементов чаще всего могут кристаллизоваться в структурах типа фатерита (ватерита), кальцита или арагонита, а иногда псевдоволластонита. В частности, EuBO_3 кристаллизуется в структурном типе кальцита, а SmBO_3 — в структурном типе фатерита [1–3, 5, 8], в котором реализуется координация ионов Ln^{3+} восемью ионами кислорода. Ион La^{3+} координирован девятью ионами кислорода в структурном типе арагонита LaBO_3 [1, 5, 8], который сохраняется и для $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$, как показано в [21], и для $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$: дифрактограммы образцов допированных соединений идентичны и не содержат никаких примесных пиков (рис. 1). Следовательно, можно говорить о замещении иона La^{3+} в элементарной ячейке ионами Sm^{3+} . В пределах используемых концентраций допирующих ионов в LaBO_3 имеет место заместительное легирование с сохранением структурного типа арагонита. Однако известно [2, 18, 23, 24], что при концентрациях ионов-активаторов более 15% в структурном типе арагонита возможно помимо заместительного и интерстициального легирования: на рентгенограммах образцов появляются характерные для структурных типов кальцита или ватерита дифракционные линии.

При введении в метаборат $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ ионов Sm^{3+} в таких же концентрациях, как и для ортобората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$, кристаллическая структура моноклинной модификации α -типа (рис. 1, кривые 3, 4) также сохраняется. Образование моноклинной модификации α -типа в допированных ионом-сенситизатором метаборатах начинается в ЭП-методе при температуре 700°C , а заканчивается при 800°C , как и для допированного ионом-активатором Eu^{3+} и ионами-сенситизаторами Tb^{3+} или Bi^{3+} метабората α - $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ [21, 22].

Как было показано ранее в [21, 22], в допированных ионами Eu^{3+} или совместно ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} или Bi^{3+} ортоборате LaBO_3 и метаборате

$\text{La}(\text{BO}_2)_3$ параметры элементарной ячейки при сохранении структуры уменьшаются. Это обусловлено тем, что допирующие ионы имеют меньшие по сравнению с ионом La^{3+} значения ионных радиусов ($\text{La}^{3+} - 1.14 \text{ \AA}$; $\text{Eu}^{3+} - 1.066 \text{ \AA}$; $\text{Tb}^{3+} - 1.04 \text{ \AA}$; $\text{Bi}^{3+} - 1.03 \text{ \AA}$) [8, 16]. Как видно из табл. 1, при замещении иона La^{3+} в ортоборате LaBO_3 или метаборате $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ ионами Eu^{3+} объемы элементарной ячейки уменьшаются более значительно, чем при добавлении в состав ортобората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ или метабората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ иона Sm^{3+} с близким к иону Eu^{3+} ионным радиусом ($\text{Sm}^{3+} - 1.079 \text{ \AA}$ [5]). При дальнейшем увеличении концентрации Sm^{3+} в пределах исследуемых концентраций происходит очень медленное, особенно в структуре ортобората, изменение параметров решетки.

При заместительном легировании боратов $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ ионами Sm^{3+} изменений в ИК-спектрах соединений не происходит (табл. 2). В ИК-спектрах допированных образцов ортоборатов $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ наблюдается интенсивное поглощение в области $500\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, характерное для структурного типа арагонита [21–23, 25], а именно для колебаний планарных тригональных $[\text{BO}_3]^{3-}$ -групп. Интенсивные полосы в области $1250\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ связаны с асимметричными $\nu_3(\text{B-O})$ и деформационными $\delta(\text{B-O})$ колебаниями в $[\text{BO}_3]^{3-}$ -группах, слабые полосы поглощения при ~ 592 и 613 см^{-1} — с внутрислосковыми (ν_4), а интенсивная полоса при $\sim 719 \text{ см}^{-1}$ — с внеплоскостными (ν_2) колебаниями групп B-O . Поглощение в области $\sim 941 \text{ см}^{-1}$ (ν_1) обусловлено симметричными колебаниями B-O в $[\text{BO}_3]^{3-}$ -группах.

Кристаллическая структура моноклинной фазы метаборатов $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ содержит тетраэдрические группы $[\text{BO}_4]^{5-}$ и тригональные группы $[\text{BO}_3]^{3-}$, полосы поглощения колебаний которых проявляются в ИК-спектрах образцов (табл. 2) [3, 25]. Полосы поглощения в области $1400\text{--}1150$ (ν_3), ~ 806 (ν_2) и $\sim 580 \text{ см}^{-1}$ (ν_1) обусловлены колебаниями B-O тригональных $[\text{BO}_3]^{3-}$ -групп. Симметричные колебания $\nu_1(\text{B-O})$ тригональных $[\text{BO}_3]^{3-}$ -групп и $\nu_2(\text{B-O})$ тетраэдрических $[\text{BO}_4]^{5-}$ -групп проявляются в виде двух интенсивных полос поглощения при ~ 964 и 895 см^{-1} . Полосы симметричных колебаний $\nu_1(\text{B-O})$ тетраэдрических $[\text{BO}_4]^{5-}$ -групп наблюдаются в области $1085\text{--}1045 \text{ см}^{-1}$. Асимметричные колебания ν_3 и ν_4 тетраэдрических $[\text{BO}_4]^{5-}$ -групп проявляются в виде полос при $675\text{--}610$ и $580\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

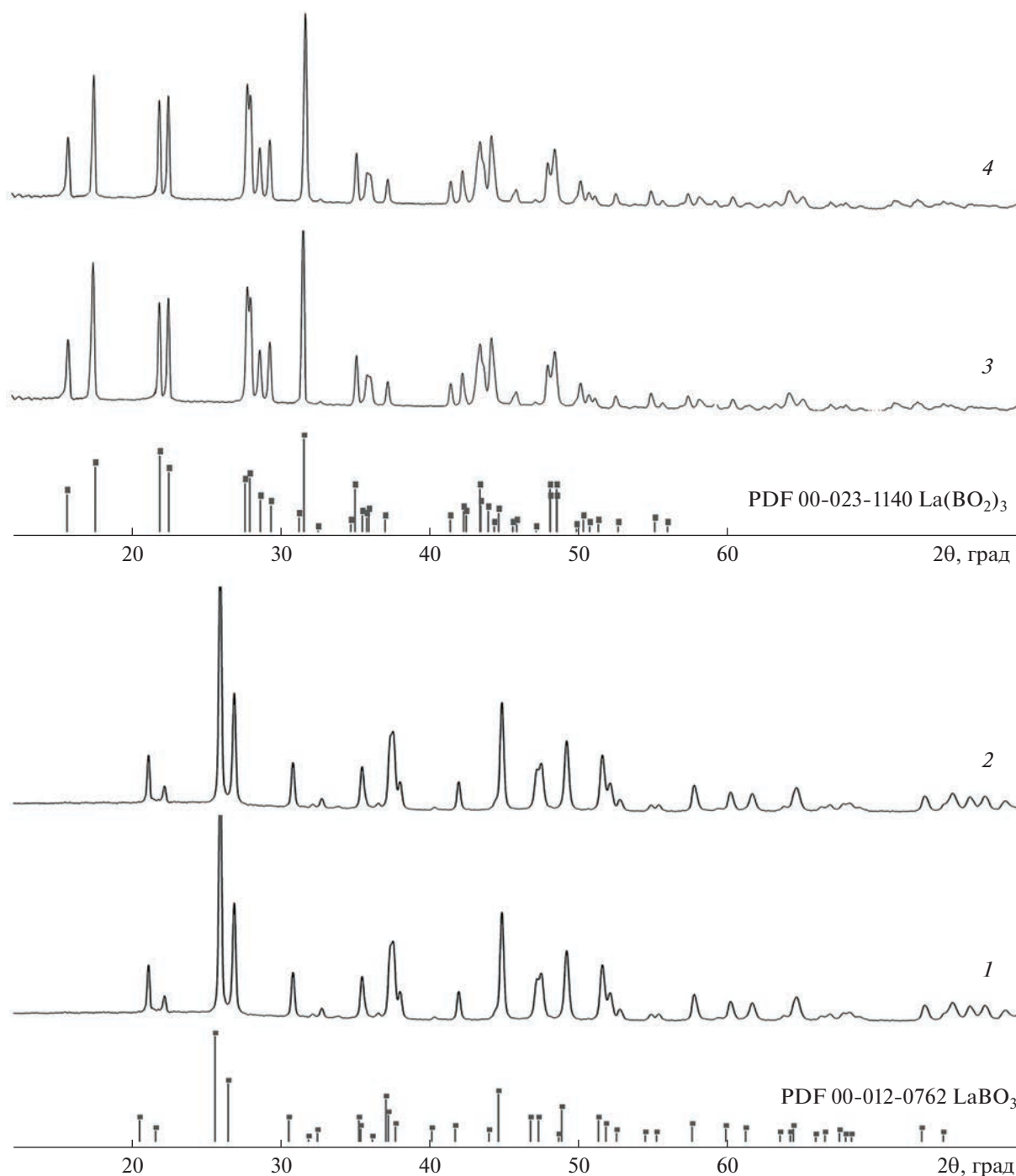


Рис. 1. Дифрактограммы: 1 – $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$, 2 – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$, 3 – $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$, 4 – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$.

Спектры возбуждения люминесценции иона Eu^{3+} в ортоборатах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ и метаборатах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$, полученных ЭП-методом, как было показано в [21], при длине волны возбуждения в максимуме люминесценции иона Eu^{3+} $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм идентичны в области 230–320 нм. Допированные ионом Sm^{3+} образцы ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и метабора-

тов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$, синтезированные при одинаковой температуре отжига прекурсоров, имеют схожие спектры возбуждения люминесценции в области 230–320 нм (рис. 2а). При возбуждении в максимуме люминесценции иона Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 615$ нм) в спектрах возбуждения люминесценции $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки образцов ортоборатов и метаборатов лантана

Фазовый состав	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α, град	β, град	γ, град	<i>wR_p</i> , %	<i>V</i> , Å ³
LaBO ₃	5.872(2)	8.257(2)	5.107(1)	90	90	90	3.54	247.61
LaBO ₃ : Eu 5%	5.858(2)	8.229(2)	5.100(1)	90	90	90	3.98	245.85
LaBO ₃ : Eu 5% + 2.5% Sm	5.854(2)	8.215(2)	5.094(1)	90	90	90	5.71	244.98
LaBO ₃ : Eu 5% + 5% Sm	5.846(2)	8.206(2)	5.089(1)	90	90	90	4.12	244.16
LaBO ₃ : Eu 5% + 7.5% Sm	5.842(3)	8.197(3)	5.090(2)	90	90	90	7.84	243.77
LaBO ₃ : Eu 5% + 10% Sm	5.841(4)	8.197(6)	5.089(3)	90	90	90	6.52	243.66
La(BO ₂) ₃	7.956(3)	8.161(3)	6.499(2)	90	93.630(3)	90	8.36	421.13
La(BO ₂) ₃ : Eu 5%	7.942(3)	8.153(3)	6.480(2)	90	93.506(3)	90	4.35	418.87
La(BO ₂) ₃ : Eu 5% + 2.5% Sm	7.934(3)	8.144(3)	6.468(2)	90	93.555(3)	90	5.36	417.15
La(BO ₂) ₃ : Eu 5% + 5% Sm	7.924(2)	8.131(2)	6.454(2)	90	93.553(2)	90	2.23	415.06
La(BO ₂) ₃ : Eu 5% + 7.5% Sm	7.925(2)	8.133(2)	6.450(2)	90	93.549(2)	90	3.21	414.92
La(BO ₂) ₃ : Eu 5% + 10% Sm	7.918(2)	8.128(2)	6.443(1)	90	93.527(2)	90	2.84	413.83

Таблица 2. Важнейшие колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах допированных ортоборатов и метаборатов лантана

LaBO ₃ La _{0.95} Eu _{0.05} BO ₃ La _{0.95} Eu _{0.05} BO ₃ : Sm	La(BO ₂) ₃ La _{0.95} Eu _{0.05} (BO ₂) ₃ La _{0.95} Eu _{0.05} (BO ₂) ₃ : Sm	Отнесение
1462	1458	$\nu_{3as}(\text{B—O}) + \delta(\text{B—O}) \text{BO}_3^-$
1377	1375	
1296	1209	
1271	1171	
	1082	$\nu_{1s}(\text{B—O}) \text{BO}_4^-$
	1047	
941	964	$\nu_{1s}(\text{B—O}) \text{BO}_3^-$
	894	
719	806	$\nu_2(\text{B—O}) \text{BO}_3^-$
	673	$\nu_{3as}(\text{B—O}) \text{BO}_4^-$
613	619	
592		$+ \nu_4(\text{B—O}) \text{BO}_3^-$
	581	
	528	$+ \nu_{1s}(\text{B—O}) \text{BO}_3^-$
462	494	
		$+ \nu_4(\text{B—O}) \text{BO}_4^-$

присутствуют полосы в диапазоне 230–450 нм (рис. 2а). Регистрируемая в спектре возбуждения образцов ортоборатов интенсивная широкая полоса с максимумом при 260 нм характерна для иона Eu³⁺ и является полосой переноса заряда O²⁻—Eu³⁺ (переход с заполненной 2*p*-обо-

лочкой O²⁻ на частично заполненную 4*f*-оболочку Eu³⁺) [21, 22, 26].

Узкие полосы слабой интенсивности, наблюдаемые в спектрах возбуждения люминесценции образцов La_{0.95-x}Eu_{0.05}Sm_xBO₃ и La_{0.95-x}Eu_{0.05}Sm_x(BO₂)₃ в

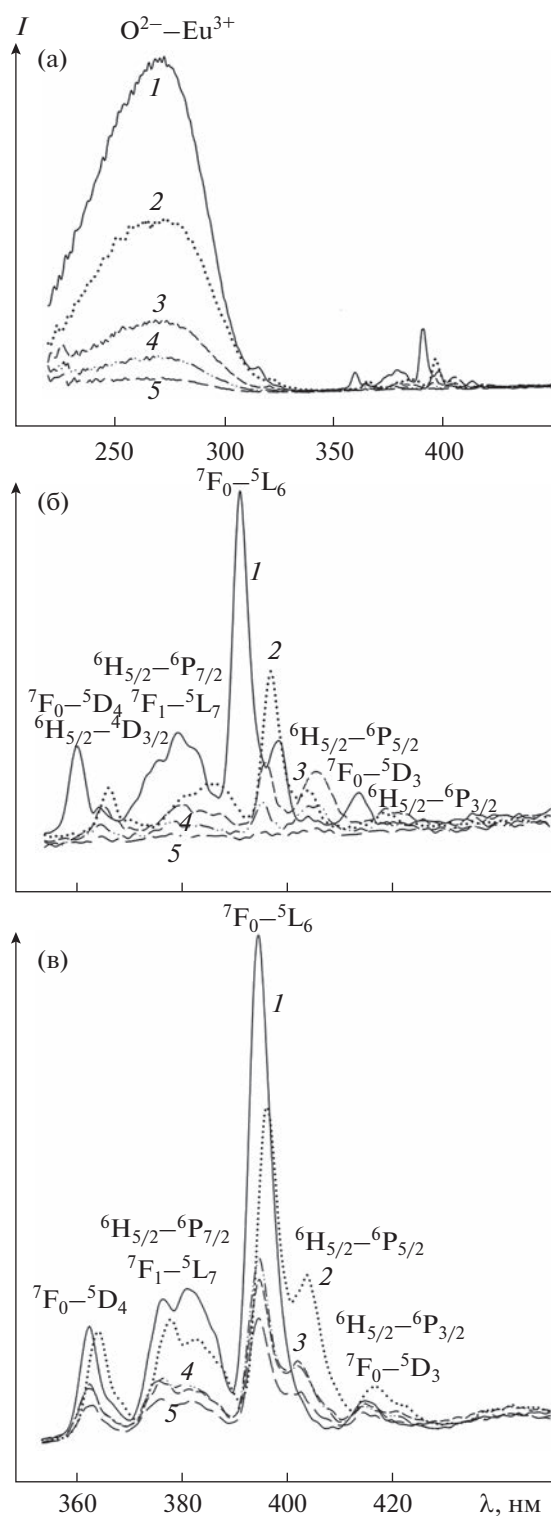


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции: а — $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ ($x = 0$ (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.075 (4), 0.100 (5)); б — $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$, в — $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$; б и в — увеличенные спектры в области 350–450 нм; $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм; 300 К.

области 310–420 нм, соответствуют переходам f -электронов с основного состояния иона Eu^{3+} на возбужденные уровни $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{G}_{4,5}$ (рис. 2а) [4, 5, 23, 26]. Кроме того, в области 360–420 нм спектра возбуждения люминесценции образцов соединений, дополнительно допированных ионом Sm^{3+} , при $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм проявляются полосы возбуждения, характерные для иона Sm^{3+} и связанные с переходами из основного состояния $^6\text{H}_{5/2}$ на уровни $^4\text{D}_{3/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^6\text{P}_{3/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$, $\text{K}_{11/2}$, $^6\text{I}_{13/2}$, $^6\text{I}_{11/2}$ [5, 10]. Широкая полоса средней интенсивности в этой области спектра возбуждения люминесценции с максимумом при 405 нм для $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и максимумом при 404 нм для $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ при $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм соответствует переходу $^6\text{H}_{5/2}-^6\text{P}_{5/2}$. Полоса именно этого перехода является, как правило, самой интенсивной в спектрах возбуждения люминесценции иона Sm^{3+} в неорганических люминофорах. Причем очевидно, что характер и распределение полос по их положению в спектре возбуждения люминесценции определяются составом соединений, а интенсивность, в частности этой полосы, зависит от длины волны возбуждающего света. Так, например, в спектре возбуждения люминесценции неорганического свинцово-фосфатного люминофора, легированного совместно ионами Sm^{3+} и Tb^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 596$ нм) указанная полоса регистрируется при 402 нм [10]. В зависимости от концентрации Sm^{3+} в составе соединений наибольшие изменения наблюдаются именно в области 360–450 нм, где проявляются полосы переходов как иона Eu^{3+} , так и иона Sm^{3+} (рис. 2б, 2в). При этом при введении в состав $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ или $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ не только меняется интенсивность полос в спектрах возбуждения люминесценции, но и происходит некоторый сдвиг максимумов полос возбуждения в длинноволновую область (рис. 2б, 2в), что коррелирует с уменьшением параметров элементарной ячейки (табл. 2).

Спектры люминесценции совместно допированных ионами Eu^{3+} и Sm^{3+} ортобората и метабората лантана регистрировали как при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм (максимальная полоса в спектре возбуждения люминесценции Eu^{3+}), так и при $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм (максимальная полоса в спектре возбуждения люминесценции Sm^{3+}) (рис. 3). Необходимо отметить, что четыре типичные широкие полосы в спектрах люминесценции иона Sm^{3+} в неорганических соединениях (~565, ~606, ~653 и ~709 нм) охватывают ту же область длин волн от 580 до 720 нм, что и полосы люминесценции иона Eu^{3+} [5, 26]. Следует ожидать, что в спектрах люминесценции $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ при разных длинах волн

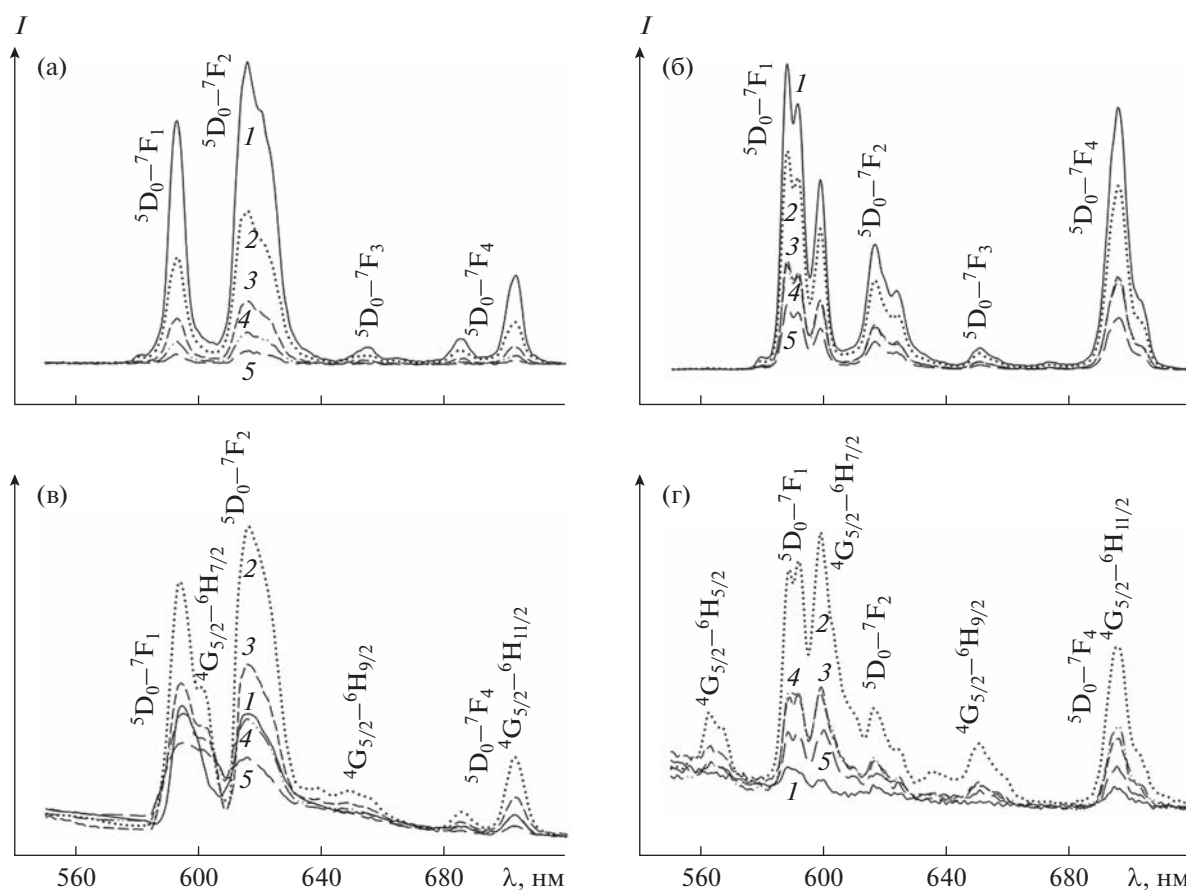


Рис. 3. Спектры люминесценции: а – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм, б – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм, в – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм; г – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм, при $x = 0$ (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.075 (4), 0.100 (5).

возбуждения могут регистрироваться серии полос, относящихся к переходам между мультиплетами $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) иона Eu^{3+} и переходам $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{j/2}$ ($j = 5, 7, 9, 11$) иона Sm^{3+} [2, 4, 5, 10, 24, 26].

При длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм, равной длине волны максимума полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ в спектрах возбуждения люминесценции образцов ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и метаборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ (рис. 3а), характер спектров люминесценции – положение полос переходов и распределение интенсивностей по полосам при добавлении иона Sm^{3+} или изменении его концентрации – не меняется и идентичен спектрам люминесценции ортобората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ (рис. 3а, кривая 1) или метабората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ соответственно (рис. 3б, кривая 1). Следовательно, проявляющиеся в спектре люминесценции полосы обусловлены переходами $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ иона Eu^{3+} , а симметрия ближайшего окружения иона Eu^{3+} в кристаллической структуре в рядах указанных соединений сохраняется [26].

Такая же закономерность была отмечена для допированных ионами Eu^{3+} , а также совместно допированных ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} и Bi^{3+} ортобората и метабората лантана при изменении концентрации допирующих ионов [21, 22]. Как отмечалось ранее для ортобората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ и метабората $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ [21], спектры люминесценции $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ (рис. 3а) значительно отличаются от спектров $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ (рис. 3б), что естественно для различающихся кристаллических структур [26]. В спектрах люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ наиболее интенсивными являются полосы электродипольного $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda \sim 616$ нм) и магнитодипольного $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ($\lambda \sim 593$ нм) переходов. Наиболее интенсивные полосы в спектрах люминесценции $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ связаны с магнитодипольным переходом $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (588–592 нм), а также с переходом иона Eu^{3+} с уровня $^5\text{D}_0$ на уровень $^7\text{F}_4$. Известно [26], что при возрастании степени искажения локального окружения ионов Eu^{3+} в структуре соединений наибольшую интенсив-

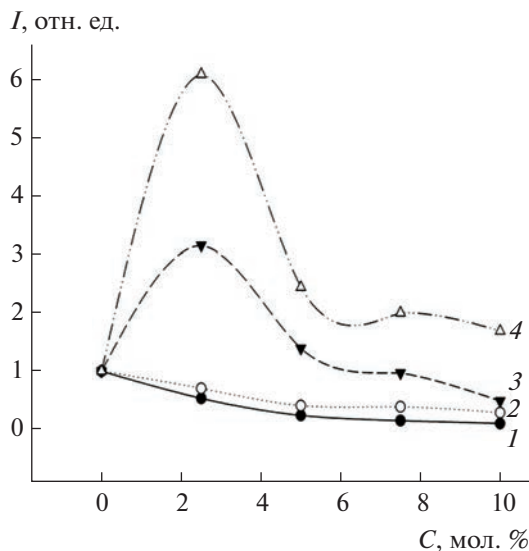


Рис. 4. Зависимости интегральной интенсивности люминесценции от концентрации иона Sm^{3+} : 1 – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм; 2 – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм; 3 – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм; 4 – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм; 300 К.

ность имеют полосы электродипольного перехода $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$.

Существенные различия отмечают при сравнении спектров люминесценции ортобората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ (рис. 3в, кривая 1) или метабората $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ (рис. 3г, кривая 1) и их допированных ионом самария образцов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ (рис. 3в, кривые 2–5) и $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ (рис. 3г, кривые 2–5) при возбуждении светом $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм. В спектре люминесценции ортобората $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ появляются дополнительные широкие полосы излучения с максимумами при 602 и 648 нм, соответствующие переходам $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{7/2}$ и $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{9/2}$ иона Sm^{3+} , а также полосы переходов $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_4$ иона Eu^{3+} и $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{11/2}$ иона Sm^{3+} в области 703 нм (рис. 3в) [5, 10, 26]. Помимо этого, в спектре люминесценции регистрируются интенсивные полосы излучения, характерные для иона Eu^{3+} и относящиеся к переходам $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ ($\lambda = 593$ нм) и $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ ($\lambda = 616$ и 638 нм) [26]. Указанные полосы $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ ($\lambda = 593, 589$ и 593 нм) и $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ ($\lambda = 616$ и 637 нм) переходов иона Eu^{3+} присутствуют также в спектре люминесценции метабората $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ (рис. 3г). Одновременно в спектре люминесценции наблюдаются полосы в области 563, 606 и 651 нм, соответствующие переходам $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{7/2}$ и $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{9/2}$ иона Sm^{3+} . В области 696 нм в спектре люминесценции метабората находятся полосы переходов $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_4$ иона Eu^{3+} и $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{11/2}$ иона

Sm^{3+} [5, 10, 26]. Среди наблюдаемых в спектрах люминесценции полос излучения иона Sm^{3+} переходы $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{9/2}$ и $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{11/2}$ относятся к электродипольным, а переходы $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{5/2}$ и $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{7/2}$ носят электродипольный и магнитодипольный характер соответственно [5].

Сравнение интенсивности люминесценции соединений проводили путем сопоставления интегральных интенсивностей полос в спектрах люминесценции, регистрируемых при разных длинах волн возбуждения люминесценции. Как видно на рис. 4, при $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм введение 2.5 мол. % иона Sm^{3+} в состав $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ (рис. 4, кривая 1) или метабората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ (рис. 4, кривая 2) приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Последующее увеличение концентрации иона Sm^{3+} также снижает интенсивность люминесценции допированных боратов. При возбуждении люминесценции в полосе максимального поглощения иона Sm^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм) интенсивность люминесценции совместно допированных ионами 5 мол. % Eu^{3+} и 2.5 мол. % Sm^{3+} ортоборатов и метаборатов лантана существенно возрастает (рис. 4, кривые 3, 4). Следует отметить, что ион Sm^{3+} , в отличие от иона Eu^{3+} , эффективно поглощает при ~ 404 нм, при этом в спектре люминесценции соединений при $\lambda_{\text{ex}} = 404$ присутствуют, как показано выше, полосы переходов иона Eu^{3+} . Учитывая данный факт, такое увеличение интенсивности люминесценции совместно допированных ионами Eu^{3+} и Sm^{3+} соединений можно объяснить возможностью передачи поглощенной энергии ионом Sm^{3+} иону Eu^{3+} . Разница в энергиях между уровнем $^4\text{G}_{5/2}$ иона-сенситизатора Sm^{3+} и уровнем $^5\text{D}_0$ иона Eu^{3+} невелика и составляет ~ 5.8 см $^{-1}$, что делает такую передачу энергии вполне возможной [5]. Дальнейшее добавление в состав соединений иона Sm^{3+} приводит к снижению интенсивности люминесценции, что, по-видимому, происходит из-за безызлучательного переноса энергии между редкоземельными ионами Eu^{3+} и Sm^{3+} – так называемого концентрационного тушения [23, 26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместное допирование ионами Eu^{3+} и Sm^{3+} ортобората LaBO_3 и метабората $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ и получение $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) проведено низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом при меньших температуре и времени процесса, чем при твердофазном синтезе.

При заместительном легировании образцы ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и метаборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ кристаллизуются без изме-

нения кристаллической структуры с сохранением фаз структурного типа арагонита или моноклинной модификации α -типа соответственно. При этом увеличение концентрации иона Sm^{3+} приводит к медленному уменьшению объема элементарной ячейки.

Ортобораты $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и метабораты $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ при возбуждении в максимуме люминесценции иона Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 615$ нм) имеют схожие спектры возбуждения люминесценции в области 230–320 нм и состоят из полосы переноса заряда $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ при 260 нм. В области 360–420 нм спектра возбуждения люминесценции образцов соединений, дополнительно допированных ионом Sm^{3+} при $\lambda_{\text{ex}} = 615$ нм, проявляются полосы переходов f -электронов с основного состояния иона Eu^{3+} на возбужденные уровни $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{G}_{4,5}$ и дополнительные полосы, характерные для иона Sm^{3+} и связанные с переходами из основного состояния $^6\text{H}_{5/2}$ на уровни $^4\text{D}_{3/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^6\text{P}_{3/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$, $\text{K}_{11/2}$, $^6\text{I}_{13/2}$, $^6\text{I}_{11/2}$. Именно в области 360–450 нм, где проявляются полосы переходов как иона Eu^{3+} , так и иона Sm^{3+} , отмечены наибольшие изменения в перераспределении интенсивностей полос и их положении в зависимости от концентрации Sm^{3+} в составе соединений.

В спектрах люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм наиболее интенсивными являются полосы электродипольного $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ и магнитодипольного $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ переходов, а в спектрах люминесценции $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ — полосы магнитодипольного $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$ переходов иона Eu^{3+} . При возбуждении светом ($\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм) в спектре люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и метаборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ регистрируются как полосы излучения, характерные для иона Eu^{3+} и относящиеся к переходам $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ и $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$, так и дополнительные полосы излучения, соответствующие переходам $^4\text{G}_{5/2}-^6\text{H}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2}-^6\text{H}_{9/2}$ и $^4\text{G}_{5/2}-^6\text{H}_{11/2}$ иона Sm^{3+} .

При $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм в полосе переноса заряда иона Eu^{3+} введение 2.5 мол. % иона Sm^{3+} в состав $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ или метабората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ и дальнейшее увеличение его концентрации приводит к падению интегральной интенсивности люминесценции. При возбуждении люминесценции в полосе максимального поглощения иона Sm^{3+} $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм интенсивность люминесценции совместно допированных $\text{La}_{0.925}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_{0.025}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{La}_{0.925}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_{0.025}\text{BO}_3$ возрастает. Следует отметить, что ион Sm^{3+} , в отличие от иона Eu^{3+} , эффективно поглощает при ~ 404 нм, при этом в

спектре люминесценции соединений присутствуют интенсивные полосы переходов иона Eu^{3+} . Учитывая, что при возбуждении светом ($\lambda_{\text{ex}} = 615$ нм) не происходит увеличения интенсивности люминесценции совместно допированных ионами Eu^{3+} и Sm^{3+} соединений, рост интенсивности люминесценции при возбуждении в полосе максимального поглощения иона Sm^{3+} можно объяснить возможностью эффективной передачи поглощенной энергии ионом Sm^{3+} иону Eu^{3+} . Дальнейшее увеличение концентрации иона Sm^{3+} снижает интенсивность люминесценции, что, по-видимому, происходит из-за безызлучательного переноса энергии между редкоземельными ионами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wei H.W., Shao L.M., Jiao H. // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 442. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.011>
2. Шмурак С.З., Кедров В.В., Киселев А.П. и др. // Физика тв. тела. 2022. Т. 64. № 1. С. 105. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.01.51839.217>
3. Halefoglu Y.Z. // Appl. Radiat. Isotopes. 2019. V. 148. № 1. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.03.011>
4. Yang R., Sun X., Jiang P. et al. // J. Solid State Chem. 2018. V. 258. P. 212. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.10.022>
5. Beihoucif R., Velazquez M., Platevin O. et al. // Opt. Mater. 2017. V. 73. P. 658. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.09.026>
6. Xu Y.W., Chen J., Zhang H. et al. // J. Mater. Chem. 2020. V. 8. P. 247. <https://doi.org/10.1039/c9tc05311e>
7. Ma C., Li X., Zhang M. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 15. P. 18462. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.064>
8. Omanwar S.K., Sawala N.S. // Appl. Phys. A. 2017. V. 123. № 11. P. 673. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1268-8>
9. Yang R., Qi Y., Gao Y. et al. // J. Lumin. 2020. V. 219. P. 116880. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116880>
10. Górny A., Sołtys M., Pisarska J. et al. // J. Rare Earths. 2019. V. 37. № 11. P. 1145. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.02.005>
11. Gopi S., Jose S.K., Sreeja E. et al. // J. Lumin. 2017. V. 192. P. 1288. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.009>
12. Steudel F., Ahrens B., Schweizer S. // J. Lumin. 2017. V. 181. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.066>

13. *Soltys M., Pisarska J., Leśniak M. et al.* // J. Mol. Struct. 2018. V. 1163. P. 418.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.021>
14. *Gao Y., Jiang P., Gao W. et al.* // J. Solid State Chem. 2019. V. 278. P. 120915.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120915>
15. *Zhu Q., Fan Z., Li S. et al.* // J. Asian Ceram. Soc. 2020. V. 8. № 2. P. 542.
<https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1761084>
16. *Abaci O.G.H., Esenturk O., Yilmaz A. et al.* // Opt. Mater. 2019. V. 98. P. 109487.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109487>
17. *Zhang J., Yang M., Jin H. et al.* // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 2. P. 247.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.11.015>
18. *Шмурак С.З., Кедров В.В., Киселев А.П. и др.* // Физика тв. тела. 2019. Т. 61. № 1. С. 123.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.01.46903.192>
19. *Холькин А.И., Патрушева Т.Н.* // Хим. технология. 2015. Т. 16. № 10. С. 576.
20. *Стеблевская Н.И., Медков М.А., Ярусова С.Б.* Получение и свойства функциональных материалов на основе оксидов редкоземельных и редких металлов. Владивосток: ВГУЭС, 2021. 348 с.
21. *Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 440.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21040218>
22. *Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1134.
23. *Szczeszak A., Kubasiewicz K., Lis S.* // Opt. Mater. 2013. V. 35. № 6. P. 1297.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.02.001>
24. *Sohn Y.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 1. Part B. P. 2467.
25. *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.
26. *Blasse G, Grabmaier B.C.* Luminescent materials. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag., 1994. 233 p.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.02

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА ЦИНКА И НИТРАТОВ ЛАНТАНИДОВ С МОЧЕВИНОЙ В СООТНОШЕНИИ 1 : 2

© 2023 г. И. А. Караваев^а, Е. В. Савинкина^{а, *}, С. С. Понкрашина^а, М. С. Григорьев^б

^аИнститут тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

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

*e-mail: savinkina@mirea.ru

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 22.02.2023 г.

Взаимодействием нитратов цинка или редкоземельных элементов с мочевиной (Ur) в водном растворе получены координационные соединения $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Nd}$) и $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$. С помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа определен их состав и установлены особенности строения. Для комплекса цинка обнаружен полиморфный переход при 181 К.

Ключевые слова: нитраты редкоземельных элементов, мочевины, рентгеноструктурный анализ, полиморфизм

DOI: 10.31857/S0044457X22601948, **EDN:** RHLQQD

ВВЕДЕНИЕ

Комплексные соединения цинка с мочевиной (карбамидом, Ur), другими амидами и их производными привлекают все большее внимание исследователей. Интерес к взаимодействию солей цинка с мочевиной и ее аналогами вызван использованием этих реагентов для синтеза оксида цинка – важного функционального материала, применяемого во многих областях техники [1, 2]. Так, например, используют осаждение основного карбоната цинка за счет медленного гидролиза мочевины и его последующее прокаливание [3, 4]. Другим подходом является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и его вариация – метод горения растворов (solution combustion synthesis, SCS) [5–7]. В последнем случае для получения оксида цинка проводят нагревание раствора, содержащего окислитель (нитрат цинка) и топливо (мочевина). Поскольку мочевины является лигандом, способным координироваться многими катионами металлов, очевидно, что в условиях SCS происходит образование комплексных соединений. Описаны способы получения и кристаллические структуры комплексных соединений нитрата цинка с мочевиной состава $[\text{Zn}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$ [8] и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_4](\text{NO}_3)_2$ [9, 10]. Для $[\text{Zn}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$ [8] и $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_2\text{NCHO})_2\text{I}_2]$ [11] было отмечено изменение структуры при изменении температуры. Для соединения

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_4](\text{NO}_3)_2$, структура которого была также изучена при разных температурах, подобных изменений при изменении температуры выявлено. При изучении тройной системы $\text{Ur}–\text{Zn}(\text{NO}_3)_2–\text{H}_2\text{O}$ было обнаружено соединение с соотношением цинк : мочевины = 1 : 2, однако оно не было охарактеризовано [12].

Комплексные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) с мочевиной также представляют большой интерес, поскольку могут служить предшественниками при получении соответствующих оксидов для создания светоизлучающих диодов, лазерных материалов, катализаторов и других материалов [13, 14]. В системах нитрат РЗЭ–мочевина–вода было зафиксировано множество комплексных соединений с соотношением РЗЭ : мочевины от 1 : 1 до 1 : 8 [15]. Соединения состава 1 : 4 были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа [16–21]. Что касается соединений других составов, то структурные данные имеются лишь для двух соединений: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$, где $\text{M} = \text{Nd}$ [22] и Pr [21], причем структуры оказались разными.

Цель настоящей работы – синтез и изучение структуры соединений нитратов цинка и некоторых РЗЭ с низким содержанием мочевины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)_2$ (I) осуществляли путем смешивания навесок гексагидрата нитрата цинка (х. ч., 1.00 г, 3.4 ммоль) с карбамидом (ос. ч., 0.41 г, 6.8 ммоль). При смешивании реагентов из кристаллогидрата нитрата цинка начинает выделяться вода вследствие замещения координированных молекул воды молекулами мочевины. Для гомогенизации реакционной смеси добавляли 5 мл дистиллированной воды. Полученный раствор оставляли при температуре 23–25°C до начала кристаллизации. Кристаллизацию комплекса наблюдали через 30–40 сут. Выход целевого продукта составил 75%.

Ниже представлены результаты элементного анализа соединения I.

Соединение I.

	C	H	N
Вычислено, %:	6.29;	4.23;	22.01;
Найдено, %:	6.50;	4.23;	21.79;

Для синтеза координационного соединения нитрата церия с мочевиной использовали коммерчески доступный гексагидрат соответствующего нитрата (х. ч.), состав которого был подтвержден методом комплексонометрического титрования. Синтез кристаллогидратов нитратов неодима и диспрозия осуществляли путем растворения соответствующих оксидов либо карбонатов РЗЭ (х. ч.) в концентрированной азотной кислоте (х. ч.). Полученные растворы выпаривали в термостойких химических стаканах до начала кристаллизации. Состав кристаллогидратов установлен на основе данных комплексонометрического титрования и отвечает формулам $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Комплексы $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (II), $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (III) и $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV) были получены путем смешивания навесок гексагидрата нитрата церия, тетрагидрата нитрата неодима или гексагидрата нитрата диспрозия (0.43–0.44 г, 1.0 ммоль) с мочевиной (ос. ч., 0.12 г, 2.0 ммоль). Кристаллизацию комплексов проводили из водных и ацетонитрильных растворов при комнатной температуре 23–25°C и при охлаждении (5°C). Во всех случаях были получены комплексы одинакового состава. Выход составил 70–75%.

Ниже представлены результаты элементного анализа соединений II–IV.

Соединение II.

	C	H	N	Ce
Вычислено, %:	4.98;	2.51;	20.32;	29.05.
Найдено, %:	4.97;	2.50;	20.44;	29.15.

Соединение III.

	C	H	N	Nd
Вычислено, %:	4.94;	2.50;	20.15;	29.66.
Найдено, %:	4.97;	2.50;	21.55;	29.70.

Соединение IV.

	C	H	N	Dy
Вычислено, %:	4.94;	2.07;	20.14;	33.40.
Найдено, %:	5.00;	2.20;	20.14;	33.56.

Содержание C, H, N в полученных соединениях определяли на приборе CHNS Flash EA 1112 (Thermo Finnigan, Italy). Содержание металлов определяли методом комплексонометрического титрования с помощью ЭДТА: цинка — при pH 10.0–10.2 (аммиачный буфер, индикатор эриохром черный Т), редкоземельных элементов — при pH 5.2–5.5 (ацетатный буфер, индикатор ксиленоловый оранжевый) [23].

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 (ООО “Инфраспек”) в области 4000–500 cm^{-1} . Образцы для съемки готовили в виде таблеток с бромидом калия. Температура съемки составляла 25°C. Ошибка измерения частот максимумов поглощения не превышала 3–4 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный эксперимент для монокристаллов соединений цинка и диспрозия выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Apex II (излучение MoK_α). Параметры элементарной ячейки уточняли по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности были введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS-2016/2 [24]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [25]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3 [26]) по F^2 по всем данным. Атомы Н молекул мочевины размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропным температурным фактором $U(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{N})$. Атомы Н молекул воды локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены с $U(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{O})$, при уточнении структуры IV вводили ограничения расстояний Н–О и Н...Н. Для соединений церия и неодима (II, III) по данным неполного рентгеноструктурного эксперимента были определены параметры элементарной ячейки.

Кристаллографические характеристики комплексов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структур I и IV

Соединение	[Zn(H ₂ O) ₄ (Ur) ₂](NO ₃) ₂ (I)		[Dy(H ₂ O)(Ur) ₂ (NO ₃) ₃] (IV)
<i>M</i>	381.58		486.67
<i>T</i> , К	296	100	100
Сингония	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	5.0927(5)	6.9687(3)	11.9815(7)
<i>b</i> , Å	7.1254(6)	10.0745(4)	8.8752(6)
<i>c</i> , Å	9.8431(9)	10.5021(4)	13.6939(7)
α , град	80.634(4)	67.718(1)	90
β , град	82.996(4)	88.475(1)	114.418(3)
γ , град	69.889(4)	70.787(1)	90
<i>V</i> , Å ³	330.09(5)	640.18(5)	1445.37(17)
<i>Z</i>	1	2	4
ρ , г/см ³	1.920	1.980	2.438
Число независимых отражений	2901	5616	5838
GooF	1.045	1.045	1.035
<i>R</i> _I / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0325/0.0755	0.0255/0.0580	0.0181/0.0350

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексных соединений нитратов цинка и РЗЭ с мочевиной осуществляли при мольном соотношении металл : лиганд = 1 : 2. Выбор соотношения реагентов был сделан на основе данных диаграмм растворимости систем нитрат металла—Ur—H₂O [12, 15]. В результате кристаллизации были получены комплексные соединения [Zn(H₂O)₄(Ur)₂](NO₃)₂ (I), [Ce(H₂O)₂(Ur)₂(NO₃)₃] (II), [Nd(H₂O)₂(Ur)₂(NO₃)₃] (III) и [Dy(H₂O)(Ur)₂(NO₃)₃] (IV).

Исследование методом ИК-спектроскопии (табл. S1) показало наличие координированных молекул воды в соединениях I–IV (широкие полосы в интервале 3625–3100 см^{–1}). Уширение данных полос поглощения объясняется образованием развитой системы водородных связей. Смещение полосы ν(CO) в сторону меньших частот по сравнению с ее положением в спектре свободной мочевины свидетельствует о координации мочевины через атом кислорода. Полосы в ИК-спектре I при 1370, 1024, 826 и 690 см^{–1} обусловлены колебаниями ν_s(NO), ν_{as}(NO), π(NO₃) и δ(ONO) некоординированного нитрат-иона [27]. В ИК-спектрах II–IV происходит расщепление полосы ν_s(NO) на две полосы при 1463–1482 и 1329–1384 см^{–1}; полосы ν_{as}(NO), π(NO₃) и δ(ONO) наблюдаются при 1036–1041, 810–818 и 732–748 см^{–1} соответственно, что характерно для бидентатно-координированных нитратных групп.

Методом рентгеноструктурного анализа определена молекулярная и кристаллическая структура I при комнатной температуре и 100 К. При комнатной температуре соединение I изоструктурно соединению кобальта аналогичного состава [Co(H₂O)₄(Ur)₂](NO₃)₂ [28]. Элементарная ячейка структуры I при температуре 296 К изображена на рис. 1.

При понижении температуры до 181(2) К происходит изменение элементарной ячейки — ее удвоение (табл. 1, рис. 2). Матрица преобразования удвоенной ячейки в исходную:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0.5 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 & -1 \end{pmatrix}$$

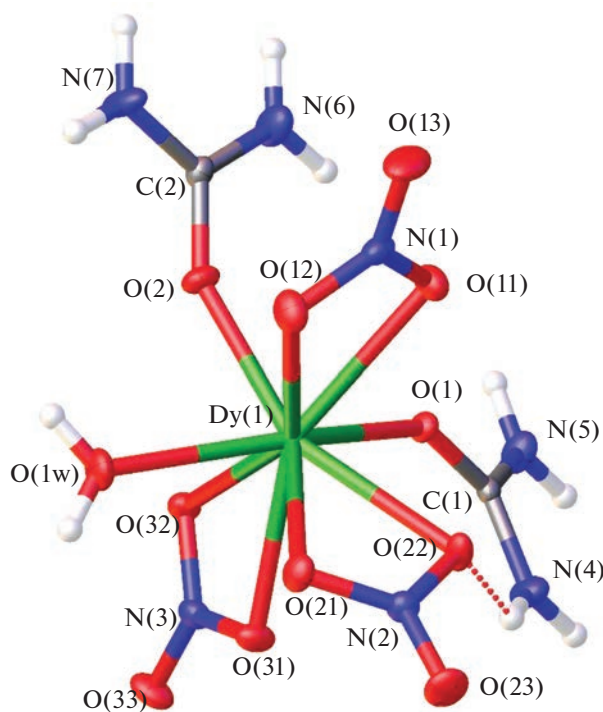
Кристаллы I при температурах 296 и 100 К содержат centrosymmetrichные катионные комплексы, в которых координационное число цинка (КЧ) равно 6; координационный полиэдр — слегка искаженный октаэдр. Внутреннюю сферу составляют две монодентатные молекулы карбамида и четыре молекулы воды. Параметры структур приведены в табл. S2–S9. Нитрат-ионы внешнесферные. При температуре 296 К атом O(3) внешнесферного нитрат-иона имеет увеличенный по сравнению с другими атомами эллипсоид температурных смещений, а при 100 К две ориентации нитрат-иона неэквивалентны, что и приводит к удвоению ячейки. Как видно из рис. 2, не-

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек $[M(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ ($M = Ce, Pr, Nd$)

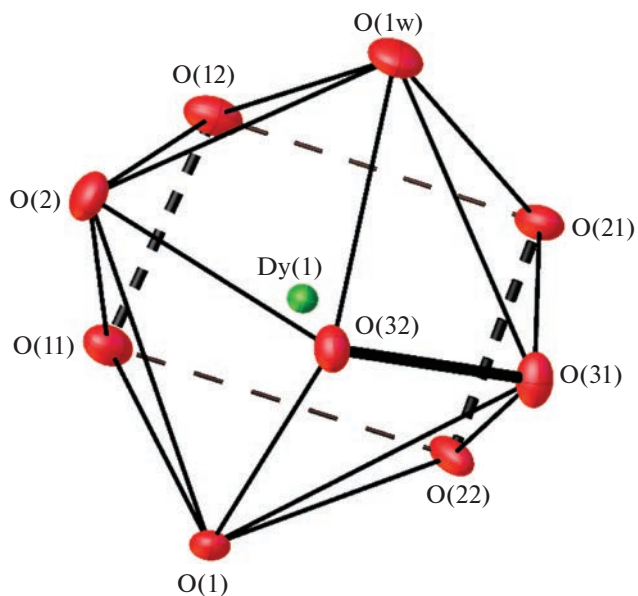
Параметр	$[Ce(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$	$[Pr(Ur)_2(H_2O)_2(NO_3)_3]$ [21]	$[Nd(Ur)_2(H_2O)_2(NO_3)_3]$	$[Nd(Ur)_2(H_2O)_2(NO_3)_3]$ [22]
Пр. гр.	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$	$P2_1/c$
$a, \text{\AA}$	10.90(1)	10.7720(7)	10.81(1)	11.096(2)
$b, \text{\AA}$	8.99(1)	8.7877(6)	8.91(1)	6.620(1)
$c, \text{\AA}$	15.62(1)	15.3795(11)	15.54(1)	20.405(3)
β , град	97.35	96.876(2)	97.55	105.62(2)
Z	4	4	4	4

себя одну молекулу воды, две монодентатные молекулы мочевины и три бидентатных хелатирующих нитрат-иона (рис. 3). КЧ центрального иона диспрозия равно 9. Тип координационного полиэдра — искаженная одношапочная квадратная антипризма (рис. 4). Параметры структуры для представленного комплекса приведены в табл. S10–S13.

Интересным представляется сравнительный анализ длин связей валентных и торсионных углов в двух молекулярных комплексах: $[Pr(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ и $[Dy(H_2O)(Ur)_2(NO_3)_3]$. Можно отметить, что длины связей металл–кислород молекул карбамида в комплексе $[Dy(H_2O)(Ur)_2(NO_3)_3]$ на 0.064–0.121 Å меньше, чем в комплексе $[Pr(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$. Это вызвано уменьшением радиуса центрального атома.

**Рис. 3.** Молекулярная структура $[Dy(H_2O)(Ur)_2(NO_3)_3]$ (IV). Пунктиром изображена Н-связь.

В соединении празеодима центральный атом находится на двойной оси, соответственно, комплекс имеет симметрию C_2 . В соединении диспрозия центральный атом находится в общей позиции (позиция без элементов симметрии), и комплекс не имеет элементов симметрии (симметрия C_1). В комплексе $[Pr(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ обе молекулы карбамида являются эквивалентными и отклоняются от плоской геометрии на одинаковую величину торсионного угла: $Pr(1)-O(6)-C(1)-N(3) -151.95^\circ$, $Pr(1)-O(6)-C(1)-N(3a) -151.95^\circ$, а в молекуле $[Dy(H_2O)(Ur)_2(NO_3)_3]$ два карбамидных лиганда являются неэквивалентными и имеют различные величины длин связей и торсионных углов: $Dy(1)-O(1)-C(1)-N(4) -27.43^\circ$; $Dy(1)-O(2)-C(2)-N(6) 61.00^\circ$. Валентные углы $Dy-O-C$ для двух молекул карбамида в диспрозиевом комплексе отличаются друг от друга на 8.45° ($141.99(10)^\circ$ и $150.44(10)^\circ$ соответственно). При переходе от празеодима к диспрозию наблюдается уменьшение длин связей центрального

**Рис. 4.** Координационный полиэдр атома Dy в структуре $[Dy(H_2O)(Ur)_2(NO_3)_3]$ (IV). Ребра, занятые нитрат-ионами, показаны жирными линиями.

атома с атомами кислорода нитрат-ионов, которые в данных комплексах выполняют роль бидентатных хелатирующих лигандов (в комплексе диспрозия происходит укорочение связей на 0.181 Å).

Стоит отметить наличие в $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV) водородных связей (табл. S12). Их присутствие подтверждает и ИК-спектроскопия.

В отличие от комплекса цинка, для соединений РЗЭ не выявлено изменений структуры при изменении температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что мочевины могут образовывать с одними и теми же солями металлов, в том числе с нитратами, по несколько комплексов разного состава [15]. В настоящей работе удалось получить комплексы нитратов цинка и некоторых лантанидов с мочевиной состава 1 : 2. При этом нитрат-ионы в комплексе цинка являются внешнесферными, а в комплексах лантанидов — внутрисферными. Поскольку нитрат-ион относится к жестким основаниям, он хорошо координируется лантанидами, которые являются жесткими кислотами, но не образует связей с цинком, относящимся к промежуточным кислотам. Для достижения характерного КЧ (6 для цинка, 9 для диспрозия, 10 для церия, празеодима и неодима) центральные атомы достраивают координационную сферу молекулами воды.

Для комплекса цинка обнаружен полиморфный переход при 181 К. За счет возникновения неэквивалентности ориентации внешнесферного нитрат-иона при понижении температуры происходит удвоение элементарной ячейки.

CCDC номер 2216866 (I, 296 К), 2216867 (I, 100 К), 2203373 (IV, 100 К).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурный анализ выполнен в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН, элементный анализ — в Центре коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках соглашения № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. ИК-спектры мочевины (Ur) и комплексов $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)_3$ (I),

$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (M = Ce (II), Nd (III)), $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV).

Таблица S2. Длины связей в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 296 К.

Таблица S3. Валентные углы в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 296 К.

Таблица S4. Водородные связи в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 296 К.

Таблица S5. Торсионные углы в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 296 К.

Таблица S6. Длины связей в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 100 К.

Таблица S7. Валентные углы в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 100 К.

Таблица S8. Водородные связи в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 100 К.

Таблица S9. Торсионные углы в $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)$ (I) при 100 К.

Таблица 10. Длины связей в $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV).

Таблица 11. Валентные углы в $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV).

Таблица 12. Водородные связи в $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV).

Таблица 13. Торсионные углы в $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (IV).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borysiewicz M.A. // Crystals. 2019. Т. 9. №. 10. С. 505. <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>
2. Лыкошин Д.Д., Зайцев В.В., Костромина М.А., Есупов Р.С. // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 1. С. 36.
3. Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А. // Журн. Сибирского федерального университета. Химия. 2010. Т. 3. № 2. С. 153
4. Husairi F. S., Ali S. M., Azlinda A. et al. // J. Nanomat. 2013. V. 2013. P. 163527. <https://doi.org/10.1155/2013/163527>
5. 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>
6. Pathak T.K., Kumar A., Swart C.W. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 97770. <https://doi.org/10.1039/c6ra22341a>
7. Moiseev N.V., Amosov A.P., Novikov V.A. et al. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2304. P. 020011. <https://doi.org/10.1063/5.0034761>
8. Smeets S., Lutz M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2011. V. 67. № 2. P. m50. <https://doi.org/10.1107/S0108270111000023>
9. Prior T.J., Kift R.L. // J. Chem. Crystallogr. 2009. V. 39. № 8. P. 558. <https://doi.org/10.1007/s10870-009-9517-0>
10. Koslowski N., Sanctis S., Hoffmann R.C. et al. // J. Mat. Chem. C. 2019. V. 7. № 4. P. 1048. <https://doi.org/10.1039/C8TC04660C>

11. *Edwards R.A., Easteal A.J., Gladkikh O.P. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1998. V. 54. P. 663.
<https://doi.org/10.1107/S0108768198000536>
12. *Baltrusaitis J., Sviklas A.M.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2015. V. 3. № 5. P. 950.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00067>
13. *Hussein G.A.M.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1996. V. 37. № 2. P. 111.
[https://doi.org/10.1016/0165-2370\(96\)00941-2](https://doi.org/10.1016/0165-2370(96)00941-2)
14. *Zhan W., Guo Y., Gong X. et al.* // Chin. J. Catal. 2014. V. 35. № 8. P. 1238.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60189-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60189-3)
15. Solubilities Data Series. V. 13. Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates / Eds. Siekierski S., Salomon M., Mioduski T. London: Pergamon, 1983. 514 p.
16. *Кусков В.И., Треушников Е.Н., Соболева Л.В. и др.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 5. С. 1097.
17. *Фурманова Н.Г., Сулайманкулова Д.Н., Худайбергерова Н.Б. и др.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 6. С. 999.
18. *Kosłowski N., Hoffmann R.C., Trouillet V. et al.* // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 31386.
<https://doi.org/10.1039/C9RA05348D>
19. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120759.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120759>
20. *Караваяев И.А., Савинкина Е.В., Григорьев М.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1080.
21. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S.* // Polyhedron. 2020. V. 192. P. 114875.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114875>
22. *Садиков Г.Г., Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Сулейманов Х.* // Коорд. химия. 1987. Т. 13. № 5. С. 689.
23. *Patrovsky V.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1959. V. 24. P. 3305.
24. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
25. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
26. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 714. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
27. *Накамото К.* // ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
28. *Рай Т.Ф., Куркутова Е.Н.* // Докл. Акад. наук СССР. 1972. Т. 204. № 3. С. 600.
29. *Sastri V.R., Perumareddi J.R., Rao V.R. et al.* Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes. Elsevier, 2003. P. 412.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.979.733

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА КООРДИНАЦИИ 1-МЕТИЛ-2-(ПИРИДИН-4-ИЛ)-3,4-ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНА ВЫСОКОЗАМЕЩЕННЫМ ПОРФИРИНОМ КОБАЛЬТА(II)

© 2023 г. Н. Г. Бичан^{а, *}, В. А. Мозгова^а, Е. Н. Овченкова^а, М. С. Груздев^а, Т. Н. Ломова^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: bng@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 19.01.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

При взаимодействии (5,15-бис[3,5-бис(трет-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-бис[3,5-бис(3,6-ди-трет-бутилкарбазол-9-ил)фенокси]пиримидин-5-ил]порфина с $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получен новый дендримерный комплекс кобальта(II) СоР. Процесс двухступенчатой двухсторонней координации 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллоро[60]пирролидина (RuC_{60}) кобальт(II)порфирином, полное кинетическое описание которого получено с помощью методов УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии, заканчивается образованием устойчивого комплекса 1 : 2, триады состава $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$. Константа устойчивости (K) координационного комплекса равна $(9.9 \pm 2.4) \times 10^8 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2}$ ($\lg K = 9.0$). Химическое строение триады установлена методами УФ-, видимой, ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии. Обнаружен и изучен эффект тушения флуоресценции RuC_{60} в составе триады и обоснован статический механизм процесса тушения. Результат может быть использован в оптоэлектронике при оптимизации структур донорно-акцепторных систем со свойством фотоиндуцированного переноса электрона.

Ключевые слова: порфирин кобальта(II), фуллоро[60]пирролидин, донорно-акцепторная триада, химическое строение, кинетика образования, фотофизические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X23600081, EDN: RIICFS

ВВЕДЕНИЕ

Металлопорфирины, координированные с фуллерен-содержащими молекулярными лигандами, представляют собой идеальные химические структуры при разработке систем для передачи и обработки солнечной энергии [1–7]. В качестве перспективных светособирающих комплексов рассматривают дендримеры, содержащие порфирины [8–10]. В работе [11] исследовали карбазол-фенилазومتинный дендример четвертого поколения с порфириновым ядром и ветвлением, содержащим карбазольные заместители, в качестве “хозяина” для фуллеренов (C_{60} , C_{70} и C_{84}). Этот дендример имеет значительно более высокую константу ассоциации с фуллеренами по сравнению с дендримерами более низкого поколения, а инкапсуляции $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}/\text{C}_{84}$ достигали за счет взаимодействия дендрона и ядра. Актуальность введения заместителей на периферию макроциклов, содержащих карбазольные фрагменты, связана с повышением квантового выхода флуоресценции порфиринов, расширением области поглощения в электронных спектрах [8, 12], а также с относи-

тельной легкостью и разнообразием модификации молекулы карбазола [13–20].

При получении фотоактивных систем на основе порфиринов используется также подход дендримерного ветвления по аксиальной оси [21–23]. Модификация порфирина фосфора(V) была проведена по аксиальной оси с использованием карбазол-содержащих дендронов [21–23]. Получено три новых комплекса, у которых отсутствует флуоресценция из-за эффективного переноса электрона (photoinduced electron transfer, **PET**) в пределах сложной молекулы. По данным исследования эффективности преобразования падающего фотона в ток (IPCE), молекулярная структура дендримеров может значительно влиять на их фотоэлектрические свойства [21].

Этот же подход был использован при получении систем на основе фталоцианина кремния(IV) и аксиальных фуллеродендримеров различных генераций ($n\text{C}_{60}$, $n = 2, 4$ или 8) [22]. Время жизни образующихся благодаря PET ион-радикальных пар увеличивается в ряду $\text{SiPc}-8\text{C}_{60} > \text{SiPc}-4\text{C}_{60} > \text{SiPc}-2\text{C}_{60}$, что может быть связано с миграцией электронов среди субъединиц C_{60} . В работе [23]

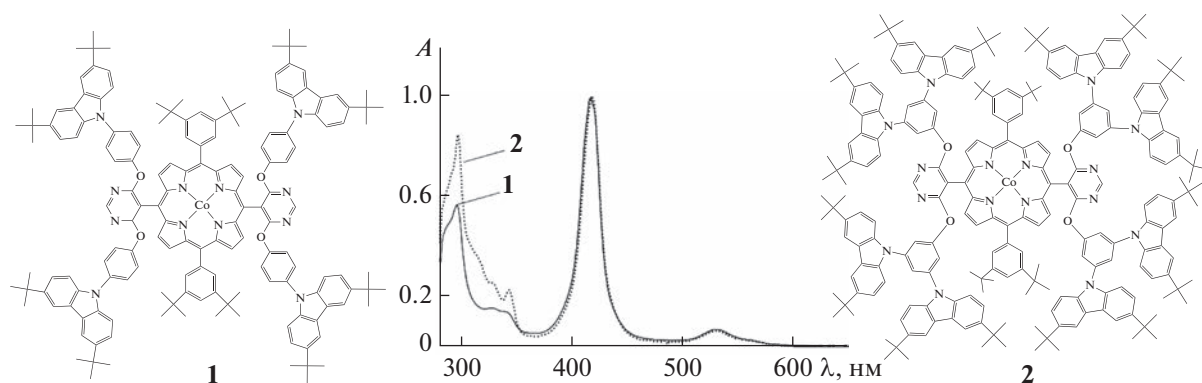


Рис. 1. Структурные формулы и электронные спектры поглощения в толуоле дендримерных порфириновых комплексов кобальта(II) первой (1) и второй (2) генерации.

получено несколько периферически и аксиально замещенных морфولينилдендримерных фталоцианинов цинка(II) и кремния(IV). Интенсивность, квантовый выход и время жизни флуоресценции были выше для фталоцианина кремния(IV) с дендримерным ветвлением по аксиальной оси. В то же время квантовый выход синглетного кислорода был значительно ниже, чем у фталоцианина цинка(II) с дендримерным ветвлением на периферии. Это в основном связано с эффективным внутримолекулярным РЕТ от донорного морфolinoида к акцептору — фталоцианину. Отмечено, что этот ряд дендримерных фталоцианинов может быть хорошим кандидатом для фотодинамической терапии рака.

Авторы [11] использовали дендримеры, содержащие 4, 8 и 16 порфиринов цинка(II) в ветвлении, для создания мультифотосинтетических реакционных центров, способных посредством связи $Zn-N$ присоединять PuC_{60} . Успешный дизайн таких донорно-акцепторных ансамблей позволил получить супрамолекулярные комплексы с большим временем жизни (0.25 мс) при комнатной температуре.

Ранее было показано, что порфирины кобальта(II) могут быть успешно использованы для синтеза донорно-акцепторных систем со свойством фотоиндуцированного переноса электрона [24–26]. В наших работах [24, 26–33] получены донорно-акцепторные (1 : 2) комплексы порфиринов кобальта(II) с фуллеро[60]пирролидинами. В работе [24] представлен {5,15-бис[3,5-бис(*трет*-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-(4-(3,6-ди-*трет*-бутил-9Н-карбазол-9-ил)феноксипиримидин-5-ил]порфинато}кобальт(II) (рис. 1, формула 1) и его донорно-акцепторные комплексы с PuC_{60} и 2,5-ди(пиридин-2-ил)-3,4-фуллеро[70]пирролидином (Pu_2C_{70}). Пирролидино[60]фуллерен, несмотря на наличие объемных заместителей, образует триаду с константой устойчивости K , равной $(9.2 \pm 2.9) \times 10^9$ л² моль⁻² ($\lg K = 10.0$), тогда как реакция с

Pu_2C_{70} заканчивается образованием диады ($K = (8.3 \pm 1.6) \times 10^4$ л² моль⁻², $\lg K = 4.9$) из-за стерических затруднений. Для определения влияния ветвления более высокого порядка на состав образующихся координационных комплексов с PuC_{60} в настоящей работе получен дендримерный порфириновый комплекс кобальта(II) второй генерации (рис. 1, формула 2). Исследованы его стехиометрия, химическое строение, кинетика и механизм образования, фотофизические свойства, а также место среди десяти известных аналогов в отношении устойчивости и вкладов в нее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(5,15-бис[3,5-бис(*трет*-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-[3,5-бис(3,6-ди-*трет*-бутилкарбазол-9-ил)феноксипиримидин-5-ил]порфин (H_2P)) был синтезирован по методике [24] с использованием в качестве исходных компонентов 3,5-бис-(3,6-ди-*трет*-бутилкарбазол-9-ил)фенола и 5,15-бис[3,5-бис(*трет*-бутил)фенил]-10,20-бис(4,6-дихлорпиримидин-5-ил)порфирина. Выход 60%. ЭСП в толуоле (λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$)): 298 (5.15), 344 (2.63), 423 (5.43), 512 (4.12), 550 (3.85), 593 (3.71), 649 (3.60). ИК-спектр в KBr (ν , см⁻¹): 421, 470, 575, 614, 648, 661, 687, 716, 741, 764, 783, 798, 810, 839, 878, 901, 916, 971 $\delta(N-H)$; 1035, 1060, 1081, 1106, 1128, 1160, 1233, 1262, 1294, 1321, 1364, 1393, 1417, 1479, 1547, 1605, 2866, 2905, 2928, 2961, 3048, 3317 $\nu(N-H)$. MS (MALDI-TOF), m/z : найдено 3432.07 [M]⁺, для $C_{240}H_{260}N_{16}O_4$ рассчитано 3432.83.

(5,15-бис[3,5-бис(*трет*-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-бис[3,5-бис(3,6-ди-*трет*-бутилкарбазол-9-ил)феноксипиримидин-5-ил]порфинато}кобальт(II) (CoP)) был получен взаимодействием H_2P (40 мг, 0.012 ммоль) с $Co(AsO)_2 \cdot 4H_2O$ (15 мг, 0.06 ммоль) в кипящем диметилформамиде (ДМФА) в течение 20 мин. Завершение реакции контролировали по прекращению изменений в

электронном спектре поглощения (ЭСП) пробы реакционной смеси в CHCl_3 . Реакционную смесь охлаждали и экстрагировали продукты в хлороформ после разбавления водой. Раствор в CHCl_3 многократно промывали дистиллированной водой для удаления ДМФА. Продукты реакции хроматографировали на колонке с Al_2O_3 (II степень активности по Брокману) с использованием хлороформа. Выход СоР составил 80%. ЭСП в толуоле (λ_{max} , нм (lgε)): 298 (5.19), 324 (4.69), 344 (4.62), 420 (5.26), 533 (4.09). ИК-спектр в KBr (ν , см^{-1}): 422, 458 $\nu(\text{Co}-\text{N})$; 470, 576, 613, 652, 662, 687, 713, 731, 741, 763, 797, 810, 841, 851, 878, 901, 930, 1002, 1035, 1061, 1106, 1128, 1160, 1232, 1262, 1294, 1321, 1364, 1393, 1417, 1479, 1549, 1605, 1693, 2866, 2905, 2927, 2960, 3047. Спектр ^1H ЯМР в CDCl_3 (δ , м. д.): 16.57 (4H, уш. с, H_β), 15.20 (4H, уш. с, H_β), 12.51 (4H, уш. с, $\text{Ar}-\text{H}$), 11.15 (2H, с, $\text{Ar}-\text{H}$), 9.49 (2H, с, $\text{Ar}-\text{H}$), 8.08 (8H, м, $\text{Ar}-\text{H}$), 7.83 (24H, м, $\text{Carb}-\text{H}$), 6.64 (24H, м, $\text{Carb}-\text{H}$), 7.11 (4H, м, $\text{Ar}-\text{H}$), 2.40 (36H, с, $-\text{CH}_3$), 1.52–1.16 (144 H, м, $-\text{CH}_3$). MS (MALDI-TOF) m/z : найдено 3491.66 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, для $\text{C}_{240}\text{H}_{258}\text{N}_{16}\text{O}_4\text{Co}$ рассчитано 3489.75.

1-Метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин (PyC₆₀) был синтезирован и выделен по методике [33]. Толуол марки “ЭКОС” осушали гидроксидом калия и перед использованием перегоняли ($t_{\text{кип}} = 110.6^\circ\text{C}$). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру, оно не превышало 0.01%.

Кинетику двухсторонней реакции СоР с PyC_{60} в толуоле изучали спектрофотометрически при 298 К в диапазоне концентраций PyC_{60} 1.9×10^{-5} – 9.4×10^{-5} моль/л методом избыточных концентраций. Растворы СоР и PyC_{60} в свежеперегнанном толуоле готовили непосредственно перед использованием во избежание образования перекисей в среде растворителя. Измерения оптической плотности для серии растворов с постоянной концентрацией СоР (3.2×10^{-6} моль/л) и переменной концентрацией замещенного фуллерена проводили на рабочей длине волны 420 нм сразу после смешивания реагентов и во времени. ЭСП реагирующей системы регистрировали с использованием в качестве нулевой линии спектра PyC_{60} той же концентрации, что и в рабочем растворе. Растворы термостатировали при (298 ± 0.1) К в закрытых кварцевых кюветах в специальной ячейке спектрофотометра. Константы скорости реакции формально первого порядка рассчитывали по уравнению:

$$k_{\text{эф}} = (1/\tau) \ln((A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty)),$$

где A_0 , A_τ , A_∞ – оптические плотности реакционной смеси в моменты времени 0, τ и по окончании реакции.

Равновесие реакции СоР с PyC_{60} в толуоле исследовали при 298 К в диапазоне концентраций PyC_{60} 6.2×10^{-7} – 9.4×10^{-5} моль/л с использованием времязависимого спектрофотометрического титрования методом молярных отношений. Константы равновесия (K) определяли по уравнению для трехкомпонентной системы с двумя окрашенными соединениями:

$$K = \frac{(A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)}{1 - (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)} \times \frac{1}{(C_L^0 - C_{\text{СоР}}^0 (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0))},$$

где C_L^0 , $C_{\text{СоР}}^0$ – начальные концентрации L (PyC_{60}) и СоР в толуоле соответственно; A_0 , A_i , A_∞ – оптические плотности СоР, равновесной смеси при определенной концентрации L и продукта реакции. Относительная ошибка в определении K не превышала 25%. Стехиометрию реакции определяли как тангенс угла наклона прямой $\lg I - f(\lg C_L)$, где $I = (A_i - A_0)/(A_\infty - A_i)$ – индикаторное отношение.

Стационарная флуоресценция и флуоресценция с временным разрешением использованы для изучения фотофизических свойств комплексов. Для PyC_{60} и донорно-акцепторных комплексов с СоР спектры флуоресценции измеряли в толуоле в кварцевых кюветах (10×10 мм). Готовили серию растворов в толуоле с постоянной концентрацией PyC_{60} (6.1×10^{-5} моль/л) и различными концентрациями СоР ($(0-3.7) \times 10^{-5}$ моль/л). Интенсивность флуоресценции PyC_{60} контролировали на длине волны 709 нм. Константу Штерна–Фольмера (K_{sv}) определяли для оценки эффективности тушения флуоресценции PyC_{60} в составе комплекса с СоР по уравнению:

$$I_0/I = 1 + K_{\text{sv}}C_{\text{СоР}},$$

где I_0 и I – интенсивность флуоресценции PyC_{60} в отсутствие и при добавлении порфирина кобальта(II) соответственно; $C_{\text{СоР}}$ – концентрация СоР.

Константы связывания (K_{BH}) были рассчитаны с использованием модифицированного уравнения Бенези–Хильдебранда:

$$(I_{\text{max}} - I_0)/(I_x - I_0) = 1 + (1/K_{\text{BH}})(1/C_L^n),$$

где I_0 , I_x , I_{max} – интенсивность флуоресценции при отсутствии, при определенной концентрации и при максимальной добавке СоР соответственно; n – число молекул СоР.

Кривые затухания флуоресценции и значения времени жизни флуоресценции PyC_{60} определены путем реконволюции кривых затухания с использованием пакета программ EasyTau 2 (PicoQuant, Германия). Для PyC_{60} и систем PyC_{60} –СоР

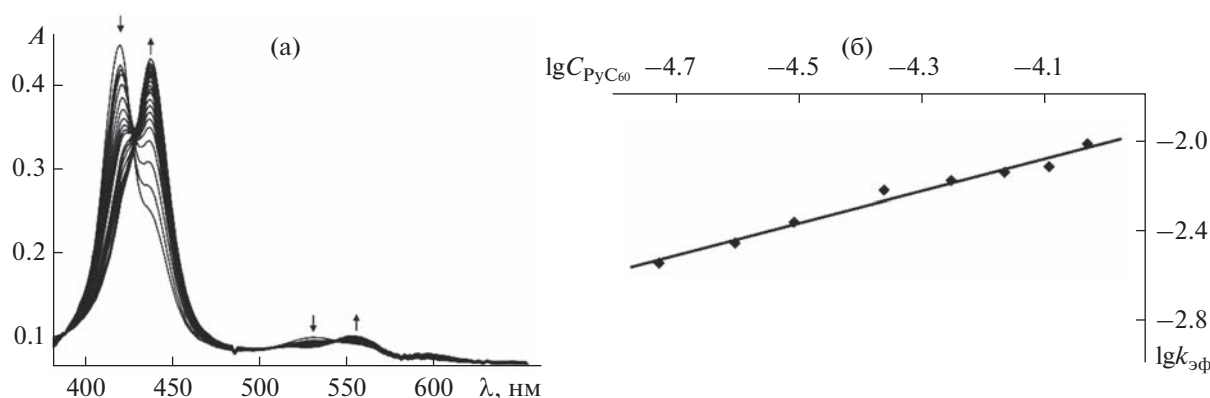


Рис. 2. Изменение ЭСП СоР в толуоле при 298 К с добавкой RuC_{60} 9.36×10^{-5} моль/л в течение 20 мин (а) и зависимость $\lg k_{2\text{эф}} [\text{с}^{-1}] - \lg C_{\text{RuC}_{60}} [\text{моль/л}]$ ($\text{tg} \alpha = 0.72$, $R^2 = 0.97$) (б).

в толуоле применена биэкспоненциальная модель затухания флуоресценции. Функцию отклика прибора (IRF) системы измеряли по сигналу рассеянного света разбавленной суспензии коллоидного кремнезема (LUDOX®). Время жизни флуоресценции (τ_F) было получено методом свертки отклика прибора.

ЭСП-, ИК-, ^1H ЯМР- и масс-спектры регистрировали соответственно на спектрофотометре Agilent 8453, спектрометрах VERTEX 80v, Bruker Avance III-500 и масс-спектрометре Shimadzu Confidence. Измерения стационарной флуоресценции и флуоресценции с временным разрешением проводили на спектрофлуориметре FluorTime 300 PicoQuant с лазером LDH-P-C-450 в качестве источника возбуждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие в структуре карбазол-содержащих порфириновых комплексов, включая СоР и дендример первой генерации [24], карбазольных фрагментов проявляется в специфике их ЭСП (рис. 1). Как и в спектрах (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)кобальта(II) (СоТРР), полосы Соре ($1a_{1g} \rightarrow 2e_u$) и Q-полоса ($1a_{1g} \rightarrow 1e_u$) наблюдаются в спектрах при 420 и 530 нм соответственно. Дополнительно в спектрах появляются полосы в области 200–400 нм, отвечающие за поглощение карбазольных фрагментов. В случае комплекса кобальта(II) с дендримером второй генерации (СоР) поглощение в этой области, как и следовало ожидать [8], гораздо интенсивнее.

С целью получения новой донорно-акцепторной системы, способной к фотоиндуцированному переносу электрона, и установления влияния степени ветвления периферийных заместителей на свойства упомянутой системы была изучена реакция координации между новым дендримерным порфириновым комплексом СоР и молеку-

лярным лигандом RuC_{60} , способными выступать соответственно как донор и акцептор электрона в составе образующегося координационного комплекса при его фотовозбуждении. По изменению ЭСП СоР при изменяющейся концентрации RuC_{60} и в ходе реакции в реакционных смесях всех взятых составов (см. Экспериментальную часть) идентифицированы два равновесия в ходе реакции, первое из которых устанавливается сразу после сливания растворов реагентов, а второе — во времени с измеримой скоростью. Первое равновесие ($\tau = 0$) характеризуется постепенным уменьшением интенсивности поглощения в полосе Соре при всех составах реакционных смесей СоР– RuC_{60} , второе ($\tau = \infty$) — смещением полосы Соре от 420 до 438 нм. На рис. 2а представлена спектральная картина для реакции во времени в реакционной смеси одного конкретного состава, характерная и для всех других взятых составов. Несмотря на введение объемных заместителей на периферию макроцикла, динамика спектров повторяет картину при взаимодействии с RuC_{60} производных СоТРР [26, 33], в том числе {5,15-бис[3,5-бис(*трет*-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-(4-(3,6-ди-*трет*-бутил-9Н-карбазол-9-ил)фенокси)пиримидин-5-ил]порфинато}кобальта(II) (рис. 1, формула 1) [24].

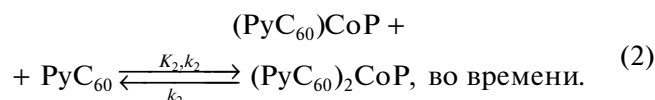
Количественно описать оба равновесия и скорость второй стадии реакции удается благодаря зарекомендовавшему себя подходу, основанному на спектрофотометрическом времязависимом титровании (обработка данных по спектрофотометрическому титрованию при $\tau = 0$ и ∞ после прохождения медленной реакции в смесях всех составов) [34].

Состав образующихся координационных комплексов (донорно-акцепторных систем) СоР с RuC_{60} , участвующих в быстром и медленном равновесиях, определяли из линейных зависимостей

$\lg I - \lg C_{\text{PyC}_{60}}$. Тангенс угла наклона ($\text{tg}\alpha$) прямых равен соответственно 0.9 и 1.02 (рис. 3), что означает участие по одной молекуле PyC_{60} и образование комплексов состава 1 : 1 в обоих равновесиях. Численные значения констант устойчивости равны: $K_1 = (6.8 \pm 1.5) \times 10^4$ ($\lg K_1 = 4.8$) и $K_2 = (1.5 \pm 0.2) \times 10^4$ ($\lg K_2 = 4.2$) л/моль. Константа устойчивости $(\text{PyC}_{60})_2\text{CoP}$ K ($K_1 \times K_2$) = $(9.9 \pm 2.4) \times 10^8$ л²/моль² ($\lg K = 9.0$).

При изучении кинетики медленной реакции, идущей после установления быстрого равновесия до второго равновесия, определен первый порядок по $(\text{PyC}_{60})\text{CoP}$, а значит и по CoP (квазиравновесие). Эффективные константы скорости ($k_{2\text{эф}}$) представлены в табл. 1.

Линейные зависимости $\lg k_{2\text{эф}} [\text{с}^{-1}] - f(\lg C_{\text{PyC}_{60}} [\text{моль/л}])$ с тангенсом угла наклона, близким к 1 ($\text{tg}\alpha = 0.72$) (рис. 2б), свидетельствуют о первом порядке реакции по PyC_{60} . Численное значение константы скорости $k_2 = 7.7 \pm 0.5$ моль⁻¹ л с⁻¹. Константа скорости k_{-2} (k_2/K_2) = 5.3×10^{-4} с⁻¹ (7.7 моль⁻¹ л с⁻¹ / 1.5×10^4 л моль⁻¹). Значения скоростей прямой и обратной реакций медленного равновесия подтверждают возможность пренебрежения обратной реакцией при изучении кинетики медленного двухстороннего процесса в реакции CoP с PyC_{60} . По представленным данным, образование гексакоординационного порфиринового (1 : 2) комплекса кобальта(II), структура которого подтверждена физико-химическими методами (см. далее), проходит через промежуточный пентакоординационный (1 : 1) комплекс:



Проведенные исследования показали, что комплексы кобальта(II) с замещенными по мезо- и β -положениям порфиринами координируют две молекулы PyC_{60} по однотипному механизму, описанному выше. Информация о стабильности донорно-акцепторных диад и триад на основе порфириновых комплексов кобальта(II) и PyC_{60} представлена в табл. 2. Значения констант устойчивости K изученных донорно-акцепторных систем находятся в диапазоне $10^8 - 10^{10}$ л²/моль². Введение различных заместителей на периферию макроцикла порфириновых комплексов кобальта(II) влияет как на величину общей константы устойчивости, так и на вклады величин K_1 и K_2 в ее значение. Несмотря на достаточно высокое значение общей константы устойчивости для новой триады $(\text{PyC}_{60})_2\text{CoP}$, видно, что K_2 для данного комплекса имеет самое низкое значение, кото-

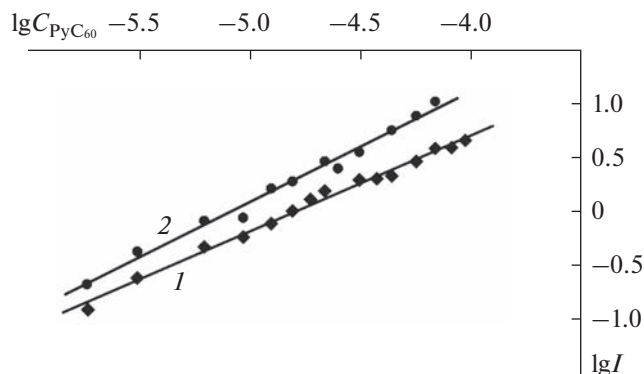


Рис. 3. Зависимости $\lg I$ от $\lg C_{\text{PyC}_{60}}$ для реакции CoP с PyC_{60} при 298 К при $\tau = 0$ ($\text{tg}\alpha = 0.89$, $R^2 = 0.99$) (1) и $\tau = \infty$ ($\text{tg}\alpha = 1.02$, $R^2 = 0.98$) (2).

рое в 80 раз меньше, чем для донорно-акцепторного комплекса на основе PyC_{60} и CoTBPP , имеющего донорные заместители в *пара*-положениях фенильных колец порфиринового макроцикла, и в 10 раз меньше, чем для триады, образованной карбазол-содержащим порфирином кобальта(II) первой генерации. Таким образом, введение объемных заместителей уменьшает значение K_2 триады, но увеличивает сродство к PyC_{60} при образовании диады (табл. 2).

Константа устойчивости новой донорно-акцепторной триады $(\text{PyC}_{60})_2\text{CoP}$ была определена также методом флуоресцентного титрования. Поскольку порфирины кобальта(II) не флуоресцируют, т. к. ион Co имеет частично заполненную открытую *d*-оболочку и сопряженная π -система изменяется за счет перекрывания *d* π -орбиталей металла и π^* -орбиталей порфирина [35], была изучена флуоресценция PyC_{60} при различных добавках CoP . Известно, что фуллерены C_{60} , C_{70} [36] и их производные [37, 38] обладают способностью флуоресцировать с низким квантовым выходом. Для растворов C_{60} и C_{70} в толуоле это значение составляет 2.6×10^{-4} и 5.7×10^{-4} соответственно.

Таблица 1. Эффективные константы скорости ($k_{2\text{эф}}$) реакции $(\text{PyC}_{60})\text{CoP}$ с PyC_{60} в толуоле при 298 К

$C_{\text{PyC}_{60}} \times 10^5$, моль/л	$(k_{2\text{эф}} \pm \delta k_{2\text{эф}}) \times 10^3$, с ⁻¹
1.9	2.8 ± 0.2
2.5	3.4 ± 0.2
3.1	4.3 ± 0.2
4.4	6.0 ± 0.4
5.6	6.6 ± 0.5
6.9	7.2 ± 0.4
8.1	7.6 ± 0.3
9.4	9.6 ± 0.3

Таблица 2. Константы устойчивости донорно-акцепторных систем порфириновых комплексов кобальта(II) с RuC_{60}

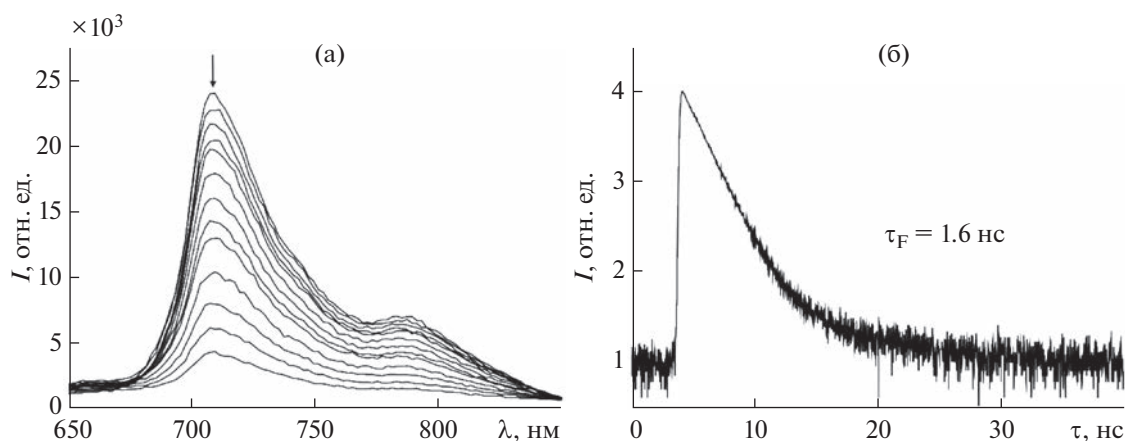
Комплекс	K_1 , л/моль	K_2 , л/моль	$K = K_1 \times K_2$, л ² /моль ²
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$	$(5.4 \pm 1.2) \times 10^4$	$(8.7 \pm 1.4) \times 10^4$	$(4.7 \pm 1.2) \times 10^9$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTIPP}^1$	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^4$	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^5$	$(3.2 \pm 0.9) \times 10^9$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoDTBCP}^2$	$(6.1 \pm 1.73) \times 10^4$	$(1.5 \pm 0.4) \times 10^5$	$(9.2 \pm 2.9) \times 10^9$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$	$(6.8 \pm 1.5) \times 10^4$	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^4$	$(9.9 \pm 2.4) \times 10^8$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP(2-Py)}^3$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^4$	$(5.8 \pm 0.6) \times 10^5$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTBPP}^4$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^4$	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^6$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTTP}^5$	$(2.3 \pm 0.2) \times 10^4$	$(6.4 \pm 0.3) \times 10^5$	$(1.5 \pm 0.9) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoOEP}^6$	$(4.3 \pm 1.0) \times 10^4$	$(9.6 \pm 2.2) \times 10^5$	$(4.1 \pm 1.1) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoT(CF}_3\text{P)}^7$	$(5.9 \pm 1.5) \times 10^4$	$(7.4 \pm 1.7) \times 10^5$	$(4.4 \pm 1.3) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP(OC}_8\text{H}_{17})^8$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^5$	$(4.0 \pm 0.9) \times 10^5$	$(4.5 \pm 1.0) \times 10^{10}$

¹TIPP – дианион 5,10,15,20-тетра(4-изопропилфенил)порфина.²Формула **1** на рис. 1.³P(2-Py) – дианион 2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтил-5-(2-пиридил)порфина.⁴TBPP – дианион 5,10,15,20-тетра(*трет*-бутилфенилфенил)порфина.⁵TTP – дианион 5,10,15,20-тетра(4-толилфенил)порфина.⁶OEP – дианион 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфина.⁷T(CF₃P)P – дианион 5,10,15,20-тетра(4-трифторметилфенил)порфина.⁸TPP(OC₈H₁₇) – дианион 5,10,15,20-тетра(4-октилоксифенил)порфина.

Квантовый выход для RuC_{60} равен 5.3×10^{-4} [33]. При взаимодействии RuC_{60} с CoP происходит тушение его флуоресценции (рис. 4а).

Анализ линейной части зависимости относительной интенсивности флуоресценции от концентрации тушителя позволяет определить константу Штерна–Фольмера K_{sv} . Значение константы K_{sv} 5.8×10^4 л/моль. Оценка стабильности полученной системы была проведена с помощью анализа уравнения Бенези–Хильдебранда. Кон-

станта $K_{\text{BH}} = 3.8 \times 10^9$ л²/моль². Это значение хорошо согласуется с данными, полученными из спектрофотометрического титрования. Для определения возможного механизма тушения флуоресценции при связывании RuC_{60} с CoP были получены значения времени жизни флуоресценции RuC_{60} для растворов RuC_{60} –CoP в толуоле при различных добавках CoP (рис. 4б). Установлено, что время жизни флуоресценции RuC_{60} остается неизменным в смесях RuC_{60} –CoP и соответствует

**Рис. 4.** Тушение флуоресценции RuC_{60} при его взаимодействии с CoP (а). Кинетика затухания флуоресценции RuC_{60} в толуоле с добавкой CoP ($C_{\text{CoP}} = 4.62 \times 10^{-6}$ моль/л) (б).

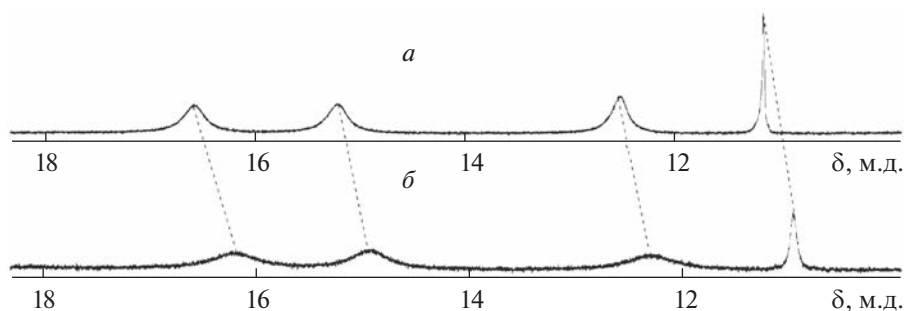


Рис. 5. ^1H ЯМР-спектры CoP (а) и донорно-акцепторного комплекса $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$ (б) в CDCl_3 .

значению 1.6 нс. Некоординированный RuC_{60} демонстрирует биэкспоненциальное затухание с временем жизни флуоресценции (τ_0) ~ 1.6 нс [33]. Такое поведение связано со статическим механизмом тушения флуоресценции RuC_{60} при координации его с CoP .

Значения K_{sv} и времени жизни флуоресценции RuC_{60} позволяют вычислить бимолекулярную константу скорости тушения $k_q = K_{\text{sv}}/\tau_0 = 3.6 \times 10^{13}$ л/моль с. Большое значение константы указывает на эффективное тушение RuC_{60} порфирином кобальта(II).

Образование новой донорно-акцепторной триады было дополнительно подтверждено данными ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии. ^1H ЯМР-исследования (рис. 5) выявили связывание пиридиновой группы RuC_{60} с ионом металла CoP . При координации RuC_{60} сигналы протонов пиррольных фрагментов (H_β) порфиринового макроцикла при 16.57 и 15.20 м.д., проявляющиеся в виде двух уширенных синглетов, претерпевают смещение в сильное поле на 0.39 и 0.26 м.д. соответственно. Такое смещение объясняется уменьшением дезэкранирующего эффекта кольцевого тока в порфириновом макроцикле вследствие образования донорно-акцепторных связей $\text{Co}-\text{N}_{\text{RuC}_{60}}$. Действительно, результаты DFT расчета ($\text{B3LYP} + \text{D3BJ}/6-31\text{G}$) для родственных структур демонстрируют существенную дестабилизацию ВЗМО при образовании триады [39]. В случае дендримерного порфирина кобальта(II) первой генерации (рис. 1, формула 1) образование триады с RuC_{60} сопровождается также сильнопольным сдвигом H_β -сигналов и их проявлением в виде уширенного мультиплета [24]. В случае CoTPP и $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$ сигналы β -протонов проявляются в виде одного уширенного синглета при 15.94 и 13.50 м.д. соответственно [28]. Таким образом, периферийные заместители порфиринового макроцикла оказывают влияние не только на положение сигнала, но и на величину его сдвига при образовании порфирин-фуллереновых триад.

Анализ ИК-спектра $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$ по сравнению со спектрами отдельных ее компонентов подтверждает, что в образовании триады участвует пиридиновая группа фуллера[60]пирролидина. Проявление новой связи в виде сигнала при 450 см^{-1} свидетельствует об образовании именно связи $\text{Co}-\text{N}_{\text{RuC}_{60}}$ (рис. 6) [40]. ИК-спектр триады состоит из сигналов колебаний порфиринового макроцикла, находящихся в высокочастотной области $1600\text{--}800\text{ см}^{-1}$, и колебаний фуллера[60]пирролидина, лежащих в низкочастотной области $800\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Полосы фуллеренового каркаса C_{60} проявляются при 574 и 527 см^{-1} [41] и не меняют своего положения при образовании триады, тогда как колебательные частоты пиридинового и пирролидинового колец фуллерена смещаются примерно на $1\text{--}12\text{ см}^{-1}$ по сравнению с частотами колебаний связей исходного RuC_{60} . Отсутствие смещения скелетных колебаний пиррольных колец CoP в спектре триады указывает на то, что Co остается в плоскости макроцикла при координации двух молекул RuC_{60} , это подтверждается теоретическими расчетами, сделанными на примере изоструктурного дендримерного комплекса первой генерации [24].

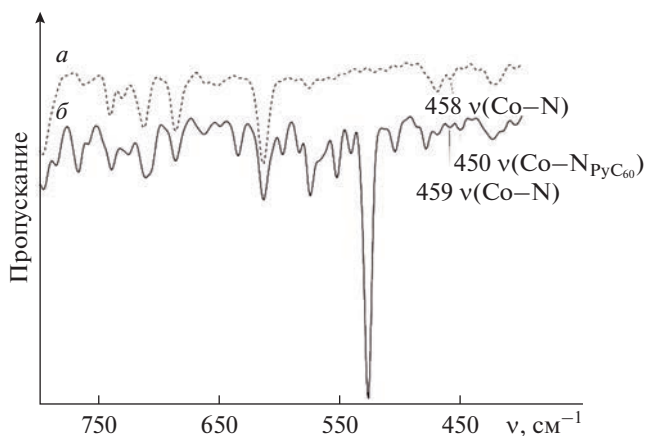


Рис. 6. ИК-спектры CoP (а) и $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$ (б) в KBr .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен и исследован физико-химическими методами новый дендримерный порфириновый комплекс кобальта(II), содержащий 3,5-бис(трет-бутил)фенил- и 3,5-бис-(3,6-ди-трет-бутилкарбазол-9-ил)феноксигруппы (CoP). Реакция образования донорно-акцепторной системы (триады) на его основе с RuC_{60} изучена методами УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии. Константы устойчивости, полученные этими методами $((9.9 \pm 2.4) \times 10^8$ и $3.8 \times 10^9 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2}$ соответственно), близки. Представлена корреляция констант устойчивости донорно-акцепторных систем на основе порфиринов кобальта с их химическим строением. Методом времяразрешенной флуоресцентной спектроскопии определены минимальные изменения времени жизни флуоресценции RuC_{60} с возрастающими добавками CoP и его среднее значение, равное 1.6 нс. Структура новой супрамолекулярной триады $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$ дополнительно подтверждена методами ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20090).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sutton L.R., Scheloske M., Pirner K.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 33. P. 10370. <https://doi.org/10.1021/ja048983d>
2. D'Souza F., Ito O. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 13. P. 1410. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.002>
3. Миронов А.Ф. // Макрогетероциклы. 2011. Т. 4. № 3. С. 186.
4. Nikolaou V., Charisiadis A., Stangel C. et al. // J. Carbon Res. 2019. V. 5. № 3. P. 57. <https://doi.org/10.3390/c5030057>
5. Лебедева В.С., Миронова Н.А., Рузиев Р.Д. и др. // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11. № 4. С. 339. <https://doi.org/10.6060/mhc1806901>
6. Моторина Е.В., Климова И.А., Бичан Н.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1779. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600712>
7. Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1469. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20110197>
8. Loiseau F., Campagna S., Hameurlaine A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 32. P. 11352. <https://doi.org/10.1021/ja0514444>
9. Organista-Mateos U., Martínez-Klimov M.E., Pedro-Hernández L.D. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2017. V. 343. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.04.020>
10. Maes W., Dehaen W. // Eur. J. Org. Chem. 2009. V. 2009. № 28. P. 4719. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200900512>
11. Albrecht K., Kasai Y., Kuramoto Y. et al. // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 9. P. 865. <https://doi.org/10.1039/c2cc36451d>
12. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Ksenofontov A.A. et al. // Dyes Pigm. 2022. V. 204. P. 110470. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110470>
13. Gruzdev M.S., Chervonova U.V., Ksenofontov A.A. et al. // Opt. Mater. 2021. V. 122. P. 111661. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111661>
14. Сюткин Р.В., Абашев Г.Г., Шкляева Е.В. и др. // Журн. орг. химии. 2011. Т. 47. № 4. С. 532.
15. Груздев М.С., Червонова У.В., Венедиктов Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 6. С. 964.
16. Staderini M., Vanni S., Baldeschi A.C. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2023. V. 245. P. 114923. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2022.114923>
17. Banerjee A., Kundu S., Bhattacharyya A. et al. // Org. Chem. Frontiers. 2021. V. 8. № 11. P. 2710. <https://doi.org/10.1039/d1qo00092f>
18. Çelik F., Aydın A., Bektaş K.İ. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 10. P. 2145. <https://doi.org/10.1134/s1070363222100279>
19. Скрылькова А.С., Егоров Д.М., Тарабанов Р.В. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 91. С. 1627. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21100206>
20. Devi E.R., Sreenivasulu R., Rao M.V.B. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 6. P. 1105. <https://doi.org/10.1134/s1070363221060189>
21. Xu T., Lu R., Liu X. et al. // Org. Lett. 2007. V. 9. № 5. P. 797. <https://doi.org/10.1021/ol062979k>
22. El-Khouly M.E., Kang E.S., Kay K.-Y. et al. // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. № 10. P. 2854. <https://doi.org/10.1002/chem.200601254>
23. Guo Q., Chen L., Pan S. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 37. P. 13164. <https://doi.org/10.1039/c8dt02275e>
24. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Gruzdev M.S. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. № 20. P. 9053. <https://doi.org/10.1039/d1nj00980j>
25. Subedi D.R., Jang Y., Ganesan A. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2021. V. 25. № 05–06. P. 533. <https://doi.org/10.1142/s1088424621500449>
26. Ovchenkova E.N., Motorina E.V., Bichan N.G. et al. // J. Organomet. Chem. 2022. V. 977. P. 122458. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2022.122458>

27. Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Груздев М.С. и др. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 3. С. 734. <https://doi.org/10.26902/JSC20180332>
28. Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Мозгова В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 490. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19050027>
29. Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Мозгова В.А. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 873.
30. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Kudryakova N.O. et al. // J. Coord. Chem. 2017. V. 70. № 14. P. 2371. <https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1335867>
31. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Ksenofontov A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2021. V. 326. P. 115306. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115306>
32. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Mозгова V.A. et al. // Polyhedron. 2021. V. 203. P. 115223. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115223>
33. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Mозгова V.A. et al. // Molecules. 2022. V. 27. P. 8900. <https://doi.org/10.3390/molecules27248900>
34. Lomova T.N., Motorina E.V., Klyuev M.V. // Macrohet-erocycles. 2013. V. 6. № 4. P. 327. <https://doi.org/10.6060/mhc1306441>
35. Liu Y., Bian Y., Zhang Y. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. № 22. P. 5349. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c01123>
36. Ma B., Sun Y.-P. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. № 10. P. 2157. <https://doi.org/10.1039/p29960002157>
37. Brites M.J., Santos C., Nascimento S. et al. // New J. Chem. 2006. V. 30. № 7. P. 1036. <https://doi.org/10.1039/b601649a>
38. Luo C., Fujitsuka M., Watanabe A. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94. № 4. P. 527. <https://doi.org/10.1039/a706672d>
39. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Tsaturyan A.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 4010. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11661>
40. Thornton D.A., Verhoeven P.F.M. // Spectrosc. Lett. 1995. V. 28. № 4. P. 587. <https://doi.org/10.1080/00387019508009902>
41. Martin M.C., Du X., Kwon J. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 1. P. 173. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.173>

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 54.057+544.723.212

СИНТЕЗ Fe-ZIF И ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ ЦИНКА И МЕДИ НА ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

© 2023 г. А. А. Карасева^а, Д. В. Филиппов^{а, *}, А. С. Вашурин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: filippov@isuct.ru

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

После доработки 01.03.2023 г.

Принята к публикации 02.03.2023 г.

Предложен метод синтеза цеолитного имидазолатного каркаса на основе Fe(III) при различных соотношениях металл/линкер, который используется в качестве сорбента для извлечения ионов цинка(II) и меди(II). Для полученных материалов установлено, что частицы имеют гексагональную структуру и представляют собой микрогетерогенную систему со средним размером частиц 0.05–0.1 мкм. Получены изотермы адсорбции азота в порах Fe-ZIF. В результате их обработки найдены параметры пористой структуры синтезированных образцов. Исследована адсорбция ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} из водных растворов при температуре 298.15 К и показана их высокая степень извлечения. Процесс адсорбции ионов меди и цинка во всех случаях является самопроизвольным. Максимальная степень заполнения активных центров поверхности достигает 0.96 и 0.71 для меди и цинка соответственно. Установлено протекание адсорбции в объеме энергетически однородного пористого адсорбента и преобладание в структуре 2-этилимидазолатата железа(III) микропор.

Ключевые слова: металлоорганические каркасные структуры, удельная поверхность, адсорбция, цеолитные имидазолатные каркасы, сорбционная емкость, степень извлечения, ионы тяжелых металлов

DOI: 10.31857/S0044457X22602292, EDN: RIDOQM

ВВЕДЕНИЕ

Цеолитные имидазолатные каркасы (ZIF) состоят в основном из атомов переходных металлов, таких как Fe, Co, Zn, и органических линкеров, в качестве которых используются производные имидазола [1–3]. Как и цеолиты, данные материалы имеют высокую термическую и химическую стабильность [4]. Также ZIF характеризуется структурной жесткостью неорганических материалов и функциональной гибкостью органических [5–8]. Они привлекают к себе внимание благодаря возможности тонкой настройки их структуры и варьирования таких характеристик, как объем и форма пор, удельная поверхность, биосовместимость, функциональная модификация поверхности [9]. В связи с этим ZIF находят широкое применение в сорбции, катализе, медицине, разделении и хранении газов и т.д. [10, 11]. Имеется ряд работ, доказывающих эффективность использования ZIF в сорбции ионов тяжелых металлов. Показано, что ZIF могут сорбировать ионы Cu^{2+} , Au^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cs^+ [12–22]. Однако следует отметить, что для используемых в данных работах структур характер-

ны низкая степень извлечения ионов тяжелых металлов и значительное время установления сорбционного равновесия.

На сегодняшний день известен достаточно широкий спектр методов синтеза ZIF. Среди наиболее эффективных можно выделить гидро(сольво)термальный метод, синтез с помощью микроволн и метод прямого смешения [23, 24].

Цель настоящей работы – получение 2-этилимидазолатата железа(III) и исследование его сорбционной способности по отношению к ионам Cu^{2+} и Zn^{2+} из водных растворов. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез Fe-ZIF модифицированным методом прямого смешения за счет применения ПАВ и варьирования соотношения металл/линкер;
- изучение структурных характеристик полученного Fe-ZIF;
- исследование сорбции ионов цинка(II) и меди(II) из водных растворов при температуре 298.15 К;
- изучение механизма сорбции с целью установления возможности применения Fe-ZIF в качестве сорбента для различных процессов.

Выбор именно 2-этилимидазолат железа в качестве прекурсора для сорбента связан прежде всего с ограниченностью информации по методам синтеза и физико-химическим характеристикам как самого Fe-ZIF, так и процессов с его участием.

Кроме того, нельзя исключать возможной большей сорбционной способности синтезированных материалов по отношению к ионам тяжелых металлов по сравнению с другими ZIF.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитрат железа нонагидрат ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, х. ч.), 2-этилимидазол (Sigma Aldrich, >98.0%), N,N-диметилдодециламин-N-оксид (х. ч.) использовали без дополнительной очистки.

Образцы 2-этилимидазолат железа(III) синтезировали следующим методом. Навески неорганической соли и 2-этилимидазола растворяли в 25 мл дистиллированной воды. Далее готовили раствор N,N-диметилдодециламин-N-оксида (ДДАО) путем растворения в 50 мл дистиллированной воды 550 мкл ДДАО при постоянном перемешивании (300 об/мин). Спустя 2 мин добавляли раствор неорганической соли к раствору ДДАО, а затем приливали раствор 2-этилимидазола. Реакционную смесь выдерживали в течение 30 мин при температуре 25°C и постоянном перемешивании (500 об/мин). Далее образцы отделяли от раствора центрифугированием и трижды промывали дистиллированной водой, а затем изопропиловым спиртом. После этого образцы сушили в вакуумном сушильном шкафу при 60°C до постоянной массы. Параллельно проведено две серии синтезов с различным мольным соотношением металл : 2-этилимидазол. Соотношения прекурсоров $\text{M}^{n+} : \text{Im}$ в первой группе составляли 1 : 4, во второй — 1 : 8 при концентрации M^{n+} 0.2 ммоль.

Для определения качественного состава образцов были получены ИК-спектры синтезированных соединений, которые фиксировали на приборе IR-Affinity-1S в области 400–4000 cm^{-1} с использованием приставки НПВО для анализа в средней и дальней ИК-областях Specac Quest ATR Accessory GS10800 Seives. Визуализацию спектров и их анализ осуществляли при помощи программного обеспечения LabSolutions IR. Пробы для проведения анализа представляли собой сухие порошки образцов без какой-либо дополнительной подготовки, ИК-спектры снимали без использования KBr.

Структуру и морфологию образцов определяли на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA 3 SBH при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Расчеты величин удельной поверхности и радиуса пор образцов проводили путем обработки изотерм, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Сорби-MS при температуре 77 К и давлении адсорбата 760 мм рт. ст. Площадь удельной поверхности 2-этилимидазолат железа вычисляли по методу А.В. Киселева:

$$S_{\text{уд}} = \frac{RT}{\sigma} \int_{a_k}^{a_m} \ln \frac{P_s}{P} da, \quad (1)$$

где $\int_{a_k}^{a_m} \ln \frac{P_s}{P} da$ — площадь под десорбционной кривой изотермы адсорбции, построенной в координатах $\ln P_s/P - a$; a_k и a_m — значения адсорбции, соответствующие началу и концу капиллярной конденсации. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам и характеристики пор рассчитывали по уравнению Кельвина. Изучение адсорбционных свойств Fe-ZIF по отношению к ионам Cu^{2+} и Zn^{2+} проводили в статических условиях. Для построения изотермы адсорбции в работе использовали метод неизменных навесок (0.1 г сорбента) и переменных концентраций. Концентрацию солей в водных растворах варьировали от 0.1 до 1.0 ммоль/л. Концентрацию ионов меди до и после сорбции определяли с помощью спектрофотометра Unicо 2800 в диапазоне длин волн 300–1000 нм в кювете толщиной 1 см при $\lambda_{\text{max}} = 650$ нм. Во время проведения эксперимента ячейку термостатировали при температуре 298.15 К. Концентрацию ионов цинка до и после сорбции определяли флуориметрическим методом, который основан на образовании комплексного соединения с 8-меркаптохинолином в среде ацетатного буфера (рН 4.6–4.9), экстракции его хлороформом и измерении интенсивности флуоресценции экстракта на анализаторе жидкости Флюорат-02.

Сорбционную емкость (J , ммоль/г) вычисляли по формуле (2):

$$J = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} V, \quad (2)$$

где C_0 и $C_{\text{равн}}$ — исходная и равновесная концентрация металла в растворе, ммоль/л; V — объем раствора, л; m — масса адсорбента, г.

Формальную обработку полученных изотерм адсорбции ионов металлов осуществляли в рамках модели мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. Численные значения предельных адсорбций и адсорбционных коэффициентов определяли по стандартной методике в линейных координатах соответствующей изотермы. Также были рассчитаны величины констант Генри. По физическому смыслу они совпадают с термодинамическими

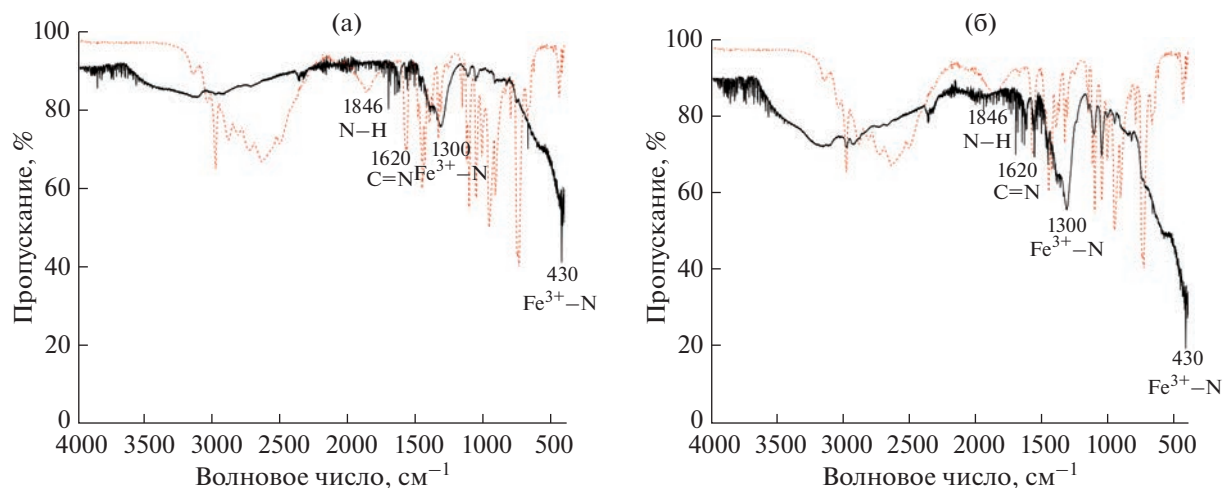


Рис. 1. ИК-спектр Fe-ZIF: а – материал 1 (1 : 4), б – материал 2 (1 : 8). Сплошная линия – Fe-ZIF, пунктирная линия – 2-этилимидазол.

коэффициентами распределения адсорбата при низких концентрациях растворенного вещества.

В рамках формальной обработки по величинам адсорбции и определенной предельной адсорбции были получены максимальные степени заполнения поверхности (θ_i). Кроме того, по известным термодинамическим соотношениям определено изменение энергии Гиббса $\Delta_a G^\circ(\theta)$ в ходе адсорбции в условиях проведения эксперимента.

Константы распределения K_d были рассчитаны как отношение величин адсорбции к равновесным концентрациям соли в растворе и использовались в качестве дополнительной информации по параметрам адсорбционных взаимодействий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для образцов были получены дифрактограммы. Они характеризуются наличием хорошо разрешенных пиков в интервале углов 5° – 50° . Доминантные пики находятся при $2\theta = 9^\circ, 12^\circ, 18^\circ$ и 45° , что подтверждает образование каркасных соединений и наличие кристаллической фазы. Пик в области 45° указывает на наличие металлического железа.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 1), для каждой серии полученных образцов наблюдается валентное колебание Fe^{3+} –N в области частот 430 см^{-1} , что может говорить о формировании связи Fe^{3+} –2-этилимидазол и обуславливает образование координационных связей в металлоорганическом каркасе.

Вырождение валентного колебания при 1846 см^{-1} , соответствующего связи N–H 2-этилимидазола, свидетельствует об отсутствии некоор-

динированных молекул. Валентные колебания связи C=N в области 1620 см^{-1} указывают на соответствующие связи в кольце 2-этилимидазола. Уширенные пики в области 1300 – 1450 см^{-1} говорят об образовании комплексов через связь железа с атомом азота в гетероцикле 2-этилимидазола.

Молярное соотношение металл/линкер и сопутствующие добавки, улучшающие и ускоряющие течение синтеза, как правило, существенно влияют на морфологию получаемых образцов каркаса [25]. Однако в данной работе установлено, что образцы, полученные при различных молярных соотношениях, имеют схожую морфологию. Результаты электронно-микроскопических исследований морфологии частиц Fe-ZIF представлены на рис. 2.

Очевидно, что частицы Fe-ZIF имеют гексагональную структуру. Образец представляет собой микрогетерогенный материал со средним размером частиц 0.05 – 0.1 мкм , при этом частицы агрегированы в кластеры.

Обработка изотерм капиллярной конденсации (рис. 3), полученных в ходе низкотемпературной адсорбции азота, позволила определить площадь поверхности с использованием уравнения (1), которая для материалов 1 и 2 составила 430 и $502\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Существенная разница в величинах удельной поверхности обусловлена, вероятно, различной степенью агрегации при варьировании соотношения лиганд/металл в Fe-ZIF.

Для 2-этилимидазола железа характерно наличие микропор со средним диаметром от 1.84 до 1.94 нм для различных образцов (рис. 4). Структурные характеристики материалов представлены в табл. 1.

Адсорбцию ионов изучали на материале 2, так как он имеет более высокие значения удельной

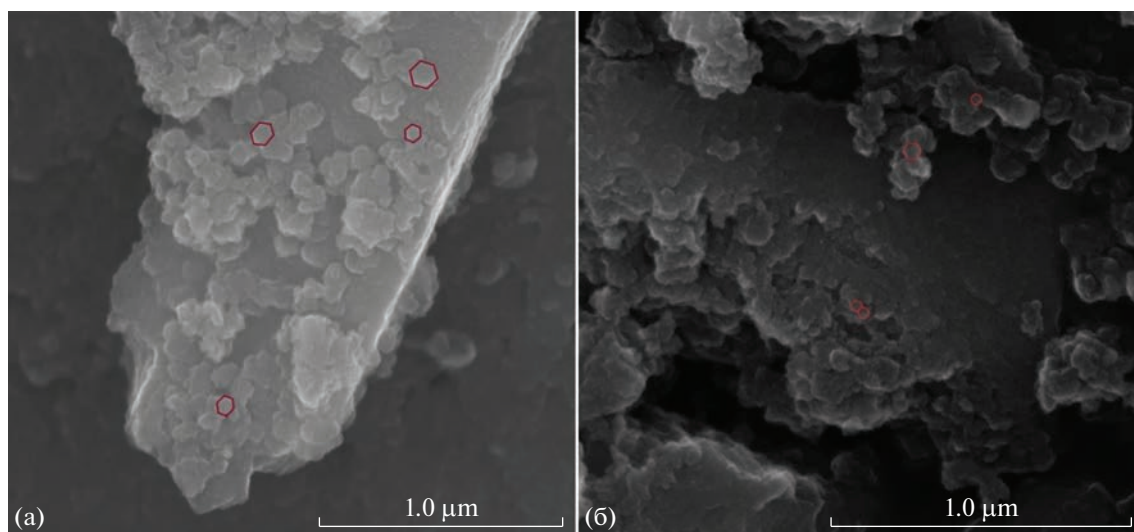


Рис. 2. СЭМ-изображение Fe-ZIF (а — образец 1, б — образец 2).

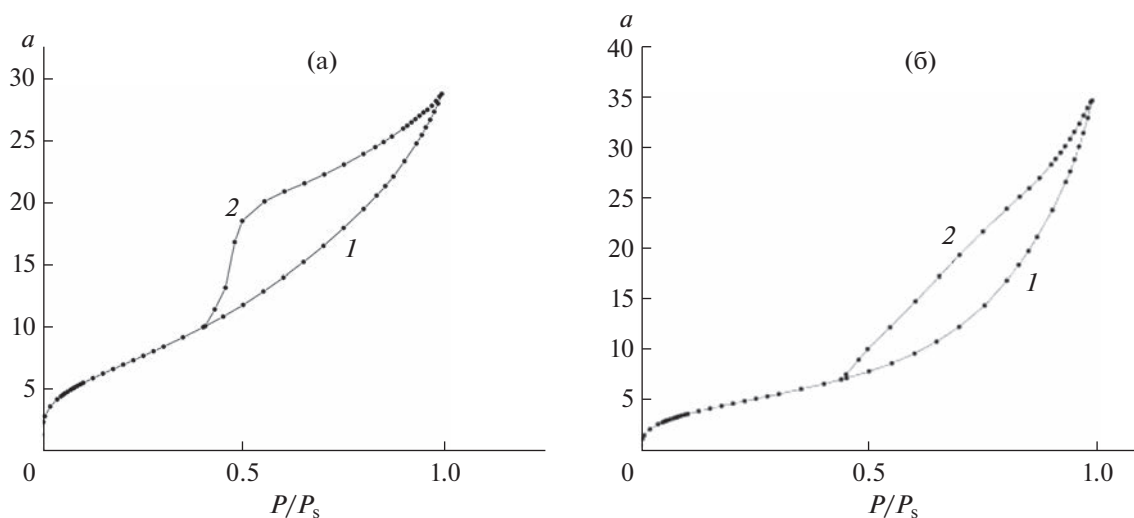


Рис. 3. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота в порах различных образцов 2-этилимидазолатата железа. а — материал 1 (1 : 4), б — материал 2 (1 : 8).

поверхности. По результатам тестовых измерений значений сорбционной емкости во времени установлено, что равновесие в системе Fe-ZIF—раствор соли достигается при времени контакта в интервале 70–90 мин. Синтезированные структуры характеризуются высокой скоростью установ-

ления адсорбционного равновесия, в то время как, по данным [26], при извлечении тяжелых металлов имидазолатными каркасными соединениями различной природы достижение равновесия наблюдается при контактировании от 180 до 420 мин.

Результаты экспериментальных исследований (по формуле (2)) позволили определить величины сорбционной емкости J . Необходимо отметить, что сорбционную емкость по физическому смыслу следует рассматривать в качестве величины избыточной адсорбции. Однако для корректной оценки термодинамических параметров равновесия необходим переход к полным величинам адсорбции (A). В данной работе адсорбционные

Таблица 1. Обобщенные структурные характеристики материалов 1 и 2

Материал	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{пор}$, нм	d , мкм
1	430	1.84	0.05–0.1
2	502	1.94	0.05–0.1

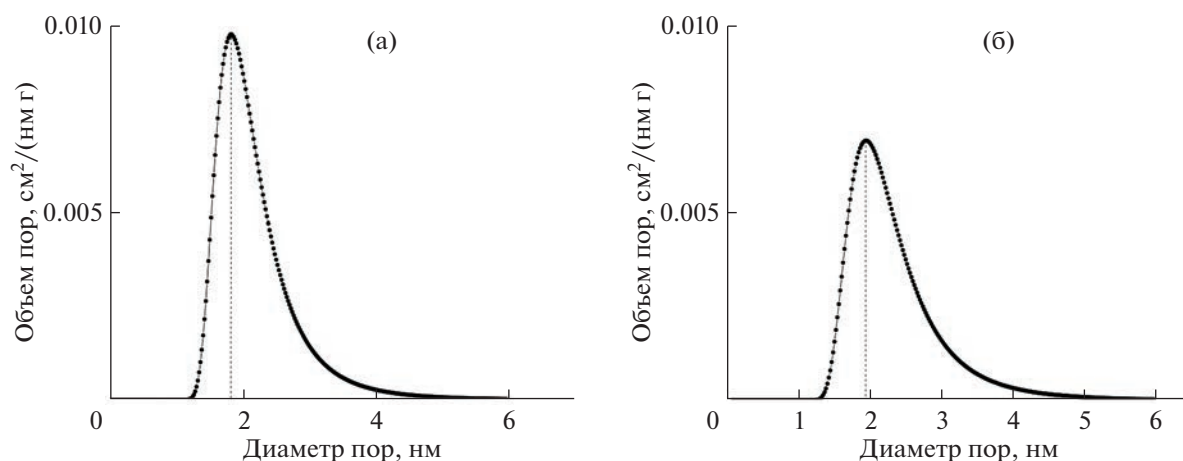


Рис. 4. Дифференциальная кривая распределения пор по радиусам для Fe-ZIF: а – материал **1** (1 : 4), б – материал **2** (1 : 8).

процессы реализовывались в области достаточно низких концентраций солей (от 0.1 до 1 ммоль/г), с практической точки зрения в подобных условиях величины избыточных адсорбций не будут значительно отличаться от полных.

Полученные изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} из водных растворов при температуре 298.15 К приведены на рис. 5.

Характер полученных изотерм идентичен, они имеют ярко выраженный линейный участок в области Генри. Однако при достижении более высоких степеней заполнения адсорбция цинка становится более предпочтительной, что связано с большим радиусом иона Zn^{2+} и, следовательно, с его более высокой адсорбционной способностью по сравнению с Cu^{2+} . Полученные зависимости соответствуют изотермам мономолекулярной адсорбции.

Результаты формальной обработки полученных изотерм адсорбции ионов меди и цинка представлены в табл. 2. Величины коэффициентов распределения K_d в обоих случаях подтверждают высокую степень извлечения ионов из растворов. Адсорбционный коэффициент Лэнгмюра для цинка практически в два раза больше, чем для меди, что коррелирует с более высокими величинами адсорбции Zn^{2+} .

Процесс адсорбции ионов меди и цинка во всех случаях является самопроизвольным, что следует из значений изменения энергии Гиббса. Предельная адсорбция и средняя степень заполнения поверхности в случае сорбции цинка чуть меньше, чем для меди. При этом максимальная степень заполнения активных центров поверхности достигает 0.96 и 0.71 для меди и цинка соответственно. Это, вероятно, связано с недостаточной концентрацией раствора ZnSO_4 , необходи-

мой для формирования плотноупакованного адсорбционного слоя.

Линеаризация экспериментальных данных по адсорбции ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} в координатах изотермы Лэнгмюра и Дубинина–Радушкевича ($n = 2$) подтверждает протекание адсорбции в объеме энергетически однородного пористого адсорбента и преобладание в структуре 2-этилимидазолате железа(III) микропор. Величины A_m , рассчитанные по уравнению Дубинина–Радушкевича, в 20–25 раз выше значений, полученных из модели Лэнгмюра. В ходе адсорбции ионов меди и цинка имеет место ионообменный характер процесса, что также подтверждается значениями характеристической энергии адсорбента E , рассчитанными по линейным координатам уравнения Дубинина–Радушкевича, которые для обоих ионов составляют ~ 10 кДж/моль.

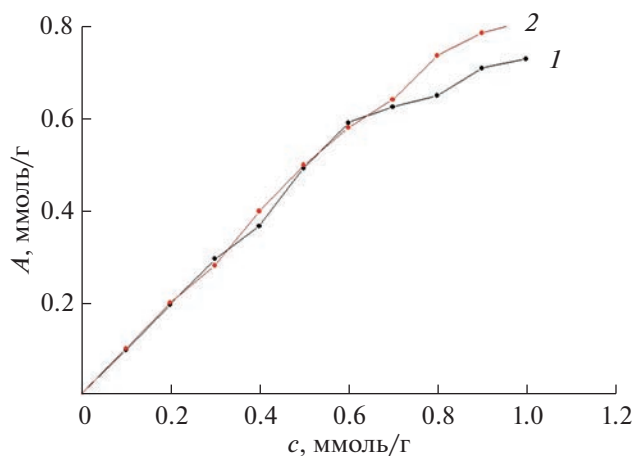


Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} (1) и Zn^{2+} (2) на поверхности Fe-ZIF из водных растворов при температуре 298.15 К.

Таблица 2. Параметры адсорбции ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} на поверхности Fe-ZIF из водных растворов при температуре 298.15 К

Параметр	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Коэффициент распределения K_d	0.90	0.93
Предельная адсорбция A_m , ммоль/г	1.33	1.15
Адсорбционный коэффициент Лэнгмюра b	1.24	2.39
Константа Генри H	1.65	2.75
$\Delta_a G^\circ$, кДж/моль	–0.54	–2.16
Средняя степень заполнения θ	0.62	0.44
Изотерма Фрейндлиха		
n	1.08	1.04
K_F	0.86	0.92
R^2	0.99	0.99
Изотерма Дубинина–Радужкевича		
A_m , ммоль/г	16.11	24.78
E , кДж/моль	10.86	10.97
R^2	0.98	0.99

Кроме того, механизм сорбции ионов тяжелых металлов в порах имидазолатных каркасных соединений заключается, по-видимому, в следующем: в результате частичного разрушения связей Fe–N и образования групп Fe–ОН происходит взаимодействие между адсорбентами через формирование связи Fe–O–Cu или Fe–O–Zn. Сорбция тяжелых металлов может протекать и с участием NH-групп каркасного соединения.

Из линейных координат изотермы Фрейндлиха, которая описывает процесс адсорбции на энергетически неоднородных поверхностях, получены значения характеристических констант K_F и $1/n$ (табл. 2). Во всех случаях значение $n > 1$, что подтверждает факт благоприятного течения адсорбции. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о высокой степени интенсивности протекания сорбционных процессов на развитой пористой поверхности 2-этилимидазолатата железа(III). Это открывает широкие возможности использования подобных структур для доочистки промышленных сточных вод, например гальванических производств, для которых медь и цинк являются основными загрязнителями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и охарактеризованы Fe-ZIF-материалы. Получены сорбционные характеристики процесса извлечения ионов меди(II) и цинка(II) из водных растворов для 2-этилимидазолатата железа(III). Установлено, что равновесие в системе Fe-ZIF–раствор соли достигается при времени контакта 70–90 мин. Линеаризация эксперименталь-

ных данных по адсорбции ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} достигается в линейных координатах изотермы Лэнгмюра и Дубинина–Радужкевича ($n = 2$), что подтверждает протекание адсорбции в объеме энергетически однородного пористого адсорбента и преобладание в структуре 2-этилимидазолатата железа(III) микропор.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект № 22-73-10158.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bhattacharjee S., Jang M.-S., Kwon H.-J.* // Catal. Surv. Asia. 2014. V. 18. P. 101.
<https://doi.org/10.1007/s10563-014-9169-8>
2. *Evans J.D., Garai B., Reinsch H et al.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 380. P. 378.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.002>
3. *Zhu Q.L., Xu Q.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5468.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60472A>
4. *Phan A.N.H., Doonan C.J., Uribe-Romo F.J. et al.* // Acc. Chem. Res. 2010. V. 1. P. 58.
<https://doi.org/10.1021/ar900116g>
5. *Xianbin Liu, Tiantian Liang, Rongtao Zhang et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 13. P. 9643.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c21486>

6. Voronina A.A., Tarasyuk I.A., Marfin Y.S. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 406. P. 5.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.009>
7. Tarasyuk I.A., Kuzmin I.A., Marfin Y.S. et al. // Synth. Met. 2016. V. 217. P. 189.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.03.037>
8. Vashurin A., Marfin Y., Tarasyuk I. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4482>
9. Konnerth H., Matsagar B.M., Chen S.S. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 416.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213319>
10. Sharanyakanth P.S., Mahendran R. // Trends Food Sci. Technol. 2020. V. 104. P. 102.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.08.004>
11. Jie Yang, Ying-Wei Yang // Small. 2020. V. 16.
<https://doi.org/10.1002/smll.201906846>
12. Фуфаева В.А., Филиппов Д.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. С. 24.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216405.6354>
13. Xu G.-R., An Z.-H., Xu K. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 427. P. 213554.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213554>
14. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1326.
15. Rasheed T., Ahmad A., Bilal M. et al. // Chemosphere. 2020. V. 259. P. 127369.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127369>
16. Yajie Chen, Xue Bai, Zhengfang Ye. // Nanomaterials. V. 10. P. 1481.
<https://doi.org/10.3390/nano10081481>
17. Филиппов Д.В., Фуфаева В.А., Шенелев М.В. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 397.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22030084>
18. Rasheed T., Ahmad A., Bilal M. et al. // Chemosphere. 2020. V. 259. P. 127369.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127369>
19. Abdi J., Abedini H. // Chem. Eng. J. 2020. V. 400. P. 125862.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125862>
20. Shen B., Wang B., Zhu L. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1636.
<https://doi.org/10.3390/nano10091636>
21. Begum J., Hussain Z., Noor T. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 015083.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6b66>
22. Manousi N., Giannakoudakis D.A., Rosenberg E. et al. // Molecules. 2019. V. 24. P. 4605.
<https://doi.org/10.3390/molecules24244605>
23. Hidalgo T., Simón-Vázquez R., González-Fernández A., Horcajada P. // Chem. Sci. 2022. V. 13. P. 934.
<https://doi.org/10.1039/D1SC04112F>
24. Zhang Y., Jia Y., Li M., Hou L. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-28015-7>
25. Lashgari M., Yamini Y. // Talanta. 2019. V. 191. P. 283.
26. Rasheed T., Ahmad A., Bilal M. et al. // Chemosphere. 2020. V. 259. P. 127369.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127369>

ВЛИЯНИЕ ТОРСИОННЫХ ДЕФОРМАЦИЙ НА СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

© 2023 г. Е. П. Дьячков^а, Н. А. Ломакин^а, П. Н. Дьячков^{а, *}

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

*e-mail: p_dyachkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 13.03.2023 г.

Теоретически исследовано образование спиновых уровней при деформации кручения нехиральных (*д*, *п*) углеродных нанотрубок. В отсутствие механической деформации нанотрубки обладают инверсионной симметрией и металлическим типом зонной структуры с вырожденными по спину состояниями в области Ферми. Деформация кручения нарушает инверсионную симметрию, превращая трубку в хиральную систему. В результате из-за эффекта Рашбы полностью снимается вырождение уровней и формируются спиновые щели между зонами α - и β -типа.

Ключевые слова: спин-орбитальное взаимодействие, электронные свойства, спинтроника, эффект Рашбы

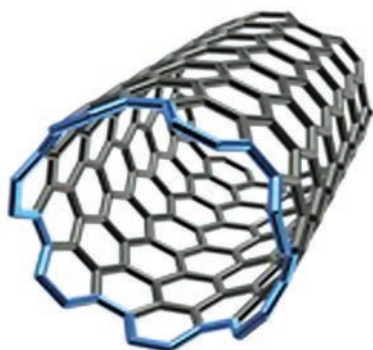
DOI: 10.31857/S0044457X2370023X, **EDN:** RIRENY

ВВЕДЕНИЕ

В экспериментальных исследованиях и расчетах электронной структуры углеродных нанотрубок (УНТ) долгое время пренебрегали спин-орбитальным (СО) взаимодействием. Ситуация изменилась, когда эмпирическим методом линейной комбинации атомных орбиталей в π -электронном приближении были проведены расчеты зонной структуры нехиральных УНТ с учетом СО-вкладов и установлено, что большая кривизна поверхности трубок, связанная с их цилиндрической геометрией, приводит к увеличению эффектов СО-связи на два порядка по сравнению с графеном и образованию оптических щелей ~ 0.1 мэВ [1, 2]. Важная роль кривизны поверхности наноматериалов была также качественно подтверждена континуальной моделью эффективного СО-взаимодействия в изогнутом графеновом слое и фуллеренах [3]. Позднее с помощью измерений влияния магнитного поля на проводимость узкозонных углеродных нанотрубок удалось экспериментально подтвердить, что для электронных уровней на краю оптической щели СО-расщепление действительно может достигать несколько десятых долей мэВ [4–9]. Обнаружение неожиданно большого СО-взаимодействия стимулировало создание на основе УНТ некоторых элементов спинтроники [10–23].

Позднее новые интересные проявления СО-взаимодействий были экспериментально установлены при измерении электрических свойств комплексов УНТ с хиральными биополимерами, например полинуклеотидами, адсорбированными на поверхности трубок [24–27]. Соединение непроводящей хиральной молекулы с проводящим каналом нехиральной УНТ индуцирует появление хиральной компоненты электрического потенциала в области трубки и, как следствие, спиновую поляризацию электронного транспорта через трубку. Этот эффект, называемый “индуцированная хиральностью спиновая селективность” [28–32], предлагают использовать для получения спиновых токов в комплексах УНТ и создания на их основе спиновых фильтров и клапанов.

Целью данной работы является исследование формирования спиновых состояний в металлических УНТ типа “кресло” (*д*, *п*) под действием торсионных деформаций, которые превращают нехиральные трубки в хиральные естественным образом без адсорбции хиральных молекул. Расчеты проведены с использованием релятивистского метода симметризованных линейаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ). Без учета тонких эффектов СО-взаимодействия влияние деформации кручения на зонную структуру УНТ изучали в работах [33, 34] в связи с мо-



УНТ (7, 7)

Рис. 1. Фрагмент УНТ (7, 7).

делированием электромеханических свойств этих материалов.

МЕТОД РАСЧЕТА

В методе ЛПЦВ применяли двухкомпонентный релятивистский гамильтониан вида:

$$H = -\Delta + V(r) + (1/c^2)\sigma[\nabla V(r) \times p], \quad (1)$$

где первые два слагаемых описывают нерелятивистскую часть (H_0) гамильтониана H , а третий член — это вклад СО-взаимодействия H_{S-O} , c — скорость света, σ — матрица Паули. Для потенциала $V(r)$ использовали маффин-тин приближения локальной плотности, которые являются стандартными в теории линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) Слейтера для кристаллов, а метод ЛПЦВ — это распространение теории ЛППВ на соединения с цилиндрической геометрией. При построении базисных функций и расчете матричных элементов гамильтониана (1) учитывали все свойства симметрии нанотрубок, так что элементарные ячейки как идеальных, так и скрученных УНТ сводились к двум атомам. На первом этапе проводили вычисления собственных функций $\Psi_{\lambda 0}$ и собственных значений энергии $E_{\lambda 0}$ нерелятивистской (H_0) части гамильтониана (1). Затем базис удваивали за счет включения спиновых функций $\Psi_{\lambda 0\chi}$ ($\chi = \alpha$ или β) и в спинорном базисе вычисляли матричные элементы H_{S-O} . Наконец, энергии и волновые функции гамильтониана (1) находили диагонализацией вековой матрицы. Явные формулы для базисных функций и секулярных уравнений метода ЛПЦВ приведены в статьях и недавней монографии [35–37].

В расчетах использовали написанную ранее и частично усовершенствованную программу, которая позволила моделировать зонную структуру нанотрубок. Текст основной программы, написанный на языке Фортран, исполняемые файлы, а также примеры ввода и вывода информации и

обработки результатов расчетов электронной структуры нанотрубок приведены на компакт-диске в приложении к книге [38].

В настоящей работе рассматриваются УНТ ($\underline{n}, n$) типа “кресло” неограниченной длины (рис. 1). В отсутствие механического скручивания они обладают инверсионной симметрией и поэтому нехиральны. Их геометрия определяется длиной связи $d_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$ и положением двух соседних атомов углерода на поверхности радиуса $R_{NT} = (3n/2\pi)d_{C-C} = 4.74 \text{ \AA}$, смещениями этих атомов вдоль оси z на расстояние $h = (3^{1/2}/2)d_{C-C} = 1.23 \text{ \AA}$ с поворотами на угол $\omega = \pi/n$ и последующими поворотами n на угол $2\pi/n$ вокруг вращательной оси C_n . При скручивании УНТ на угол $\Delta\omega$ величины R_{NT} и h не изменяются, а ω заменяется суммой $\omega + \Delta\omega$. Торсионная деформация нехиральных УНТ ($\underline{n}, n$) нарушает инверсионную симметрию, превращая трубки в хиральные с правой или левой винтовой осью в зависимости от знака $\Delta\omega$.

В наших расчетах мы ограничились амплитудами скручивания нанотрубки $\Delta\omega \leq 1$ град/Å, поскольку в этих пределах еще может сохраняться ее идеальная цилиндрическая геометрия, а дальнейшее скручивание приводит к развитию волнообразной деформации цилиндрической формы трубок с гребнями и бороздами на поверхности цилиндра, сопровождаемой необратимым падением электропроводности [39–41]. Согласно экспериментальным [39] и расчетным [40, 41] данным, в этих пределах нанотрубки являются жесткими торсионными пружинами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В схеме повторяющихся зон электронные уровни УНТ ($\underline{n}, n$) [35–37] зависят от волнового вектора $0 \leq k \leq \pi/h_z$ и вращательного квантового числа $0 \leq L \leq n - 1$. Нанотрубка (7, 7) обладает металлическим типом зонной структуры с уровнем Ферми, расположенным при $L = 0$ вблизи точки $k = (2/3)(\pi/h_z)$ (рис. 2).

На рис. 3 в увеличенном масштабе показаны дисперсионные кривые в области Ферми, рассчитанные в пренебрежении и с учетом СО-взаимодействия для исходной и деформированной УНТ (7, 7). На рис. 3а и 3б приведены энергетические зоны исходной нескрученной УНТ (7, 7) для области уровня Ферми, вычисленные в пренебрежении (а) и с учетом СО взаимодействия (б). В первом случае дисперсионные кривые π - и π^* -состояний пересекаются на уровне Ферми, определяя металлический тип электронного строения соединения; в нехиральной металлической УНТ состояния на уровне Ферми соответствуют электронам, вращающимся вокруг оси трубки по часовой стрелке и против нее. Орбитальные момен-

ты электронов ориентированы в противоположных направлениях и равны по абсолютной величине, что вызывает двукратное орбитальное вырождение и вместе с двойным спиновым вырождением приводит к четырехкратно вырожденному уровню Ферми с нулевой запрещенной зоной. Во втором случае СО-связь меняет дисперсию электронов в окрестности уровня Ферми. Возникают две параболы, обращенные вниз для валентной зоны и вверх для зоны проводимости, и запрещенная зона между ними. Орбитальное вырождение снимается в области Ферми из-за СО-связи в нескрученной трубке, но спиновое вырождение сохраняется, и соединение оказывается не металлом, а узкозонным полупроводником с $E_g = 0.44$ мэВ и двукратно вырожденными по спину законами дисперсии электронов с противоположными орбитальными моментами. В результате нескрученная УНТ (7, 7) типа “кресло” из-за сохранения спинового вырождения остается непригодной для спинового транспорта.

Без учета СО-взаимодействия под влиянием торсионной деформации в УНТ (7, 7) возникает запрещенная зона на уровне Ферми (с энергией 32.4 мэВ при $\Delta\omega = 0.05^\circ/\text{\AA}$), но спиновое вырождение зон сохраняется (рис. 3в).

Более сложная структура уровней наблюдается в расчетах УНТ (7, 7), подвергнутой деформации кручения на углы $\Delta\omega$ от ± 0.05 до 1 град/ $\text{\AA}$, при учете СО-связи (рис. 3г–3з). Здесь из-за понижения симметрии трубки полностью снимается вырождение уровней и формируются зоны электронов преимущественно с α - и β -спинами, что соответствует параллельной и антипараллельной ориентации спинового и k -векторов. Например, при $\Delta\omega = 0.05^\circ/\text{\AA}$ минимальная щель $E_{g,\alpha\alpha} = 31.4$ мэВ и соответствует переходу между зонами со спинами α , а большая на 1 мэВ щель $E_{g,\beta\beta} = 32.4$ мэВ – переходу между зонами с β -спинами. Спировые расщепления состояний для краев валентной зоны и зоны проводимости равны $E_{v,\alpha\beta} = E_{c,\alpha\beta} = 0.49$ мэВ. Сопоставление рис. 3г и 3д показывает, что при изменении направления деформации, например $\Delta\omega = 0.05^\circ/\text{\AA}$ на $\Delta\omega = -0.05^\circ/\text{\AA}$, меняется порядок следования α - и β -кривых валентной зоны и зоны проводимости; теперь минимальная щель 31.4 мэВ соответствует переходу $\beta \rightarrow \beta$, а не $\alpha \rightarrow \alpha$.

Увеличение угла деформации $\Delta\omega$ в пределах $0.05^\circ/\text{\AA} \leq \Delta\omega \leq 1^\circ/\text{\AA}$ слабо влияет на энергии спинового расщепления $E_{v,\alpha\beta}$ и $E_{c,\alpha\beta}$ краев валентной зоны и зоны проводимости, которые лежат в интервале 0.4–0.5 мэВ (табл. 1), а ширина минимальной щели $E_{g,\min}$ резко возрастает от 0.44 мэВ при $\Delta\omega = 0$ до 631 мэВ при $\Delta\omega = 1^\circ/\text{\AA}$. При тех же значениях $\Delta\omega$ переход от УНТ (7, 7) к УНТ (5, 5)

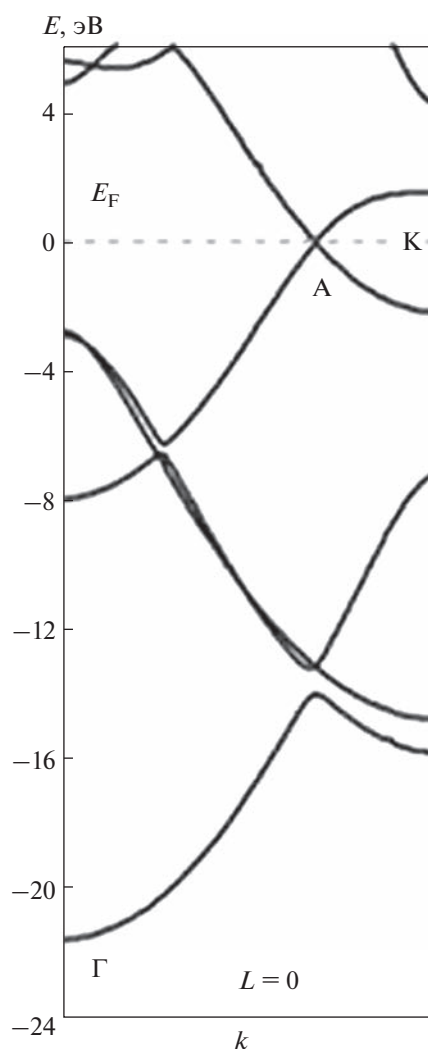


Рис. 2. Вид дисперсионных кривых УНТ (7, 7) при $L = 0$; волновой вектор $0 \leq k \leq \pi/h_*$. Полная зонная структура трубки для всех значений L приведена в [35].

примерно в полтора раза меньшего радиуса сопровождается полуторакратным ростом щелей $E_{v,\alpha\beta}$ и $E_{c,\alpha\beta}$ и таким же уменьшением $E_{g,\min}$.

Обратим внимание, что расщепление спиновых зон из-за комбинированного эффекта СО-взаимодействия и асимметрии кристаллического потенциала в объемных и низкоразмерных системах называется эффектом Рашбы [42–45]. Этот эффект практически используется для избирательного транспорта электронов в элементах спинтроники. Здесь мы наблюдаем эффект Рашбы в УНТ, который оказывается качественно таким же, что и в кремниевых нанотрубках [46, 47]. Однако СО-расщепление уровней в УНТ на порядок слабее, чем в кремниевых, из-за большой разницы констант СО-взаимодействия для p -электронов в атомах (29.3 для С и 211 см^{-1} для Si

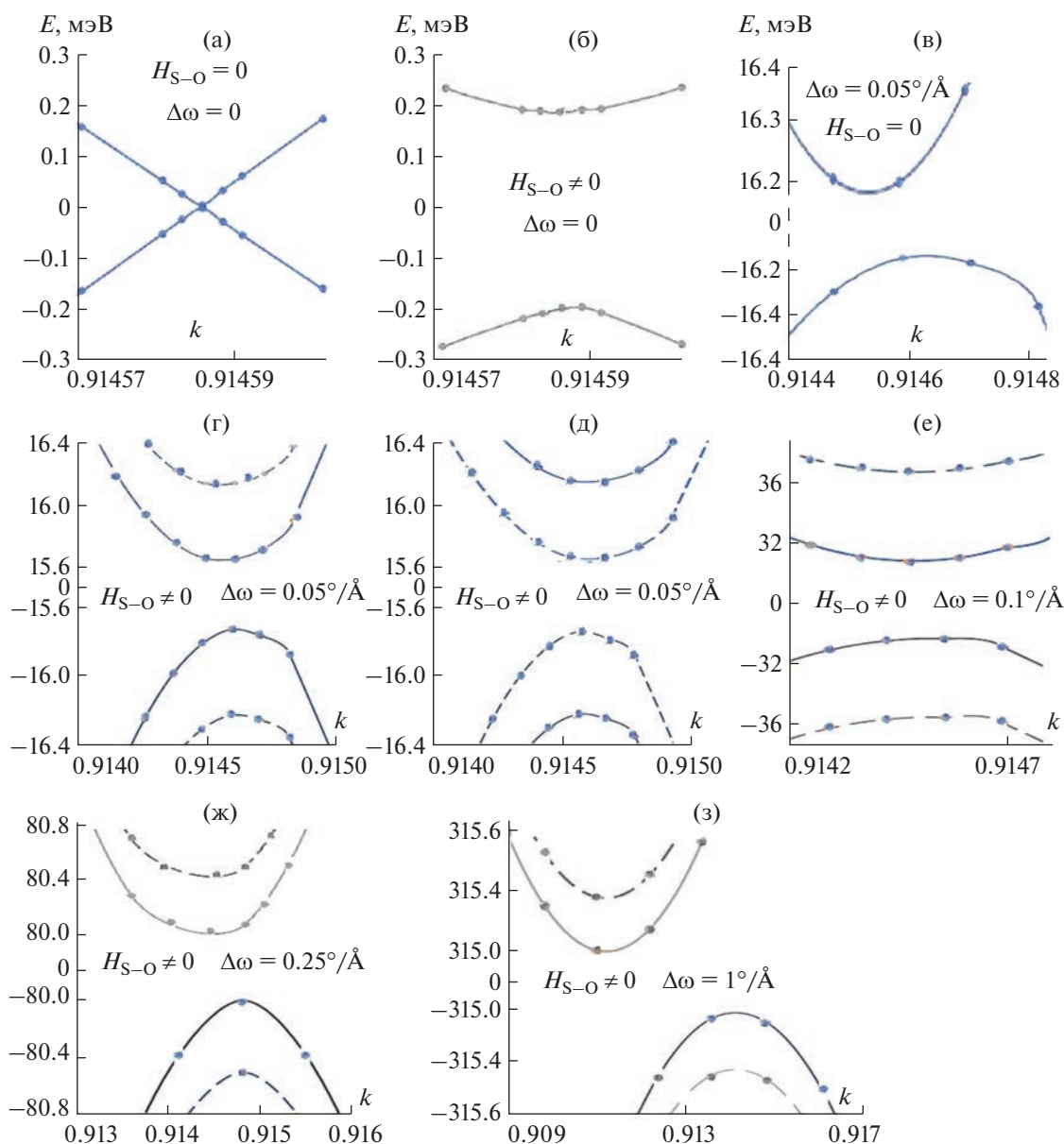


Рис. 3. Кривые дисперсии электронов в УНТ (7, 7), рассчитанные в различных условиях. Нескрученная УНТ, рассчитанная без учета (а) и с учетом СО-взаимодействия (б); влияние чистого скручивания (в); расчеты с учетом релятивистского вклада для трубки, подвергнутой торсионным деформациям (г–з). Сплошные и пунктирные линии на диаграммах (г–з) соответствуют электронам преимущественно с α - и β -спинами.

[48]), но в УНТ наблюдается более сильное влияние скручивания на минимальные щели из-за вдвое более сильного резонансного β_π -взаимодействия между соседними атомами углерода по сравнению с кремнием.

Заметим, что теоретические величины СО-щелей 0.37–0.51 мэВ в нанотрубке (7, 7) разумно согласуются с экспериментально обнаруженными значениями СО-щелей 0.37 ± 0.02 и 0.2 ± 0.01 мэВ

для состояний валентной зоны и зоны проводимости индивидуальной узкозонной нанотрубки, геометрия которой, впрочем, полностью не определена [4]. Эти энергии в 100–50 раз меньше комнатной температуры 25 мэВ, поэтому СО-эффекты в углеродной нанотрубке удалось обнаружить в измерениях квантовой проводимости при очень низкой температуре (30 мК). При подобных температурах следует ожидать и проявления эффекта Рашбы в углеродных нанотрубках.

Таблица 1. Энергии спиновых расщеплений валентной зоны и зоны проводимости и минимальные оптические щели в двух УНТ типа “кресло”

$\Delta\omega$, град/Å	$E_{v,\alpha\beta}$	$E_{c,\alpha\beta}$	$E_{g,\min}$
	мэВ		
УНТ (7, 7)			
0	—	—	0.4
0.05	0.49	0.49	31.4
0.1	0.37	0.48	63.2
0.25	0.51	0.44	158.9
1.0	0.49	0.43	630.9
УНТ (5, 5)			
0	—	—	0.54
0.05	0.70	0.68	22.0
0.1	0.72	0.69	44.6
0.25	0.73	0.69	118.0
1.0	0.77	0.66	457.0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комбинированный эффект СО-взаимодействия и крутильной деформации нехиральных УНТ усложняет зонную структуру трубок в области уровня Ферми. Деформация кручения приводит к образованию спиновых щелей на краях валентной зоны и зоны проводимости. Противоположные направления деформации приводят к противоположной хиральности трубок и индуцируют противоположные спиновые расщепления и токи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00154, <https://rscf.ru/project/22-23-00154/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ando T. // J. Phys. Soc. Jpn. 2000. V. 69. P. 1757. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.69.1757>
2. Chico L., Lopez-Sancho M.P., Munoz M.C. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 176402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.176402>
3. Huertas-Hernando D., Guinea F., Brataas A. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 155426. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.155426>
4. Kuemmeth F., Ilani S., Ralph D. et al. // Nature. 2008. V. 452. P. 448. <https://doi.org/10.1038/ncomms2584>
5. Ilani S., McEuen P.L. // Annu. Rev. Condens. Matter. Phys. 2010. V. 1. P. 1. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-103928>
6. Jhang S.H., Marganska M., Skuorsky Y. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 041404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.041404>
7. Jespersen T., Grove-Rusmussen K., Paaske J. // Nature Physics. 2011. V. 7. P. 348. <https://doi.org/10.1038/nphys1880>
8. Steele G.A., Pei F., Laird E.A. et al. // Nature Commun. 2013. V. 4. P. 1573. <https://doi.org/10.1038/ncomms2584>
9. Wunsch B. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 235408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.235408>
10. Merchant C., Markovic N. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 156601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.156601>
11. Wang K.Y., Blackburn A.M., Wang H.F. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 093508. <https://doi.org/10.1063/1.4794535>
12. Guimaraes F.S.M., Kirwan D.F., Costa A.T. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 153408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.153408>
13. Flensberg K., Marcus C. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 195418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.195418>
14. Gunlycke D., Jefferson J.H., Bailey S.W.D. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. S843. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/21/S10>
15. Hueso L.E., Pruneda J.M., Ferrari V. // Nature. 2007. V. 445. P. 410. <https://doi.org/10.1038/nature05507>
16. Galland C., Imamoglu A. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 157404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.157404>
17. Bulaev D., Trauzettel B., Loss D. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 235301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235301>
18. Laird E.A., Pei F., Kouwenhoven L.P. // Nat. Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 565. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.140>
19. Schulz A., De Martino A., Egger R. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 033407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.033407>
20. Galpin M.R., Jayatilaka F.W., Logan D.E. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 075437. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.075437>
21. Lim J., Lopez R., Aguado R. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 196801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.196801>
22. Palyi A., Struck P., Rudner M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 206811. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.206811>
23. Ohm C., Stampfer C., Splettstoesser J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 143103. <https://doi.org/10.1063/1.3698395>
24. Alam K.M., Pramanik S. // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. P. 3210. <https://doi.org/10.1002/adfm.201500494>
25. Alam K.M., Pramanik S. // Nanoscale. 2017. V. 9. P. 5155. <https://doi.org/10.1039/C6NR09395G>

26. *Rahman Md.W., Alam K.M., Pramanik S.* // ACS Omega. 2018. V. 3. P. 17108.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02237>
27. *Rahman Md.W., Firouzeh S., Mujica V. et al.* // ACS Nano. 2020. V. 14. P. 3389.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b09267>
28. *Yang S.H.* // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 16. P. 120502.
<https://doi.org/10.1063/5.0039147>
29. *Yang S.H., Naaman R., Paltiel Y. et al.* // Nat. Rev. Phys. 2021. V. 3. P. 328.
<https://doi.org/10.1038/s42254-021-00302-9>
30. *Michaeli K., Kantor-Uriel N., Naaman R. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6478.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00369A>
31. *Naaman R., Waldeck D.H.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2015. V. 66. P. 263.
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121554>
32. *Joselevich E.* // ChemPhysChem. 2006. V. 7. P. 1405.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200600206>
33. *D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 852.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110048>
34. *D'yachkov P.N.* // Appl. Func. Mater. 2022. V. 2. P. 35.
<https://doi.org/10.35745/afm2022v02.02.0006>
35. *D'yachkov P.N., Makaev D.V.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 195411.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195411>
36. *D'yachkov P.N., Makaev D.V.* // Int. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. P. 316.
<https://doi.org/10.1002/qua.25030>
37. *D'yachkov P.N.* // Quantum Chemistry of Nanotubes: Electronic Cylindrical Waves. London: Taylor and Francis, 2019. 212 p.
38. *Дьячков П.Н.* // Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 203 с.
39. *Cohen-Karni T., Segev L., Srur-Lavi O. et al.* // Nature Nanotechnol. 2006. V. 1. P. 36.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.179>
40. *Changa T.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 201910.
<https://doi.org/10.1063/1.2739325>
41. *Zhang D.-B., James R.D., Dumitrică T.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 155418.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.115418>
42. *Bercieux D., Lucignano P.* // Rep. Prog. Phys. 2015. V. 78. P. 106001. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/10/106001>
43. *Koo H.C., Nitta J., Frolov S. M. et al.* // Nat. Mater. 2015. V. 14. P. 871.
<https://doi.org/10.1038/nmat4360>
44. *Koo H.C., Kim S.B., Kim H. et al.* // Adv. Mater. 2020. V. 32. P. 2002117.
<https://doi.org/10.1002/adma.202002117>
45. *Рашба Е.И., Шека В.И.* // Физ. тверд. тела. 1959. Т. 2. С. 162.
46. *D'yachkov P.N., D'yachkov E.P.* // Appl. Phys. Lett. 2022. V. 120. P. 173101.
<https://doi.org/10.1063/5.0086902>
47. *D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1606.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600678>
48. *Martin W.C.* Notional Bureau of Standards A. Phys. Chem. 1971. V. 7SA.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.014+544.016.2+543.572.3

ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ
СИСТЕМЫ $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО
ПЯТИВЕРШИННИКА $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$

© 2023 г. А. В. Бурчаков^а, *, И. К. Гаркушин^а, У. А. Емельянова^а

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

*e-mail: turnik27@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 10.02.2023 г.

Принята к публикации 13.02.2023 г.

Впервые исследован фазовый комплекс пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$. В результате разбиения фазового комплекса системы на стабильные элементы получено древо фаз, имеющее линейное строение и состоящее из стабильных пентатопы $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}-\text{KBr}-\text{KCl}$, гексатопы $\text{LiF}-\text{NaBr}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaF}$, гептатопы $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{LiBr}-\text{LiCl}-\text{LiF}-\text{NaBr}$, соединенных стабильными тетраэдром $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KCl}-\text{KBr}$ и квадратной пирамидой (пятивершинником) $\text{LiF}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}-\text{KCl}$. Методом дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в стабильном пятивершиннике $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$. В пятивершиннике реализуется моновариантное фазовое равновесие: $j \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x} + \text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$, где $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и $\text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$ — непрерывные ряды твердых растворов на основе NaCl и NaBr , KCl и KBr . Определены состав смеси точки $\text{Min}^\square$ 591 и минимальная температура моновариантного равновесия. Построена компьютерная 3D-модель в виде проекции фазового комплекса на концентрационный пятивершинник $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$ в программе КОМПАС 3D. Выделены объемы кристаллизующихся равновесных фаз.

Ключевые слова: фазовые равновесия, непрерывный ряд твердых растворов, физико-химический анализ, пятивершинник, 3D-модель

DOI: 10.31857/S0044457X22602085, EDN: RHNCXD

ВВЕДЕНИЕ

Анализ многокомпонентных систем и дизайн фазовых диаграмм, а также определение характера связи между веществами помогают установить различные свойства компонентов и смесей на их основе. Особое внимание уделяется солевым расплавам и твердым растворам.

Исследование данных систем позволяет обнаружить низкоплавкие невариантные смеси, которые отличаются высокой электропроводностью, термостойкостью, низкой летучестью и малым коэффициентом объемного расширения при фазовом переходе. Эти параметры обязательны для получения расплавляемых электролитов для химических источников тока с рабочей температурой в диапазоне 300–600°C. Солевые смеси находят также применение и в других сферах, например, флюсы для сварки и пайки, теплоаккумулирующие материалы, среды для выращивания монокристаллов и органического синтеза [1–15].

Согласно [16], система $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ относится к классу 3K/3A (три катиона и три ани-

она) и является пятикомпонентной взаимной системой, поскольку число компонентов в системе определяется как сумма числа катионов и анионов минус один ($3 + 3 - 1 = 5$). Одним из элементов древа фаз пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ является стабильный пятивершинник $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$ (рис. 1) [17].

Цель настоящей работы — изучение фазового комплекса указанного стабильного пятивершинника и в случае образования минимума моновариантного равновесия определение состава и температуры равновесия смеси для данной точки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся комплекс, состоящий из пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ и входящего в нее, исходя из анализа древа фаз [17], стабильного элемента — пятивершинника $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$.

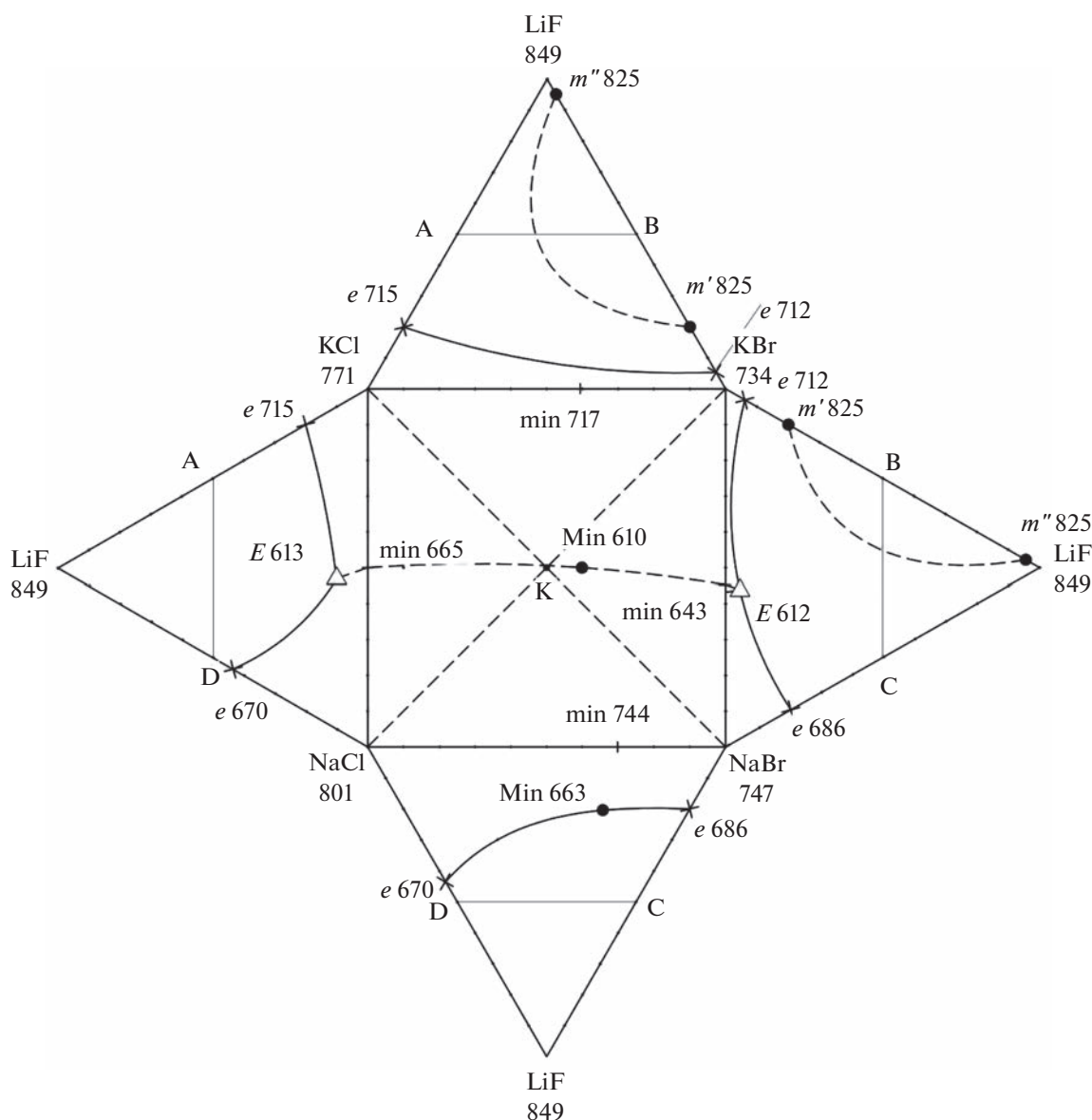


Рис. 1. Развертка граневых элементов пятивершинника LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl.

Развертка стабильного пятивершинника LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl представлена на рис. 1.

В трехкомпонентных ограничивающих системах LiF–NaCl–KCl и LiF–KBr–NaBr реализуются эвтектические равновесия: для точки $E\ 613$ $\rightleftharpoons \text{LiF} + \text{NaCl}_{ss} + \text{KCl}_{ss}$, для точки $E\ 612$ $\rightleftharpoons \text{LiF} + \text{NaBr}_{ss} + \text{KBr}_{ss}$, где NaCl_{ss} – ограниченный (граничный) твердый раствор на основе компонента NaCl, а в системах LiF–KCl–KBr и LiF–NaCl–NaBr осуществляется моновариантное фазовое равновесие согласно фазовым реакциям: моновариантная линия $e\ 670$ – $e\ 686$ – $\rightleftharpoons \text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$; моновариантная линия $e\ 715$ – $e\ 712$ – $\rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$, где $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ – непрерывные ряды твердых растворов (НТР) на осно-

ве пар солей KCl и KBr, NaCl и NaBr. Результаты данных исследований представлены в работах [18–25].

В ограничивающей трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ образуются бинарные твердые растворы $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и $\text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$. Как указано в работе [26], фазовые равновесия в тройной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ с непрерывными твердыми растворами соответствуют виду 25а (четыре двойных минимума и один тройной). На поверхности ликвидуса системы имеется точка минимума Min 610 (NaBr – 50%, KCl – 39%, KBr – 11% при температуре 610°C). В квазибинарной системе LiF–KBr наблюдается ограниченная растворимость компонентов в жидкой фазе, поэто-

му в трехкомпонентных ограничивающих системах LiF–KCl–KBr и LiF–KBr–NaBr отмечены области расслаивания жидкости (на рисунке показаны пунктирными линиями), которые описываются моновариантными монотектическими равновесиями: $j_1 \rightleftharpoons j_2 + \text{LiF}$. Учитывая вышесказанное, в стабильном пятивершиннике прогнозируется моновариантное фазовое равновесие $j \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x} + \text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$, где $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и $\text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$ – непрерывные ряды твердых растворов на основе NaCl и NaBr, KCl и KBr, и область концентрации, примыкающая к стороне LiF–KBr и характеризующаяся расслоением жидкости и монотектическим равновесием $j_1 \rightleftharpoons j_2 + \text{LiF}$.

Экспериментальные исследования фазовых равновесных состояний типа жидкость–твердое тело проводили методом дифференциального термического анализа [27–31]. В качестве реактивов использовали LiF марки “ч. д. а.” (ТУ 6-09-170-77), KBr “ч. д. а.” (ГОСТ 4160-74), KCl “ч. д. а.” (ГОСТ 4234-77), NaCl “ч. д. а.” (ГОСТ 4233-77), NaBr “ч. д. а.” (ГОСТ 4169-76). Все составы выражены в мол. %, температуры – в °C. Диапазон изучаемых температур 400–900°C.

В качестве геометрического метода моделирования было выбрано 3D-моделирование. В работах [32, 33] авторами предлагается методика построения фазового комплекса трехкомпонентной системы в виде 3D-модели. Технология основана на координатном методе построения точек, полученных экспериментально. В качестве расчетной программы служит MO Excel, в качестве графической программы – редактор трехмерной векторной графики, программа автоматизированного проектирования КОМПАС-3D [34, 35].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Метод расчета координат точек пятивершинника по координатам состава. Для построения 3D-модели фазового комплекса стабильного пятивершинника LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ и модели по координатам фигуративных точек (двойные, тройные, четверные эвтектики и перитектики и т.д.) необходимо выполнить пересчет координат этих точек (табл. 1). Подобный пересчет координат представлен в работах [36–38]. Поскольку в данном случае пространственная фазовая диаграмма представляет собой концентрационный пятивершинник, для пересчета координат из барицентрических (состав фигуративной точки) в декартовы координаты (x, y, z) используем следующие уравнения:

$$(x_i, y_i, z_i) = (a_i, b_i, c_i, d_i, e_i) \times \begin{pmatrix} x_a & y_a & z_a \\ x_b & y_b & z_b \\ x_c & y_c & z_c \\ x_d & y_d & z_d \\ x_e & y_e & z_e \end{pmatrix} = (a_i, b_i, c_i, d_i, e_i) \times \begin{pmatrix} -50 & -50 & 0 \\ 50 & -50 & 0 \\ 50 & 50 & 0 \\ -50 & 50 & 0 \\ 0 & 0 & 70.71 \end{pmatrix} \quad (1)$$

где (x_i, y_i, z_i) – матрица-строка декартовых координат фигуративной точки i ; $(a_i, b_i, c_i, d_i, e_i)$ – матрица-строка координат фигуративной точки i в барицентрической системе относительно вершин пятивершинника. Она соответствует эквивалентным долям

$$\begin{pmatrix} -50 & -50 & 0 \\ 50 & -50 & 0 \\ 50 & 50 & 0 \\ -50 & 50 & 0 \\ 0 & 0 & 70.71 \end{pmatrix} - \text{компонентов пятивершинника;}$$

матрица декартовых координат для вершин точечных базисов. Предположим, что пятивершинник (квадратная пирамида) представляет собой фигуру с длиной ребер, равной 100 единицам, и в основании которой лежит квадрат. Кроме того, начало декартовой системы координат расположено в центре квадрата (рис. 2).

Исследование стабильного пятивершинника LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl методом ДТА. Развертка граневых элементов пятивершинника представлена на рис. 1. На основании анализа развертки граневых элементов для исследования было выбрано политермическое сечение А [LiF – 50%; KCl – 50%]–В [LiF – 50%; KBr – 50%]–С [LiF – 50%; NaBr – 50%]–D [LiF – 50%; NaCl – 50%] в объеме кристаллизации фторида лития (рис. 3). В сечении А–В–С–D экспериментально исследован политермический разрез А [LiF – 50%; KCl – 50%]–С [LiF – 50%; NaBr – 50%], представленный на рис. 4.

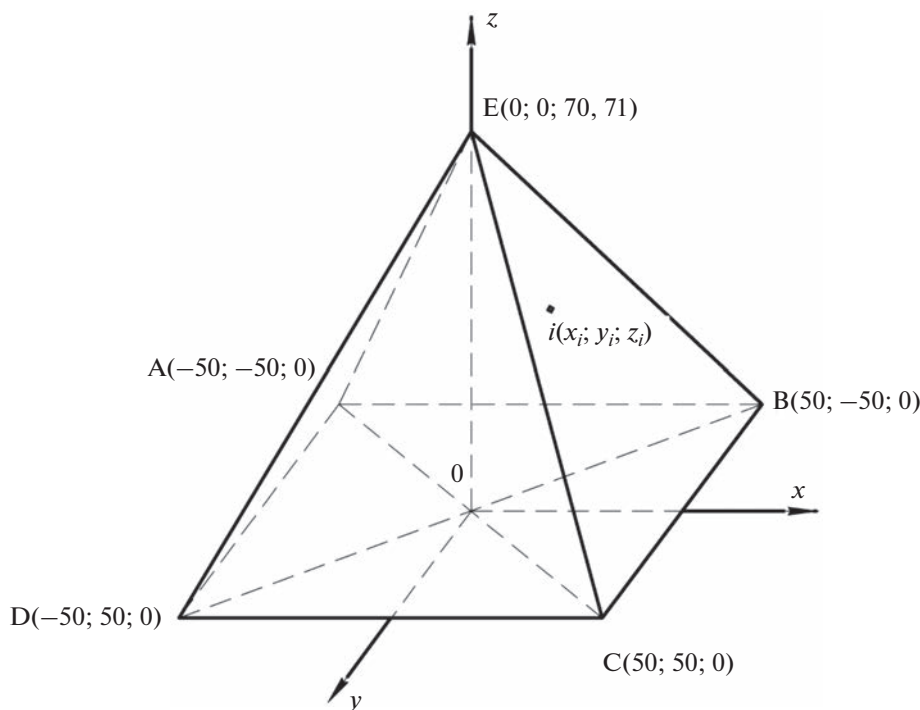
Из разреза А–С (рис. 4) выявлена точка x_{591} пересечения данного разреза с проекцией $\bar{E} 613 - \bar{E} 612$ моновариантной линии $E 613 - E 612$, где $\bar{E} 613$ и $\bar{E} 612$ – проекции тройных эвтектик $E 613$ и $E 612$ на отрезки AD и BC соответственно.

Таблица 1. Базовые геометрические элементы модели для системы LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl

Фазовая область	Число равновесных фаз, Φ	Степень свободы, C	Геометрические элементы модели
$\text{ж} + \text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$	4	1	Линия $E\ 612\text{--}\text{Min}^\square\ 591\text{--}E\ 613$
$\text{ж} + \text{LiF} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$	3	2	Поверхность $E\ 613\text{--}e\ 715\text{--}e\ 712\text{--}E\ 612\text{--}\text{Min}^\square\ 591\text{--}E\ 613$
$\text{ж} + \text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$	3	2	Поверхность $E\ 613\text{--}e\ 670\text{--}e\ 686\text{--}E\ 612\text{--}\text{Min}^\square\ 591\text{--}E\ 613$
$\text{ж} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$	3	2	Поверхность $E\ 613\text{--}\text{min}\ 665\text{--}\text{min}\ 643\text{--}E\ 612\text{--}\text{Min}^\square\ 591\text{--}E\ 613$
$\text{ж}_1 + \text{ж}_2 + \text{LiF}$	3	2	Поверхность $m'\ 825\text{--}m''\ 825$
$\text{ж}_1 + \text{ж}_2$	2	3	Локальный объем (синий)
$\text{ж} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$	2	3	Локальный объем (зеленый)
$\text{ж} + \text{LiF}$	2	3	Локальный объем (розовый)
$\text{ж} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$	2	3	Локальный объем (желтый)

Для определения состава четверного минимума $\text{Min}^\square\ 591$ были выбраны дополнительные точки I и II на предполагаемой проекции моновариантной линии $\bar{E}\ 613\text{--}\bar{E}\ 612$ (рис. 3). В этих точках температура конечной кристаллизации выше, чем в точке $x\ 591$. Отсюда следует, что точка $x\ 591$ является проекцией $\text{Min}^\square\ 591$ для точки четверного минимума $\text{Min}^\square\ 591$.

Для выявления состава четверного минимума $\text{Min}^\square\ 591$ изучен политермический разрез LiF–N [KCl – 48%; NaBr – 52%], проходящий через точку $\text{Min}^\square\ 591$ ($x\ 591$). На рис. 5 представлена $T\text{--}x$ -диаграмма данного разреза. Из разреза определены состав и температура четверного минимума $\text{Min}^\square\ 591$: LiF – 6%, KCl – 45.1%, NaBr – 48.88%, $t_{\text{пл}} = 591^\circ\text{C}$.


 Рис. 2. Схема пятивершинника ABCDE и внедренная декартова система координат $0xuz$. Фигуративная точка i .

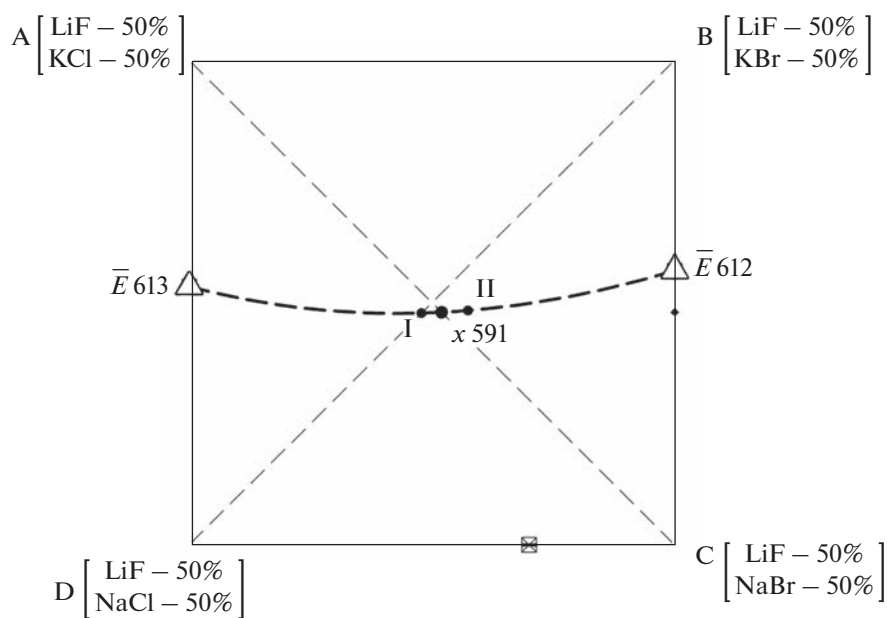


Рис. 3. Концентрационный квадрат политермического сечения А–В–С–D пятивершинника LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl.

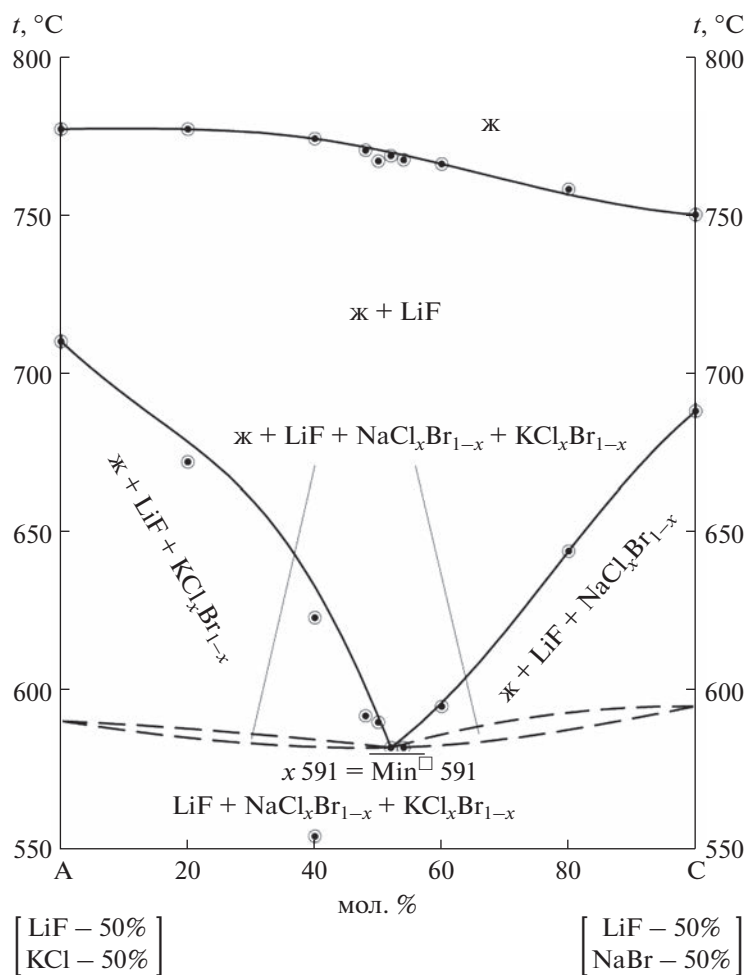


Рис. 4. T-x-диаграмма разреза А–С пятивершинника LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl.

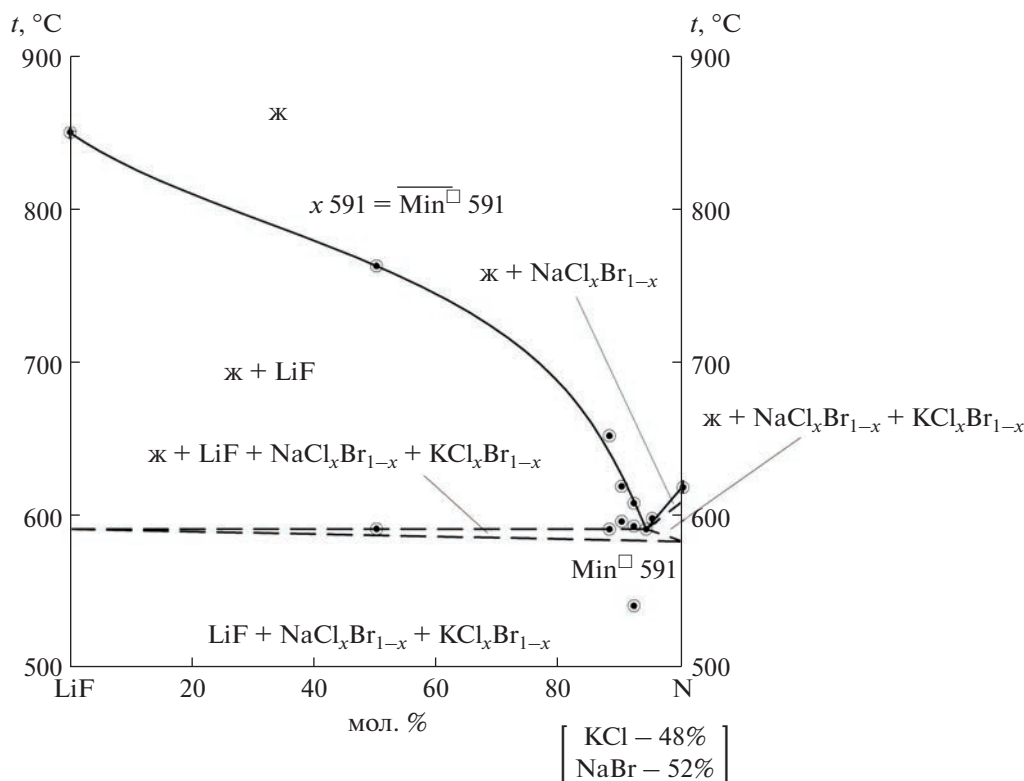


Рис. 5. T - x -диаграмма разреза LiF-N в пятивершиннике LiF-KCl-KBr-NaBr-NaCl.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

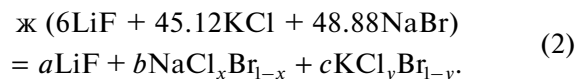
На T - x -диаграмме разреза А-С (рис. 4) имеет-ся солидусная область с трехфазным равновесием, две из этих фаз представляют НРТР. Дополнительные исследования в секущем квадрате А-В-С-Д указывают на наличие четверного минимума на линии моновариантного фазового равновесия $ж \rightleftharpoons LiF + NaCl_xBr_{1-x} + KCl_yBr_{1-y}$, соединяющей тройные эвтектики $E 612$ и $E 613$ в стабильных треугольниках NaF-LiF-KBr и LiF-NaF-KCl соответственно.

На основании экспериментальных результатов и данных элементов ограничения построена 3D-модель в виде проекции гиперповерхности ликвидуса фазового комплекса на концентрационный пятивершинник LiF-KCl-KBr-NaBr-NaCl (рис. 6).

Объемы кристаллизации фаз изображены различными цветами для большей наглядности: розовым – фаза LiF, желтым – непрерывные ряды твердых растворов KCl_xBr_{1-x} , зеленым – НРТР $NaCl_xBr_{1-x}$, синим – область расслоения жидких фаз $ж_1 + ж_2$.

Проведем расчет мольного баланса для уравнения реакции моновариантного фазового равновесия, реализуемого в точке четверного мини-

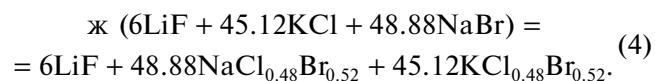
мума $Min^{\square} 591$. Для этого составим уравнение фазовой реакции в общем виде:



Составим мольный баланс по ионам для данного уравнения фазовой реакции (3) и решим систему уравнений:

$$\begin{cases} Li^+ : 6 = a \\ Na^+ : 48.88 = b \\ K^+ : 45.12 = c \\ F^- : 6 = a \\ Cl^- : 45.12 = bx + cy \\ Br^- : 48.88 = b(1-x) + c(1-y) \\ x = y. \end{cases} \quad (3)$$

Решение системы уравнений отобразим в уравнении (4):



Решение вышеизложенной задачи, а именно определение фазовой реакции (состава и количества равновесных фаз) для состава точки миниму-

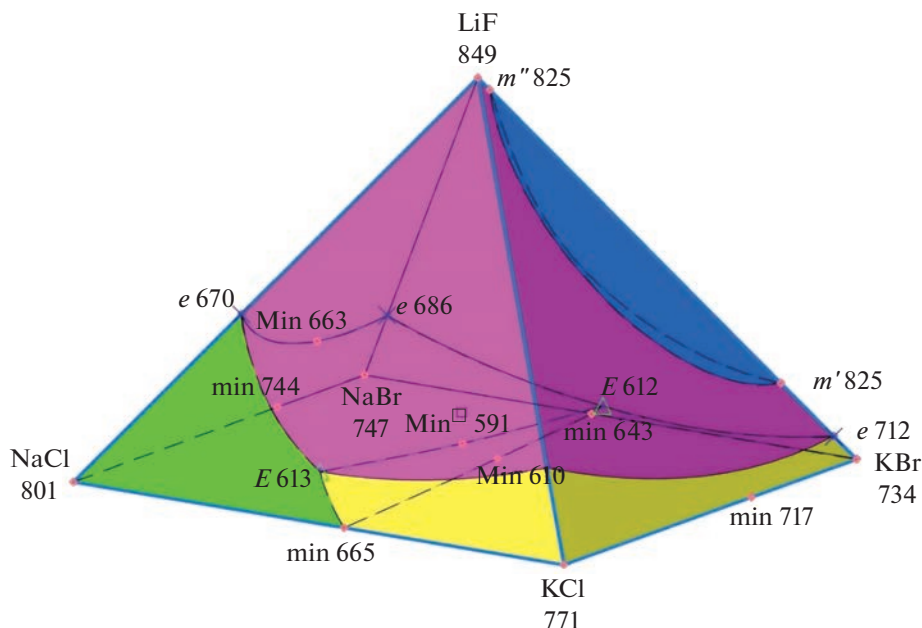


Рис. 6. Компьютерная 3D-модель фазового комплекса стабильного пятивершинника LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl.

ма моновариантного равновесия, можно осуществить с помощью геометрических измерений в 3D-модели (рис. 7). Для решения данной задачи вначале проведем прямую LiF–М из вершины LiF через точку минимума $\text{Min}^{\square} 591$ до пересечения с плоскостью KBr–NaBr–NaCl–KCl в точке М. Затем через точку М построим прямую ОР, параллельную стороне NaBr–KBr, до пересечения данной прямой со сторонами KCl–KBr и NaCl–NaBr соответственно в точках О и Р. Таким образом, получим треугольник LiF–О–Р. В плоскости треугольника LiF–О–Р построим прямые N– $\text{Min}^{\square} 591$ и О'– $\text{Min}^{\square} 591$, проходящие через точку $\text{Min}^{\square} 591$ и параллельные сторонам LiF–Р и ОР соответственно.

Точки О и Р описывают состав равновесных сосуществующих фаз НРТР $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$ по выражению: $x = \frac{l(\text{O} - \text{KBr})}{l(\text{KCl} - \text{KBr})}$, где l – длина указанного отрезка. Полагаем, что содержание хлорид- и бромид-ионов в этих фазах имеет одинаковые значения. Для этого используем следующие уравнения:

$$\text{фаза LiF} : X(\text{LiF}) = \frac{l(\text{O} - \text{O}')}{l(\text{O} - \text{LiF})} \times 100\%, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{фаза } \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x} : X(\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}) = \\ = \frac{l(\text{LiF} - \text{N})}{l(\text{O} - \text{LiF})} \times 100\%, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{фаза } \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x} : X(\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}) = \\ = \frac{l(\text{O}' - \text{N})}{l(\text{O} - \text{LiF})} \times 100\%, \end{aligned} \quad (7)$$

где X – это мольная доля фазы, выраженная в мол. %.

Соотношение равновесных кристаллизующихся фаз для фазовой реакции точки минимума можно описать положением точек О' и N на отрезке О–LiF.

Состав равновесной жидкой фазы для данного фазового равновесия соответствует составу точки минимума.

Таким образом, по приведенным выше уравнениям проведен расчет равновесных фаз, который дал следующие значения:

$$\text{фаза LiF} : X(\text{LiF}) = 5.9\%, \quad (8)$$

$$\text{фаза } \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x} : X(\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}) = 45.1\%, \quad (9)$$

$$\text{фаза } \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x} : X(\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}) = 48.8\%. \quad (10)$$

Расчет по системе уравнений сходится и свидетельствует о приемлемости использования 3D-модели для расчета равновесных фаз для заданной фигуративной точки при заданной температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован секущий элемент древа фаз пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ – стабильный пятивершинник LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl. Экспериментально изучены фа-

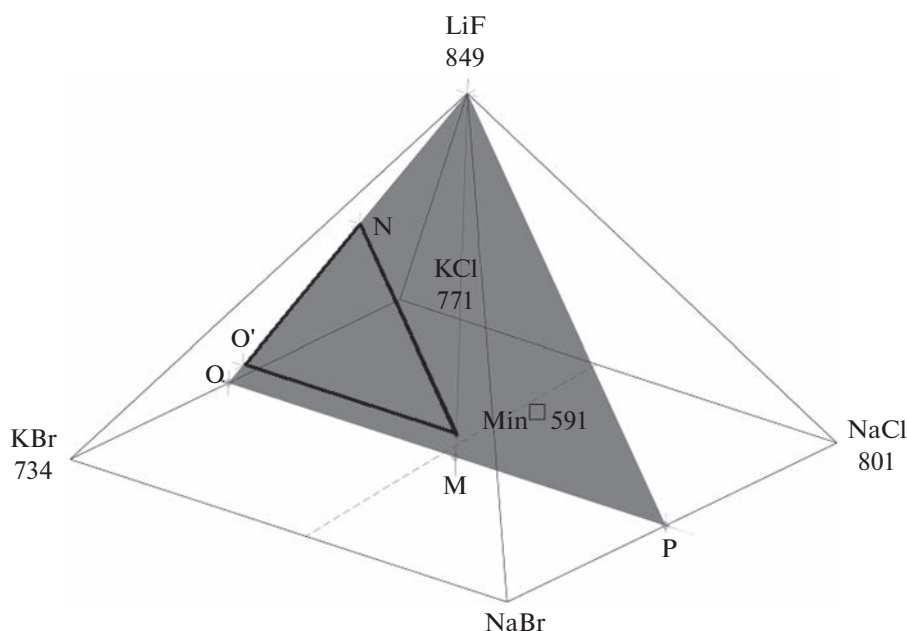


Рис. 7. Компьютерная 3D-модель системы LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl, используемая для определения равновесных фаз при температуре точки минимума Min[□] 591.

зовые равновесия в стабильном пятивершиннике LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl методом ДТА, определены состав и температура плавления смеси, отвечающей точке минимума Min[□] 591. Выполнено построение модели фазового комплекса системы и определены объемы кристаллизации фаз.

Приведен алгоритм расчета декартовых координат фигуративных точек пятивершинника составов по барицентрическим координатам (содержанию компонентов в смеси для точки). Реализован алгоритм расчета составов равновесных сосуществующих фаз для точки минимума: по геометрическому и алгебраическому методам (система линейных уравнений). Оба метода показали схожие результаты. Данный алгоритм эффективно применять для прогноза равновесных фаз (состав фаз и их соотношение) в фигуративных точках четырехкомпонентных систем, отвечающих определенным типам фазовых равновесий (эвтектические, перитектические, монотектические равновесия, минимумы кристаллизации НРТР и т.д.)

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
2. Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 13. P. 1704. <https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
3. Вердиева З.Н., Вердиев Н.Н., Мусаева П.А., Сириева Я.Н. // Химическая термодинамика и кинетика. Сб. матер. XI Междунар. научн. конф. Великий Новгород: Изд-во Новгород. гос. ун-та им. Ярослава Мудрого, 2021. С. 51.
4. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
5. Fedorov P.P., Popov A.A., Shubin Y.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2018. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601453>
6. Elokhov A.M., Kudryashova O.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1818. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600903>
7. Wang K., Dowling A.W. // Curr. Opin. Chem. Eng. 2022. V. 36. P. 100728. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100728>
8. Liu W.-J., Jiang H., Yu H.-Q. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 22. P. 12251. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>
9. Yuan K., Shi J., Aftab W. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. P. 1904228. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904228>
10. Atinafu D.G., Yun B.Y., Yang S. et al. // J. Hazard. Mater. 2022. V. 423. P. 127147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127147>
11. Бабеев Б.Д. // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 4. С. 568.

12. *Шашков М.О., Гаркушин И.К.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 206.
13. *Fu T., Zheng Z., Du Y. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 159. P. 478.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.12.036>
14. *Lantelme F., Groult H.* Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications. Elsevier, 2013.
15. *Chang Y.A., Chen S., Zhang F. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2004. V. 49. № 3–4. P. 313.
16. *Радищев В.П.* Многокомпонентные системы. М.: ИОНХАН СССР, 1964. 502 с.
17. *Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Емельянова У.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 950.
18. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. 10. Ч. 1. С. 42.
19. Термические константы веществ. База данных. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=wel-com.html>
20. *Егорцев Г.Е.* // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2007. 24 с.
21. *Егорцев Г.Е., Истомова М.А.* // Материалы XIV Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов–2007”. М., 2007. С. 460.
22. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с. Т. 2. 585 с.
23. Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 216 с.
24. *Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Истомова М.А.* Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2008. 132 с.
25. ACerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology. Order online: www.ceramics.org.
26. *Федоров П.П., Бучинская И.И., Серафимов Л.А.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1371.
27. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 527 с.
28. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. М.: Наука, 1969. 395 с.
29. *Бурмистрова Н.П., Прибылов К.П., Савельев В.П.* Комплексный термический анализ. Казань: КГУ, 1981. 110 с.
30. *Моценский Ю.В., Трунин А.С.* Приборы для термического анализа и калориметрии. Куйбышев, 1989. 3 с.
31. *Моценский Ю.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
32. *Гаркушин И.К., Дворянова Е.М., Бурчаков А.В.* Моделирование фазовых систем и фазовых равновесий. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2015. Ч. 1. 176 с.
33. *Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратюк И.М.* // III Междунар. науч. Интернет-конф. М., 2015. Т. 1. С. 56.
34. *Ганин Н.Б.* Проектирование и прочностной расчет в системе КОМПАС-3D V13. М.: ДМК Пресс, 2011. 320 с.
35. <https://kompas.ru/>
36. *Луцык В.И., Зеленая А.Э.* // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 316.
37. *Lutsyk V., Vorob'eva V.Z.* // Naturforsch., A: Phys. Sci. 2008. V. 63. № 7–8. P. 513.
<https://doi.org/10.1515/zna-2008-7-819>
38. *Бурчаков А.В.* // Материалы XI Всерос. научн. конф. “Матем. моделирование и краевые задачи”. Самара: СамГТУ, 2019. Т. 2. С. 127.

АНАЛИЗ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ БРОМИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2023 г. И. Ю. Шилов^а, *, А. К. Лященко^б

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

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

*e-mail: ignatshilov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 01.03.2023 г.

Коэффициенты активности в водных растворах бромидов щелочных металлов рассчитаны по обобщенной теории Дебая–Хюккеля при 298 К на основе экспериментальных значений их статической диэлектрической проницаемости. Расчет без оптимизации параметров модели воспроизводит немонотонную концентрационную зависимость коэффициентов активности, а также зависимость коэффициентов активности от радиуса катиона, которая объясняется ослаблением гидратации и усилением ионной ассоциации при увеличении радиуса катиона в ряду данных солей.

Ключевые слова: растворы электролитов, диэлектрическая проницаемость, ионная ассоциация, гидратация

DOI: 10.31857/S0044457X23600056, **EDN:** RINQHN

ВВЕДЕНИЕ

Обобщенная теория Дебая–Хюккеля (ОТДХ) [1, 2] позволяет проводить расчеты коэффициентов активности в растворах электролитов без оптимизации параметров модели на основе экспериментальных значений их статической диэлектрической проницаемости. Статическая диэлектрическая проницаемость определяется методом диэлектрической спектроскопии [3, 4] путем экстраполяции измеренной обобщенной диэлектрической проницаемости к нулевой частоте. Такой расчет коэффициентов активности позволяет анализировать взаимосвязь диэлектрических и термодинамических свойств растворов электролитов и выявлять эффекты сольватации и ионной ассоциации. Такую работу проводили для растворов хлоридов [1], иодидов [5], нитратов [6], сульфатов [7] и формиатов [8] щелочных металлов, а также для растворов некоторых солей натрия [9] и алюминия [10]. В данной работе предметом исследования являются водные растворы бромидов щелочных металлов.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Диэлектрические свойства растворов LiBr, KBr и CsBr при $T = 298$ К изучали в работе [11].

Комплексную диэлектрическую проницаемость $\epsilon^*(\omega)$ растворов в этой работе определяли в интервале частот $\Delta\nu = 1.6\text{--}38.5$ ГГц и аппроксимировали уравнением Дебая с целью последующего определения статической диэлектрической проницаемости путем экстраполяции к нулевой частоте. Диэлектрические свойства растворов NaBr изучали в работе [12] в интервале частот $\Delta\nu = 0.2\text{--}89$ ГГц и аппроксимировали с равным успехом как уравнением Коула–Коула (модель СС), так и уравнением с тремя выражениями Дебая (модель 3D).

Полученные значения диэлектрической проницаемости были аппроксимированы аналитическими выражениями (табл. 1). Для диэлектрической проницаемости чистой воды использовали значение из [13].

Как следует из табл. 1 и рис. 1 при фиксированной концентрации диэлектрическая проницаемость раствора растет с увеличением радиуса катиона, что является следствием ослабления его гидратации. Такая же закономерность наблюдается в рядах хлоридов, иодидов и нитратов щелочных металлов [1, 5, 6]. Данные по NaBr несколько выпадают из этой закономерности, поскольку методика измерений и обработки результатов по растворам этой соли [12] отличает-

Таблица 1. Концентрационная зависимость статической диэлектрической проницаемости ϵ водных растворов бромидов щелочных металлов при 298 К по данным [11, 12], c_s — молярная концентрация соли (моль/л), $c_{s,\max}$, $m_{s,\max}$ — максимальные молярная концентрация и моляльность соли в экспериментальных данных по ϵ

Соль	$\epsilon(c_s)$	$m_{s,\max}$, МОЛЬ/КГ	$c_{s,\max}$, МОЛЬ/Л	Ссылка
LiBr	$\epsilon = 78.36 - 20.38c_s + 4.843c_s^{3/2}$	5.7	5	[11]
NaBr	$\epsilon = 78.36 - 13.21c_s + 1.536c_s^{3/2}$	1.5	1.4	[12]
KBr	$\epsilon = 78.36 - 15.75c_s + 3.252c_s^{3/2}$	3.4	3	[11]
CsBr	$\epsilon = 78.36 - 13.95c_s + 3.376c_s^{3/2}$	2.2	2	[11]

ся от соответствующей методики для LiBr, KBr и CsBr.

$$a = R_+ + R_-, \quad R_{\pm} = \frac{R_+ + R_-}{2},$$

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет коэффициентов активности воды и ионов в исследуемых растворах проводили с помощью уравнений ОТДХ, приведенных в предыдущих публикациях [1, 2]. В этой теории логарифмы коэффициентов активности являются суммой вклада кулоновских ион-ионных взаимодействий и сольватационного вклада, причем оба вклада учитывают концентрационную зависимость диэлектрической проницаемости раствора.

Параметрами модели являются расстояние наибольшего сближения ионов a и средний ионный радиус $R_{\pm}$, которые рассчитывали по формулам:

где R_+ и R_- — радиусы катиона и аниона. Радиусы ионов оценивали по Полингу [14] (табл. 2). Плотности растворов были заимствованы из справочника [15]. Таким образом, при расчете коэффициентов активности оптимизацию параметров модели не проводили.

Результаты расчета среднеионного коэффициента активности $\gamma_{\pm}$ при 298 К изображены на рис. 2 в сравнении с экспериментальными данными [16]. В целом, рассчитанные значения коэффициентов активности качественно воспроизводят их немонотонную концентрационную зависимость. Модель правильно предсказывает порядок коэффициентов активности при фиксированной концентрации для солей с разными катионами, а именно то, что среднеионный коэффициент активности уменьшается с увеличением радиуса катиона. В растворах LiBr наблюдается удовлетворительное

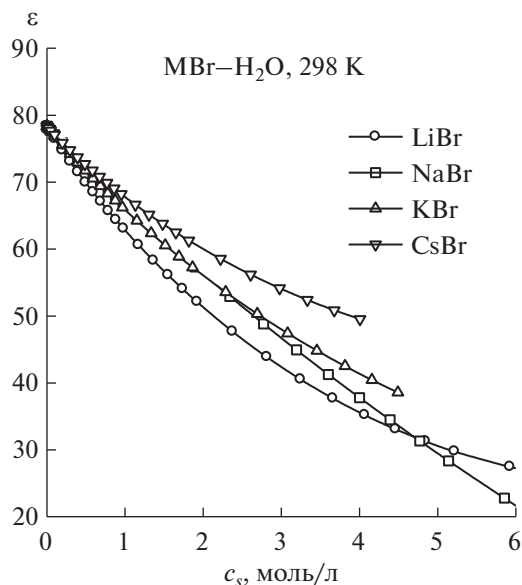


Рис. 1. Статическая диэлектрическая проницаемость водных растворов бромидов щелочных металлов при 298 К. Линии с символами — аппроксимация экспериментальных данных [11, 12], c_s — молярная концентрация соли.

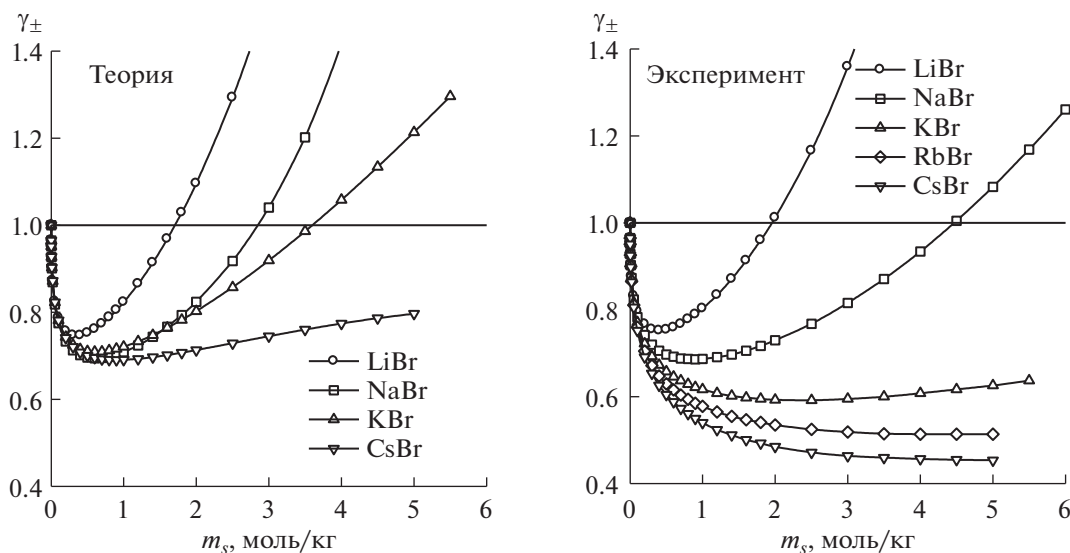


Рис. 2. Рассчитанные по обобщенной теории Дебая–Хюккеля (слева) и экспериментальные [16] (справа) среднеионные коэффициенты активности в водных растворах бромидов щелочных металлов при 298 К, m_s — моляльность соли.

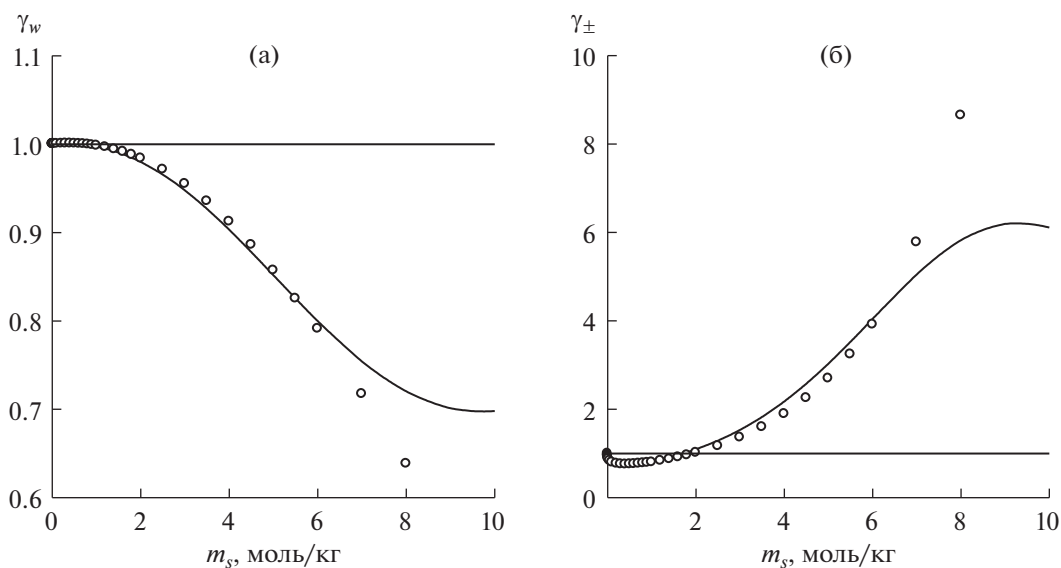


Рис. 3. Коэффициент активности воды (а) и среднеионный коэффициент активности (б) в водных растворах бромида лития при 298 К. Линии — расчет по обобщенной теории Дебая–Хюккеля, кружки — экспериментальные данные [16], m_s — моляльность соли.

Таблица 2. Ионные радиусы Полинга (R) [14]

Ион	R , Å
Li^+	0.60
Na^+	0.95
K^+	1.33
Rb^+	1.48
Cs^+	1.69
Br^-	1.95

совпадение с экспериментом вплоть до моляльности 6 моль/кг (рис. 3). Для растворов NaBr, KBr и CsBr согласие имеет место только при низких концентрациях, причем расхождение увеличивается с увеличением радиуса катиона. Такое поведение коэффициентов активности, аналогичное наблюдаемому в растворах хлоридов [1], иодидов [5] и нитратов [6] щелочных металлов, в первую очередь объясняется ослаблением сольватации катиона при увеличении его радиуса. Вторым фактором, действующим в том же направлении, состоит в

том, что в соответствии с правилом Коллинса [17] происходит усиление ионной ассоциации в ряду от LiBr до CsBr, поскольку в этом ряду уменьшается разница в радиусе и энергии гидратации между катионом и анионом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчет коэффициентов активности воды и ионов в растворах бромидов щелочных металлов в рамках обобщенной теории Дебая–Хюккеля качественно воспроизводит их немонокотонную концентрационную зависимость, а в случае с растворами бромида лития имеет место количественное совпадение вплоть до концентрации 6 моль/кг. Зависимость коэффициентов активности в ряду солей связана как с ослаблением гидратации, так и с усилением ионной ассоциации при увеличении радиуса катиона. Найденные закономерности могут быть полезны при прогнозировании термодинамических свойств растворов электролитов на основе характеристик индивидуальных ионов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 121031300090-2 и в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 31. P. 10087.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04555>
2. *Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K.* // AIChE J. 2022. V. 68. № 2. P. e17515.
<https://doi.org/10.1002/aic.17515>
3. *Buchner R., Hefter G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 40. P. 8984.
<https://doi.org/10.1039/B906555P>
4. *Lyashchenko A., Lileev A.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 5. P. 2008.
<https://doi.org/10.1021/jc900961m>
5. *Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 240. P. 172.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.010>
6. *Шилов И.Ю., Лященко А.К.* // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 925.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21070126>
7. *Шилов И.Ю., Лященко А.К.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1114.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20080152>
8. *Шилов И.Ю., Лященко А.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1598.
9. *Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K.* // J. Solution Chem. 2019. V. 48. № 2. P. 234.
<https://doi.org/10.1007/s10953-019-00860-8>
10. *Шилов И.Ю., Лященко А.К.* // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 1006.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19090216>
11. *Barthel J., Krüger J., Schollmeyer E.* // Z. Phys. Chem. N. F. 1977. V. 104. № 1–3. P. 59.
<https://doi.org/10.1524/zpch.1977.104.1-3.059>
12. *Wachter W., Kunz W., Buchner R., Hefter G.* // J. Phys. Chem. A 2005. V. 109. № 39. P. 8675.
<https://doi.org/10.1021/jp053299m>
13. *Kaatze U.* // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. № 4. P. 371.
<https://doi.org/10.1021/jc00058a001>
14. *Pauling L.* // J. Am. Chem. Soc. 1927. V. 49. № 3. P. 765.
<https://doi.org/10.1021/ja01402a019>
15. *Зайцев И.Д., Асеев Г.Г.* Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. М.: Химия, 1988. 416 с.
16. *Hamer W.J., Wu Y.-C.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. № 4. P. 1047.
<https://doi.org/10.1063/1.3253108>
17. *Collins K.D.* // Methods. 2004. V. 34. № 3. P. 300.
<https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2004.03.021>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.81

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ FeCl_3

© 2023 г. А. Н. Прусов^а, *, С. М. Прусова^а, М. В. Радугин^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: anp@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принята к публикации 14.03.2023 г.

Исследовано получение графитизированных магнитных углеродных композитов, сочетающих адсорбционные свойства активированного угля с магнитными, а также свойствами, присущими графиту. Показана эффективность метода, включающего модификацию целлюлозы костры льна лимонной кислотой для усиления хелатирующей способности целлюлозной матрицы костры льна, пропитку модифицированной целлюлозы хлоридом железа, пиролиз в инертной среде для контроля состава, морфологии, удельной поверхности и пористости гибридных углеродных материалов. Методом термогравиметрии установлен возможный механизм пиролиза целлюлозной матрицы. Характеристики графитизированных композитов исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа. Установлено, что модификация целлюлозы лимонной кислотой позволяет получить углеродный композит с высоким содержанием графита (74%) со степенью графитизации графитовой структуры, близкой к степени графитизации коммерческого графита при 700°C. Методами низкотемпературной адсорбции–десорбции N_2 и ζ -потенциала установлен возможный механизм адсорбции экологически опасных красителей. Показано, что наибольшая равновесная величина адсорбции красителей метиленового синего и метилового оранжевого составила 127.4 и 23.7 мг/г соответственно. Полученные композиты могут использоваться в качестве адсорбентов и наполнителей в полимерных композиционных материалах.

Ключевые слова: пиролиз, графитизация, адсорбция, красители, морфология

DOI: 10.31857/S0044457X22602206, **EDN:** RHOMBK

ВВЕДЕНИЕ

Активированный уголь (АУ) широко применяется в качестве эффективного адсорбента для очистки воды и воздуха благодаря его большой площади поверхности и развитой микро- и мезопористой структуре [1–5]. Кроме того, АУ способен адсорбировать полярные и неполярные соединения из газовой и жидкой фазы [6–11].

Как правило, коммерческий АУ получают путем карбонизации и активации материалов с высоким содержанием углерода, таких как уголь и смола [12, 13]. Однако эти прекурсоры углерода относительно дорогие и не возобновляются, что побудило к развитию научных исследований по использованию отходов сельского хозяйства и промышленности в качестве прекурсоров АУ [14–18].

При производстве волокнистых продуктов из тресты у производителей возникает большая проблема по утилизации отходов в виде костры, количество которой достигает 65–75% от объема ис-

ходного сырья. В настоящее время основную массу таких отходов просто сжигают в топках котельных, т.е. используют в качестве топлива. В то же время эти отходы на ~60% состоят из чистой целлюлозы, потребности в которой увеличиваются год за годом, из-за чего растут вырубки лесов. Поэтому простое сжигание костры крайне неэффективно экономически и наносит вред экологии. Гораздо эффективнее использовать костру для получения активированного угля и других материалов [19–23].

Химическая активация считается высокоэффективным методом получения АУ благодаря высокому выходу, низкой температуре и короткому времени активации [11]. В качестве нового активирующего агента FeCl_3 обладает уникальными свойствами, такими как низкая стоимость и низкая токсичность, по сравнению с типичными активирующими агентами (ZnCl_2 , H_3PO_4 , KOH) [24, 25]. Кроме того, активированные углеродные матрицы, содержащие Fe_3O_4 , предпочтительнее

обычного АУ в системах очистки воды и сточных вод, поскольку они значительно облегчают проблематичную стадию выделения сорбента из очищенных сточных вод за счет использования внешнего магнита [26, 27].

Усиление хелатирующей способности целлюлозы за счет карбоксильных групп, обеспечивающих высокий отрицательный поверхностный заряд, позволяет осуществлять контроль хелатирующего связывания ионов металлов. Связывание ионов металлов уменьшает их подвижность в набухшей целлюлозе, что обеспечивает их равномерное распределение в целлюлозной матрице. При пиролизе углеродная матрица сохраняет морфологию исходной целлюлозы и равномерное распределение наночастиц металлов и их оксидов.

Целью работы является получение магнитного графитового нанокompозита, изучение механизма пиролиза микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), модифицированной лимонной кислотой (МКЦЛ), исследование морфологии нанокompозитов и их свойств, определение адсорбционной емкости углеродных нанокompозитов относительно красителей метиленового синего (МС) и метилового оранжевого (МО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гексагидрат хлорида железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) аналитической чистоты (Sigma-Aldrich); моногидрат лимонной кислоты аналитической чистоты; МС ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и МО ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{SNa}$) производства Sigma-Aldrich. Все растворы были приготовлены на деионизированной воде. Чистота N_2 составляла 99.999%.

Получение металл-углеродных композитов. Измельченную сухую костру гидролизovali 10%-ным водным раствором азотной кислоты, затем ее промывали и отбеливали щелочным раствором, содержащим H_2O_2 . Полученную МКЦ модифицировали лимонной кислотой, образующей сложноэфирную связь с макромолекулой целлюлозы [28]. Модификацию МКЦ раствором лимонной кислоты проводили следующим образом. МКЦ (50 г) смешивали с раствором лимонной кислоты (200 г/л) в соотношении 1 : 3, перемешивали в течение 30 мин при 20°C и сушили при 50°C в сушильном шкафу с принудительной подачей воздуха. Через 24 ч реакцию между кислотой и МКЦ продолжали путем повышения температуры печи до 120°C на 12 ч. После охлаждения продукт реакции заливали 0.6 л дистиллированной воды и перемешивали. Избыток воды, содержащей непрореагировавшую лимонную кислоту, удаляли фильтрацией. МКЦЛ промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции,

центрифугировали при 3000 об/мин и сушили на воздухе.

Затем 50.0 г МКЦЛ смешивали с 125 мл 0.6 М раствора FeCl_3 и выдерживали в течение 12 ч. Пропитанный раствором FeCl_3 образец МКЦЛ (Fe@МКЦЛ) сушили при температуре 105°C до постоянной массы [29]. Далее образцы Fe@МКЦЛ массой по 3 г подвергали пиролизу при разных температурах в горизонтальном реакторе непрерывного действия в среде чистого азота согласно работе [30]. Перед пиролизом реакционную камеру продували азотом в течение 30 мин. Процесс пиролиза образцов проводили со скоростью нагрева 10 град/мин в потоке азота, подаваемого со скоростью 30 см³/мин. Образцы охлаждали в воздушной атмосфере.

В результате пиролиза получены графитовые углеродные композиты при разных температурах: Fe@C-500 , Fe@C-600 , Fe@C-700 , Fe@C-800 , Fe@C-900 и Fe@C-1000 .

Методы анализа. Адсорбционные свойства графитовых углеродных материалов изучали с использованием красителей МС и МО. Готовили исходный раствор, содержащий 1 г МС в 1 л дистиллированной воды. Готовый раствор хранили в темном месте при комнатной температуре.

Адсорбционные эксперименты проводили в наборе колб Эрленмейера объемом 100 мл. Фиксированную массу углеродного композита (15 мг) взвешивали на электронных лабораторных весах CAUW 120D и помещали в конические колбы, содержащие растворы красителя МС (рН 7.0) различной концентрации (20, 100, 150, 200, 300, 400 мг/л).

Герметичные колбы помещали в термостат и встряхивали при 120 об/мин при 25°C до достижения равновесия. После достижения равновесия адсорбент отделяли от водной фазы центрифугированием при 5000 об/мин в течение 30 мин. Равновесное количество МС и МО (мг/г), поглощенное композитом, определяли с использованием спектрофотометра Spescord при максимальной длине волны $\lambda = 668$ и 464 нм соответственно.

Равновесное количество красителей q_p (мг/г), поглощенное углеродными нанокompозитами, определяли по уравнению [31]:

$$q_p = V(C_0 - C_p)/W,$$

где C_0 и C_p (мг/л) — концентрация красителя в жидкой фазе в исходном и равновесном состоянии соответственно, V (л) — объем раствора, W (г) — масса использованного адсорбента.

Все исследования проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном германиевым монохроматором и системой щелей для монохроматизации и фокусировки ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$), а также позиционно-чувствительном детектором Lynx-

Е_{уе}, в угловом диапазоне 5°–80° с шагом 0.02° по углу 2θ.

Расчеты выполнены с помощью программы EVA [Bruker AXS GmbH, DIFFRAC.EVA, Karlsruhe, Германия, 2011] и TOPAS 4.2 [Coelho, A. TOPAS 4.2, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Германия, 2009].

Поиск кристаллических фаз осуществляли по величинам $d(hkl)$ с помощью открытой кристаллографической базы структурных данных, порошковых баз данных PDF-2 и PDF-4, а также открытых литературных источников. Количественное определение фазового состава проводили с использованием полнопрофильного уточнения (метод Ритвельда) и данных об атомных координатах и тепловых параметрах индивидуальных фаз, содержащихся в Кембриджской базе данных (ccdc.cam.ac.uk). Фон учитывали при помощи линейных полиномов до 19 порядка. Инструментальный вклад в уширение дифракционных максимумов описан с помощью предварительных измерений стандарта (LaB₆). Для определения размера кристаллита использовали метод расчета высоты колонок из данных интегрального уширения дифракционных максимумов.

Размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера:

$$L = 0.94\lambda / \beta \cos\theta,$$

где λ – длина волны CuK_α-излучения, нм; β – полная ширина дифракционного пика, измеренная на его полувысоте, рад; θ – угловое положение рефлекса, град.

Уравнение Брэгга использовали для расчета межплоскостного расстояния d_{002} :

$$d_{002} = \lambda / 2\sin\theta,$$

где d_{002} – межплоскостное расстояние, λ – длина волны CuK_α-излучения, θ – угол Брэгга.

Степень графитизации, являющуюся структурным параметром, использовали для количественной характеристики степени сходства между углеродным материалом и идеальным монокристаллом графита. Для расчета степени графитизации применяли уравнение [32]:

$$G_p = [(0.3440 - d_{002}) / (0.3440 - 0.3354)] \cdot 100,$$

G_p – степень графитизации в процентах, 0.3440 и 0.3354 нм – расстояние между слоями полностью турбостратного и гексагонального графита соответственно.

Долю плоскостей (p), находящихся в турбостратном состоянии, рассчитывали по уравнению Бейкона [33]:

$$d = 3.44 - 0.086(1 - p) - 0.064p(1 - p).$$

Доля плоскостей, находящихся в турбостратном состоянии, рассчитанная по уравнению Бейкона, $p = 0.13$.

Для моноатомного слоя атомов углерода в графите определяли число графенов:

$$N = L/d_{002} + 1.$$

Термогравиметрический анализ проводили на термомикровесах TG 209 F1 Iris фирмы Netzsch (Германия).

Морфология поверхности композитов изучена с использованием сканирующих электронных микроскопов Carl Zeiss NVision 40 и Vega3 Tescan.

Измерение удельных площадей поверхности АС проводили путем адсорбции N₂ при 77 К с использованием анализатора удельной поверхности и пористости NOVAtouch NT LX. Перед измерением образцы дегазировали в течение 1 ч при 523 К.

Модель Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) была применена для определения площади поверхности (S_{BET} , м²/г), распределение пор по размерам определяли с помощью метода функционала плотности (DFT) [34, 35], метод t-plot был применен для расчета объема микропор и площади внешней поверхности (площадь мезопористой поверхности). Общий объем пор ($V_{\text{общ}}$) рассчитывали при $P/P_0 = 0.99$, средний диаметр пор – по уравнению: $4V_{\text{общ}}/S_{\text{BET}}$ [35], объем мезопор ($V_{\text{мезо}}$) – вычитанием $V_{\text{микро}}$ из $V_{\text{общ}}$: $V_{\text{мезо}} = V_{\text{общ}} - V_{\text{микро}}$ [35].

ζ-Потенциал поверхности частиц АС определяли при pH 7 (20°C) в одноразовых кюветах из полистирола ($\lambda = 633$ нм, $C = 0.1$ мг/мл, Zetasizer Nano ZS).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурный анализ

Рентгенограмма Fe@C-500 без промывки кислотой представлена на рис. 1. На рентгенограмме обнаружены дифракционные пики при $2\theta = 30.35^\circ$, 35.75° , 43.46° , 57.49° и 63.14° , которые возникли в результате карботермического восстановления Fe₂O₃ аморфным углеродом до магнетита [34].

При повышении температуры пиролиза до 600°C часть наночастиц Fe₃O₄ в результате карботермического восстановления превращается в Fe⁰, проявляя пики при $2\theta = 44.67^\circ$ и 65.02° (рис. 2).

Дифракционные пики с низкой интенсивностью в интервале $2\theta = 43^\circ$ – 45° свидетельствуют о поглощении углерода наночастицами железа и появлении метастабильных наночастиц Fe₃C, разлагающихся с образованием жидкой фазы аморфный углерод–железо. При этом происходит процесс образования графитовых наноструктур, который идет до тех пор, пока образующийся графит не изолирует расплав железа от аморфного углерода.

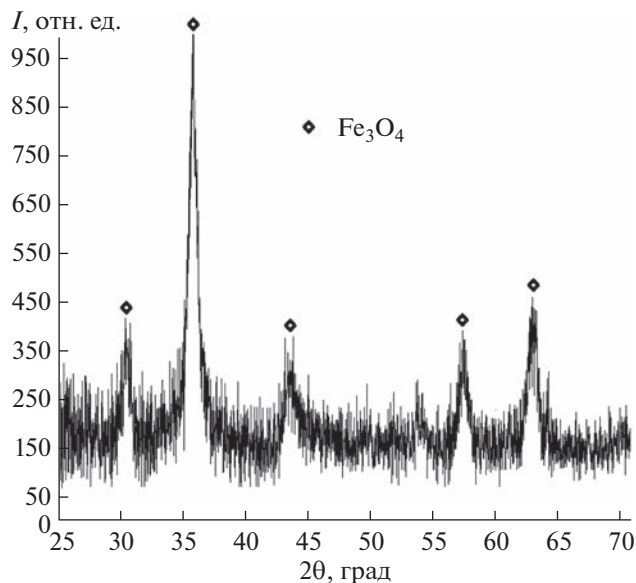


Рис. 1. Рентгенограмма образца Fe@МКЦЛ после пиролиза при 500°C.

Хорошо упорядоченные графитовые наноструктуры появляются в результате перекристаллизации растворенного в наночастицах железа аморфного углерода. Появление упорядоченных структур проявляется в виде хорошо выраженного дифракционного пика при $2\theta = 26.52^\circ$. Авторы многих работ объясняют образование графитовых структур с помощью механизма растворения-осаждения [32, 36]. Примечателен тот факт, что процесс графитизации протекает интенсивно при 600°C, а не при 800°C [37, 38].

Средний размер кристаллитов Fe_3O_4 при 600, 700, 800, 900 и 1000°C равен 27 ± 3 , 22 ± 7 , 26 ± 10 , 23 ± 5 и 29 ± 9 нм соответственно. Содержание магнетита в углеродном композите при 600, 700, 800, 900 и 1000°C равно 37 ± 5 , 21 ± 11 , 21 ± 13 , 14.0 ± 15 и $18 \pm 12\%$ соответственно, т.е. с увеличением температуры наблюдается уменьшение содержания Fe_3O_4 .

Кроме магнетита углеродный композит содержит гематит (Fe_2O_3) ($2\theta = 24.32^\circ$ и 33.42°), содержание которого при 600, 700, 800, 900 и 1000°C равно 4 ± 17 , 6 ± 18 , 7 ± 16 , 12 ± 16 и $9 \pm 12\%$ соответственно. Средний размер кристаллитов Fe_2O_3 при 600, 700, 800, 900 и 1000°C равен 31 ± 6 , 28 ± 4 , 31 ± 7 , 40 ± 5 и 52 ± 14 нм соответственно.

Возможность окисления в инертной среде Fe^0 обусловлена тем, что целлюлоза в процессе пиролиза обеспечивает необходимое количество кислорода, а образующийся углерод обладает способностью восстанавливать Fe^{3+} до Fe^{2+} (Fe^0). Совместное присутствие Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и Fe^0 в графитизированных композитах может быть вызва-

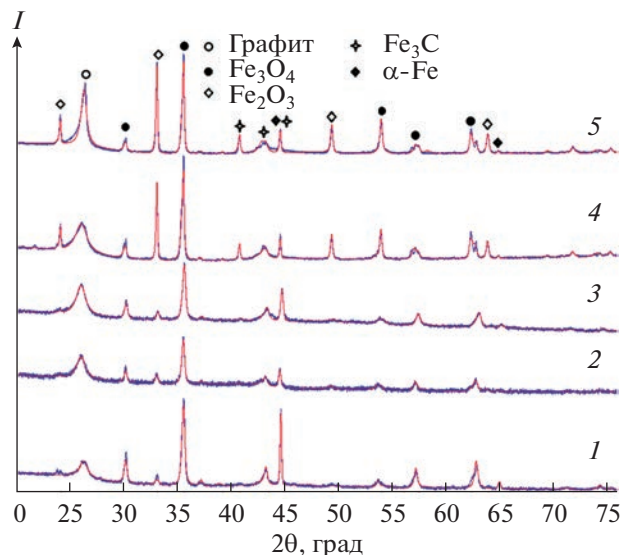


Рис. 2. Рентгенограммы образцов Fe@МКЦЛ после пиролиза при 600 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4) и 1000°C (5).

но большим (объемным) размером частиц, содержащих железо (замедляет процесс восстановления), и воздействием окружающей атмосферы [37], а отсутствие FeO указывает на наличие окислительно-восстановительного диспропорционирования: $3\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}$ [39].

При повышении температуры от 600 до 1000°C изменяется интенсивность пика при $2\theta = 26.52^\circ$, что означает изменение отношения графитовый углерод/аморфный углерод.

Структурные характеристики d_{002} , G_p не изменяются по мере повышения температуры (табл. 1). Минимальный размер у кристаллитов графита наблюдается при температуре пиролиза 800°C, максимальный — при 1000°C. Следует отметить, что содержание графита значительно уже при 600°C ($52 \pm 6\%$).

Содержание графита возрастает от $52 \pm 6\%$ до 74 ± 3 , 72 ± 4 , 73 ± 3 и $71 \pm 2\%$ с повышением температуры пиролиза от 600 до 700, 800, 900 и 1000°C соответственно, т.е. можно констатировать, что процесс графитизации заканчивается уже при 700°C.

Небольшие различия в содержании графита при температурах выше 700°C вызваны изменением фазового состава углеродного композита. Степень графитизации графитовой структуры, равная 95%, близка к степени графитизации коммерческого графита [40].

Термогравиметрический анализ

Кривая ТГ МКЦЛ характеризуется потерей массы 2.18% из-за испарения воды, оставшейся в предварительно высушенном образце (пик при

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа углеродных композитов

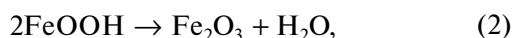
Образец	2θ, град	d_{002} (межплоскостное расстояние), нм	L (размер кристаллитов), нм	G_p (уровень графитизации), %	$N = L/d_{002} + 1$ (число графенов)
Fe@C-600	26.52	0.3358	7 ± 2	95	22
Fe@C-700	26.52	0.3358	4 ± 5	95	13
Fe@C-800	26.52	0.3358	4 ± 6	95	13
Fe@C-900	26.52	0.3358	5 ± 7	95	16
Fe@C-1000	26.52	0.3358	11 ± 14	95	34

63.3°C, ДТГ, рис. 3а). Вторая стадия потери массы МКЦЛ, протекающая с высокой скоростью в интервале температур 317.1–358.0°C, обусловлена деградацией гемицеллюлозы и целлюлозы (пик при 343.7°C, ДТГ). Начиная с температуры 360°C кривая ДТГ характеризуется низкой скоростью потери массы, обусловленной деградацией лигнина.

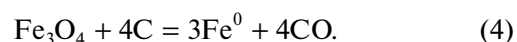
Кривые ТГ и ДТГ процесса пиролиза Fe@МКЦЛ представлены на рис. 3б. Потеря адсорбционной воды при пиролизе Fe@МКЦЛ (пик при 56.4°C, ДТГ) осложняется тем, что уже выше 79.3°C начинается процесс гидролиза целлюлозы, катализируемый FeCl_3 . Второй этап потери массы (55.99%) начинается при 186.1°C (пик при 225.3°C), а заканчивается при 303.9°C, он вызван разложением гемицеллюлозы, целлюлозы и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ согласно реакции (1) [41]:



Потеря массы в диапазоне 303.9–671.2°C соответствует дальнейшему разложению целлюлозы и лигнина, а также протеканию реакций (2) и (3) [42]:



Кроме того, при температуре ~600°C и выше начинается реакция между Fe_3O_4 и аморфным углеродом (см. уравнение (4)), а также образование графита:



Наличие ярко выраженной ступени в интервале температур 671.2–741.1°C (пик при 701.9°C, ДТГ) на графике ТГ свидетельствует о высокой скорости протекания карботермического восстановления по уравнению (4). В этом интервале температур наиболее интенсивно начинают протекать процессы восстановления оксидов железа углеродом до наночастиц Fe^0 , образующих метастабильные карбиды металла (Fe_3C). Стадия потери массы (10.1%) при температуре выше 700°C обусловлена процессами дальнейшей карбонизации и графитизации.

Морфология поверхности композитов

СЭМ-изображения показывают только внешнюю морфологию и не могут предоставить информацию о внутренней структуре частиц. Детали морфологии поверхности образцов были представлены на микрофотографиях СЭМ (рис. 4).

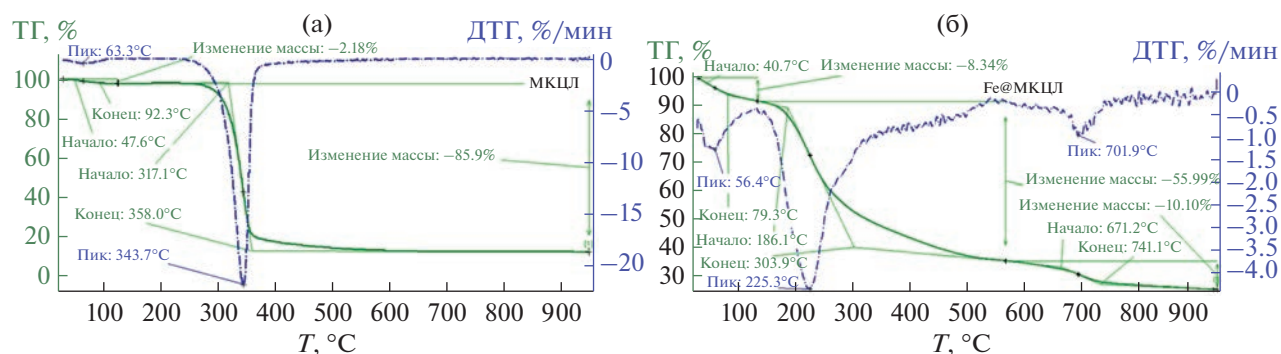


Рис. 3. ТГ/ДТГ МКЦЛ (а) и Fe@МКЦЛ (б).

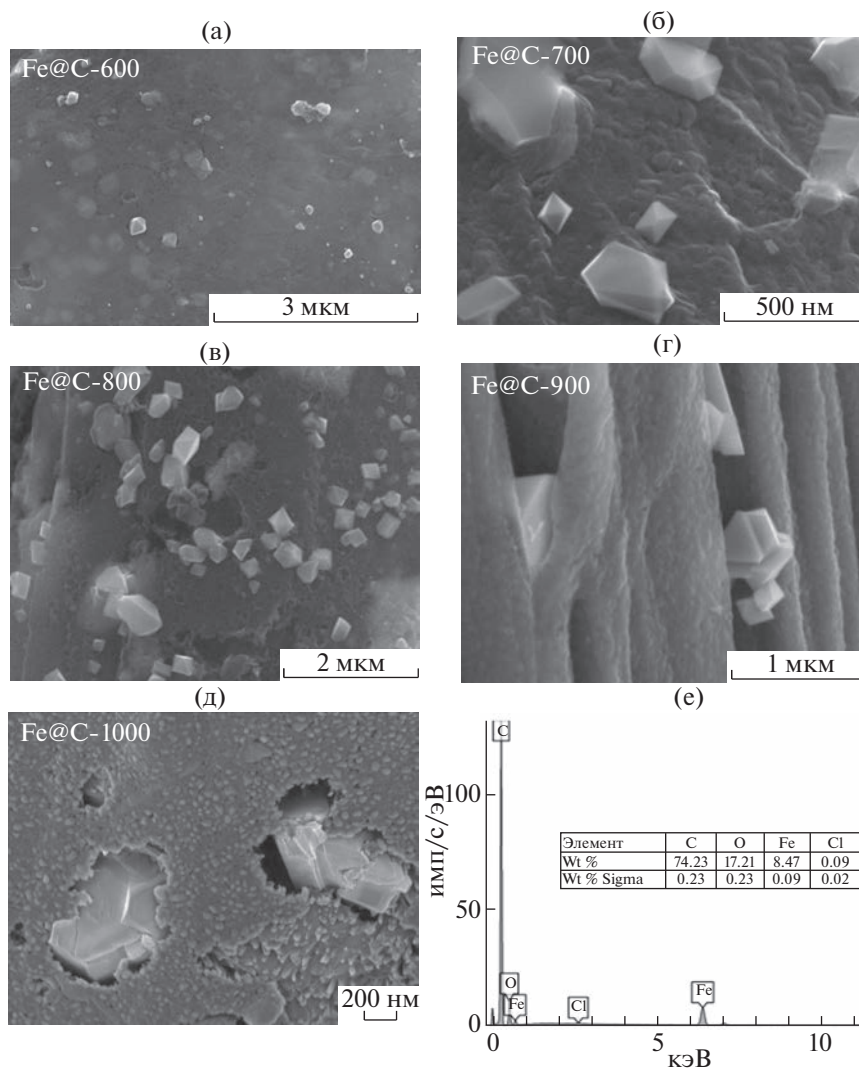


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ Fe@C-600 (а), Fe@C-700 (б), Fe@C-800 (в), Fe@C-900 (г), Fe@C-1000 (д) и энергодисперсионный спектр Fe@C-700 (е).

Графитизированные магнитные углеродные композиты демонстрируют неровную, шероховатую и агломерированную зернистую структуру поверхности из-за содержания железосодержащих агломератов. На СЭМ-изображениях видны кристаллы магнетита и гематита кубической и тригональной сингонии. Поверхность композита Fe@C-600 покрыта частицами размером ~ 30 нм. При этом на поверхности углеродного материала имеются и более крупные частицы (~ 60 – 120 нм). С увеличением температуры выше 600°C размер железосодержащих частиц увеличивается. При температуре пиролиза 1000°C размер железосодержащих агрегатов достигает 800 – 900 нм (рис. 4д). Наличие элементов углерода, железа, кислорода и незначительного количества хлора (0.09%) в углеродных композитах подтверждается

методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на примере Fe@C-700 (рис. 4е).

Адсорбционные характеристики

На рис. 5 представлены изотермы адсорбции-десорбции N_2 при 600 , 700 , 800 , 900 и 1000°C для углеродных композитов. Изотермы относятся к типу IV по классификации IUPAC [43] и обусловлены капиллярной конденсацией азота. В изотерме типа IV капиллярная конденсация происходит в мезопорах (>2 нм), что приводит к появлению петли гистерезиса H_2 , демонстрирующей эффект блокирования десорбционных пор [44]. Появление петли гистерезиса H_2 характерно для материалов, содержащих сложные системы пор, такие как сеть пор в форме чернильницы, для которых характерен эффект блокирования десорбцион-

ных пор. Данный тип гистерезиса обусловлен узким распределением поровых тел с широким распределением размера шейки и не сопровождается кавитацией. Петли гистерезиса, резко закрывающиеся при $P_0/P = 0.42$, обычно объясняются наличием пор “чернильницы” с узким входом и большей внутренней полостью, которая опорожняется за счет кавитации, а критическая ширина диаметра шейки поры составляет 5–6 нм [44]. В этом случае десорбция происходит посредством кавитации, т.е. спонтанного зарождения пузырька в поре, вызывающего опорожнение полости поры, в то время как шейка поры остается заполненной.

Отсутствие плато адсорбции при относительном давлении, близком к единице, предполагает распределение пор по размерам, простирающееся в диапазон крупных мезопор, а также наличие макропор (>50 нм).

Площадь поверхности композитов, согласно теории БЭТ (табл. 2), уменьшается с повышением температуры пиролиза от 347.0 до 233.5 м²/г, что, возможно, связано с изменением отношения графитовый углерод/аморфный углерод. Общий объем пор композитов уменьшается в ряду: Fe@C-700 > Fe@C-600 ~ Fe@C-900 > Fe@C-1000 ~ Fe@C-800. При этом максимальный объем микропор имеет Fe@C-600, а минимальный – Fe@C-700. Композит Fe@C-700 имеет максимальный объем мезопор, а Fe@C-600 – минимальный.

Размер микропор для Fe@C-700, Fe@C-900, Fe@C-1000, Fe@C-800 и Fe@C-600 в основном равен 1.8, 1.7, 1.6–1.7, 1.5–1.6 и 1.5 нм соответственно (рис. 6). Полученные композиты характеризуются хорошо развитой мезопористой структурой. Композиты Fe@C-600, Fe@C-800, Fe@C-1000, Fe@C-900 и Fe@C-700 имеют средний размер мезопор 3.6–4.5, 2.6–4.3, 2.7–4.3, 2.6–4 и 2.6–4 нм соответственно. Fe@C-900 и Fe@C-700 показали более узкое распределение пор по размерам. При этом Fe@C-600 показал высокие значения микропористости (83%, S_{mi}/S_{BET}) и низкие – мезопористости (17%, S_{me}/S_{BET}). Композиты Fe@C-700 и Fe@C-900 соответственно имеют

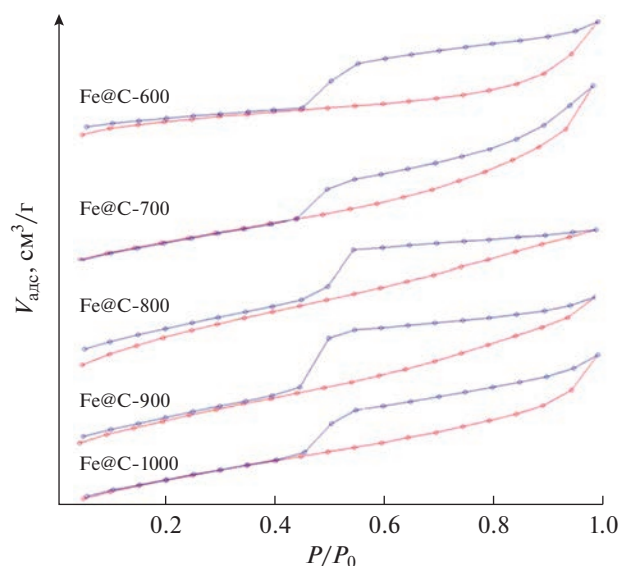


Рис. 5. Изотермы адсорбции–десорбции азота.

низкие значения микропористости (37 и 47%) и высокие значения мезопористости (63 и 53%).

Рост мезопористости с увеличением температуры обусловлен графитизацией, в результате которой микропоры расширяются и превращаются в мезопоры [37].

Гетероциклическое ароматическое соединение широко используется для оценки структуры и адсорбционной способности активированного угля, поскольку доступность поверхности адсорбента для больших молекул, таких как красители, ограничена. Для исследования адсорбционной способности магнитных графитизированных композитов были использованы красители катионного (МС) и анионного (МО) типа. Выбор красителей обусловлен тем, что ионы МС и МО имеют в водном растворе при pH 7 положительные и отрицательные заряды соответственно. Молекулы МО существуют в отрицательно заряженной форме при растворении в воде при pH 7, а в кислой среде H^+ присоединяется к атому азота азо-

Таблица 2. Пористая структура активированных углеродных композитов, величины равновесной адсорбции МС и МО

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$	$S_{\text{микро}}$	$S_{\text{мезо}}$	$V_{\text{общ}}$	$V_{\text{микро}}$	$V_{\text{мезо}}$	Средний размер пор, нм	$q_a(\text{MC})$	$q_a(\text{MO})$	$S(\text{MC})$	$S(\text{MO})$	ζ - Потен- циал
	м ² /Г			см ³ /Г				мг/Г		м ² /Г		
Fe@C-600	347.0	287.4	59.6	0.24	0.12	0.12	2.76	37.1	9.6	137.6	16.5	−15.6
Fe@C-700	292.1	108.7	183.4	0.34	0.049	0.291	4.65	127.4	23.7	472.6	40.8	+4.11
Fe@C-800	252.8	120.4	132.4	0.191	0.054	0.137	3.03	67.1	19.9	248.9	34.2	+7.24
Fe@C-900	258.5	120.7	137.8	0.22	0.053	0.167	3.40	109.7	20.6	406.9	35.4	−3.61
Fe@C-1000	233.5	127.8	105.7	0.20	0.056	0.144	3.43	74.6	8.1	276.7	13.9	+7.84

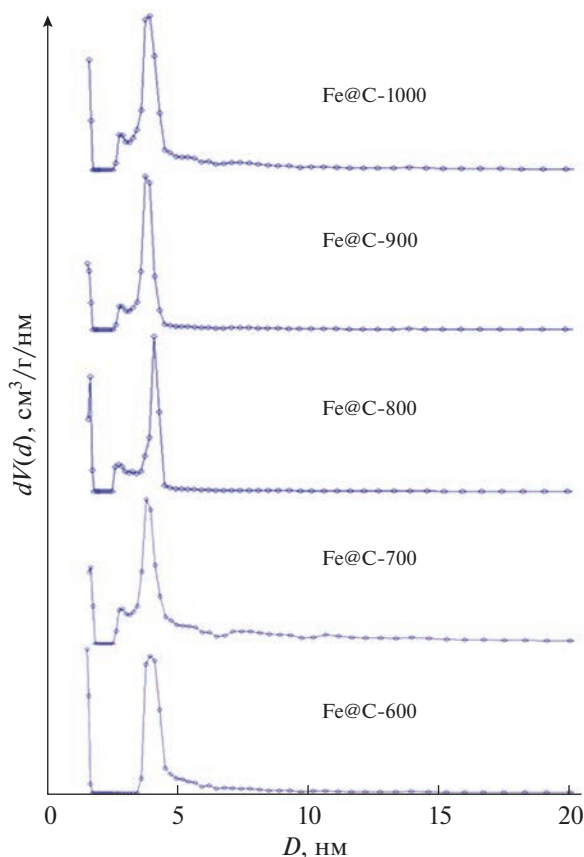


Рис. 6. Кривые дифференциального распределения пор углеродных композитов по размерам (метод DFT).

группы МО, и молекула становится заряженной как положительно, так и отрицательно. В основной форме МО (щелочная среда) ион водорода теряется из мостика $-N=N-$ между кольцами, а электроны, используемые для связывания водорода, нейтрализуют положительный заряд на концевом азоте, и он не может образовывать π -связь [30]. Поскольку поверхность магнитных углеродных композитов имеет отрицательный или положительный ζ -потенциал, очевидно влияние электростатического взаимодействия на адсорбцию красителей (табл. 2). Наличие влияния электростатического взаимодействия между адсорбентом и ионами отмечают авторы [45, 46]. При этом отсутствует явная зависимость между величинами адсорбции красителей и знаком ζ -потенциала углеродных адсорбентов.

Это обусловлено тем, что МС и МО представляют собой плоские молекулы, которые легко адсорбируются на углеродных композитах за счет межмолекулярного взаимодействия между делокализованными π -электронами на поверхности нанокompозита и свободными электронами в ароматических кольцах молекул красителей [47, 48].

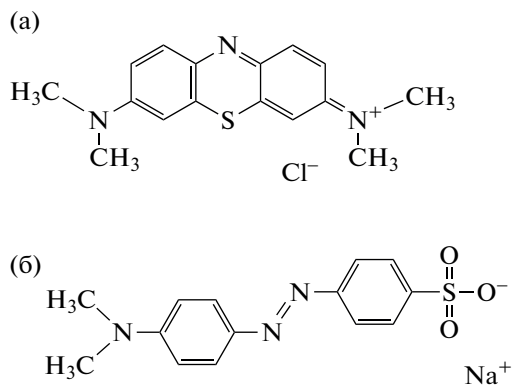


Рис. 7. Химическая структура метиленового синего (а) и метилового оранжевого (б).

На π - π -взаимодействие графитовой структуры с ароматическими кольцами молекул красителей оказывает влияние изменение отношения графитовый углерод/аморфный углерод. При этом наибольшей интенсивностью характеризуются пики ($\theta = 26.52^\circ$) при температуре пиролиза 700 и 900°C. Как следует из табл. 2, композиты Fe@C-700 и Fe@C-900 имеют наибольшую адсорбцию МС и МО.

Наличие адсорбционных сил взаимодействия также влияет на адсорбционную способность адсорбентов [48, 49].

Таким образом, механизм поглощения МС и МО включает гидрофобные, электростатические и адсорбционные взаимодействия. При этом соотношения вкладов разных взаимодействий, влияющих на равновесную адсорбционную емкость композитов по отношению к МС и МО, изменяются с повышением температуры пиролиза. Вероятно, π - π -взаимодействие графитовой структуры с ароматическими кольцами молекул красителей больше для МС, чем для МО. Об этом свидетельствует строение молекул красителей (рис. 7). Кроме того, возможно влияние на адсорбцию конфигурации молекул красителей, влияющей на доступность пор адсорбента.

Исходя из того, что молекулы МС и МО адсорбируются на поверхности углеродного материала в мономерной форме, рассчитана площадь и степень покрытия поверхности углеродных композитов [50].

Величины поверхности полученных композитов рассчитаны с использованием величин адсорбции красителей МС и МО по уравнениям:

$$S_{\text{уд}} = 1186.5 \times 10^3 q_{\text{мс}} / 319.85$$

$$\text{и } S_{\text{уд}} = 563.2 \times 10^3 q_{\text{мо}} / 327.34,$$

где 1186.5×10^3 и 563.2×10^3 , м²/моль — площадь, занимаемая 1 молем МС и МО соответственно; 319.85 и 327.34 — молекулярные массы МС и МО

соответственно, г/моль; q_{MC} и q_{MO} , г/г — величины адсорбции MC и MO соответственно.

Как видно из данных табл. 2, только композиты Fe@C-600 и Fe@C-800 имеют степень покрытия 40 и 99% ($S/S_{\text{ВЕТ}}$). Такое покрытие, вероятно, можно считать монослойным. При этом площадь поверхности Fe@C-800, рассчитанная по ВЕТ, совпадает с площадью поверхности, рассчитанной с использованием величины адсорбции MC. Степень покрытия поверхности композитов Fe@C-700, Fe@C-900 и Fe@C-1000 составляет 162, 157 и 118%, что свидетельствует о многослойном покрытии поверхности молекулами MC [27]. Степень покрытия углеродных композитов MO находится в пределах 5–14%, что свидетельствует о монослойном покрытии поверхности адсорбентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Усиление хелатирующей способности целлюлозы за счет карбоксильных групп, обеспечивающих отрицательный поверхностный заряд, позволяет осуществлять контроль хелатирующего связывания ионов металлов и обеспечивает их равномерное распределение в целлюлозной матрице. При пиролизе углеродная матрица сохраняет морфологию исходной целлюлозы и равномерное распределение наночастиц металлов и их оксидов. Механизм поглощения MC и MO включает гидрофобные, электростатические и адсорбционные взаимодействия. На адсорбционную способность MC и MO, возможно, влияет конфигурация молекул красителей, от которой зависит доступность пор адсорбента. Использование хлорида железа в качестве катализатора графитизации позволяет получить графитизированный магнитный углеродный композит со степенью графитизации 95%. Самую высокую адсорбционную способность по отношению к MC (127.4 мг/г) и MO (23.7 мг/г) имеет углеродный композит Fe@C-700. Монослойное или многослойное покрытие площади адсорбентов молекулами MC зависит от температуры пиролиза. Одностадийность метода синтеза магнитных адсорбентов, высокая адсорбционная способность молекул MC и MO, возможность удаления адсорбентов из водной среды с использованием магнитов свидетельствуют о перспективности использования углеродных композитов для борьбы с загрязнением водной среды.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Верхневолжскому региональному центру физико-химических исследований (Иваново, Россия) и Центру коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов на базе ИОНХ РАН (Москва,

Россия) за измерения, проведенные с использованием оборудования центров.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Niazi L., Lashanizadegan A., Sharififard H.* // J. Clean. Prod. 2018. V. 185. P. 554.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.026>
2. *Zhang B., Zeng X., Xu P. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2016. V. 50. P. 11837.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01919>
3. *Erdem H., Erdem M.* // Biomass Conv. Bioref. 2022. V. 12. P. 3513.
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00963-z>
4. *Bekhoukh A., Moulefera I., Zeggai F.Z. et al.* // J. Polym. Environ. 2022. V. 30. P. 886.
<https://doi.org/10.1007/s10924-021-02248-6>
5. *Rashidi N.A., Yusup S.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 314. P. 277.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.059>
6. *Klasson K.T., Wartelle L.H., Lima I.M. et al.* // Biore-sour. Technol. 2009. V. 100. P. 5045.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.068>
7. *Ogungbenro A.E., Quang D.V., Al-Ali K.A. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 104257.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104257>
8. *Somasundaram S.K., Sekar Gupta V.K., Ganesan S.* // J. Mol. Liq. 2013. V. 177. P. 416.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.09.022>
9. *Ahmed M.J.* // J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.027>
10. *Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V. et al.* // Fuller. Nanotub. Car. N. 2021. V. 29. P. 685.
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.188106>
11. *Ahmed M.J., Theydan S.K.* // Powder Technol. 2012. V. 229. P. 237.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.043>
12. *Ma J., Zhou L., Dan W. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 446. P. 298.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.036>
13. *Teng H.S., Yeh T.S., Hsu L.Y.* // Carbon. 1998. V. 36. P. 1387.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00127-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00127-4)
14. *Hamouda H.A., Cui S., Dai X. et al.* // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 354.
<https://doi.org/10.1039/D0RA09509E>
15. *Xu Z., Sun Z., Zhou Y. et al.* // Colloids Surf., A. 2019. V. 582. P. 123934.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123934>
16. *Khiari B., Ferjani A.I., Azzaz A.A. et al.* // Biomass Conv. Bioref. 2021. V. 11. P. 325.
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00641-0>
17. *Rodríguez-Sánchez S., Díaz P., Ruiz B. et al.* // J. Environ. Manage. 2022. V. 312. P. 114897.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114897>

18. *Прусов А.Н., Прусова С.М., Базанов А.В. и др. // Журн. неорганич. химии. 2019. Т. 64. С. 431.*
19. *Feng H., Li J., Wang L. // BioRes. 2010. V. 5. № 3. P. 1484.
https://doi.org/10.15376/biores.5.3.1484-1495.*
20. *Cox M., Pichugin A.A., El-Shafey E.I. et al. // Hydro-metallurgy. 2005. V. 78. P. 137.
https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.12.006*
21. *Wang C., Yang Q., Ren N. et al. // Chem. Eng. Commun. 2020.
https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1826940*
22. *Hu W., Zhang M., Ton-That M.-T. et al. // Fiber. Polym. 2014. V. 15. P. 1722.
https://doi.org/10.1007/s12221-014-1722-6*
23. *Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V. et al. // Fuller. Nanotub. Car. N. 2021. V. 29. P. 232.
https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1832994*
24. *Bedia J., Monsalvo V.M., Rodriguez J.J. et al. // Chem. Eng. J. 2017. V. 318. P. 224.
https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.096*
25. *Bedia J., Belver C., Ponce S. et al. // Chem. Eng. J. 2018. V. 333. P. 58.
https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.161*
26. *Vasu A.E., Archana A.P.M.S., Sagayaraj A.C. et al. // Chem. Commun. 2022. V. 141. P. 109541.
https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109541*
27. *Hermosa G.C., Liao C.-S., Wan. S.-F. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2021. V. 21. P. 5756.
https://doi.org/10.1166/jnn.2021.19494*
28. *Vaughana T., Seo C.W., Marshall W.E. // Bioresour. Technol. 2001. P. 78. P. 133.
https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00007-4*
29. *Prusov A.N., Prusova S.M., Zakharov A.G. et al. // Fuller. Nanotub. Car. N. 2019. V. 27. P. 967.
https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1679780*
30. *Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V. et al. // Fuller. Nanotub. Car. N. 2022. V. 30. P. 1019.
https://doi.org/10.1080/1536383X.2022.2057965*
31. *Kuang Y., Zhang X., Zhou S. // Water. 2020. V. 12. P. 587.
https://doi.org/10.3390/w12020587*
32. *Destyorini F., Irmawati Y., Hardiansyah A. et al. // Eng. Sci. Technol. Int. J. 2021. V. 24. P. 514.
https://doi.org/10.1016/j.jestch.2020.06.011*
33. *Bacon B.Y.G.E. // Acta Cryst. 1951. V. 4. P. 558.
https://doi.org/10.1107/s0365110x51001781*
34. *Dai C., Wan J., Yang S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 444. P. 105.
https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.261*
35. *Dizbay-Onat M., Vaidya U.K., Balanay J.A.G. et al. // Adsorpt. Sci. Technol. 2018. V. 36. № 1–2. P. 441.
https://doi.org/10.1177/0263617417700635*
36. *Krivoruchko O.P., Zaikovskii V.I. // Mendeleev Commun. 1998. V. 8. № 3. P. 97.
https://doi.org/10.1070/MC1998v008n03ABEH000944*
37. *Hoekstra J., Beale M., Soulimani F. et al. // Carbon. 2016. V. 197. P. 248.
https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.065*
38. *Xu Z., Zhou Y., Sun Z. et al. // Chemosphere. 2020. V. 241. P. 125120.
https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125120*
39. *Jozwiak W.K., Kaczmarek E., Maniecki T.P. et al. // Appl. Catal. A: General. 2007. V. 326. P. 17.
https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.021*
40. *Li H., Zhang H., Li K. et al. // Fuel. 2020. V. 279.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118531*
41. *Rufford. T.E., Hulicova-Jurcakova D., Zhu. Z. // J. Mater. Res. 2011. V. 25. P. 1451.
https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0186*
42. *Zhu X., Liu Y., Luo G. et al. // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 5840.
https://doi.org/10.1021/es500531c*
43. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. P. 1051.
https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117*
44. *Cychosz K.A., Thommes M. // Engineering. 2018. V. 4. P. 559.
https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.06.001*
45. *Udayakumar M., Mrabate B.E., Koós T. et al. // Arabian J. Chem. 2021. V. 14. P. 103214.
https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103214*
46. *Janani B., Mohaimed A.M.A., Raju L.L. et al. // J. Environ. Health Sci. Engineer. 2021. V. 19. P. 389.
https://doi.org/10.1007/s40201-021-00612-1*
47. *Istratie R., Stoia M., Păcurariu C. et al. // Arabian J. Chem. 2019. V. 12. P. 3704.
http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.12.012*
48. *Fan W., Gao W., Zhang C. et al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 25108.
https://doi.org/10.1039/C2JM35609K*
49. *Karagöza S., Tay T., Ucar S. et al. // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. P. 6214.
https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.019*
50. *Pittman C.U., He G.R., Wu B. et al. // Carbon. 1997. V. 35. № 3. P. 317.
https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)89608-X*

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 537.621:541.18.02

Посвящается 300-летию основания Санкт-Петербургского
государственного университета

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ МЕТОДАМИ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА И ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ

© 2023 г. А. В. Федорова^a, *, В. А. Столяров^a, М. Е. Павелина^a, П. Д. Колоницкий^a,
С. О. Кириченко^a, А. В. Тимчук^b, В. Л. Столярова^a

^aСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина),
ул. Профессора Попова, 5, литера Ф, Санкт-Петербург, 197022 Россия

*e-mail: avfedorova@gmail.com

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 17.03.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

Методами стандартного твердофазного синтеза и глицин-нитратного горения получены образцы керамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида цезия 20 и 33 мол. %. Полученные образцы идентифицированы и исследованы методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, сканирующей электронной микроскопии и дифференциального термического анализа. С помощью рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлено, что фазовый состав и поверхность образцов существенно и немонотонно изменяются в зависимости от методики синтеза и условий термической обработки шихты. Выявлены оптимальные условия синтеза образцов в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и условия термической обработки шихты.

DOI: 10.31857/S0044457X23600275, EDN: RIKGEI

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных оксо- и гидроксосоединениям алюминия, по-прежнему актуальны работы, направленные на разработку методов получения, исследование и применение оксидной керамики на основе Al_2O_3 [1–3]. Это связано с его повышенной химической, термической и механической стабильностью [4–6], а также способностью образовывать различные полиморфные модификации [7–9].

Среди систем на основе оксида алюминия наименее изученной является система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Однако в последние годы успешно реализуются подходы для получения люминесцентной керамики, допированной атомами европия, состава $\text{CsAlO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ [10], наноразмерных частиц CsAlO_2 , перспективных для использования в оптических устройствах [11], а также катализаторов на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [12, 13]. Установлено, что особенностью цезиевых оксидных систем является образование рентгеноаморфного и

стеклообразного состояния [14, 15], что приводит к сложностям при выборе синтетического подхода для получения оксидной керамики, содержащей оксид цезия. Однако, несмотря на повышенный научный и практический интерес к оксидной керамике на основе оксидов алюминия и цезия, диаграмма состояния для системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ пока отсутствует [16].

Характерной особенностью системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ является гигроскопичность оксосоединений цезия, зависимость строения кристаллической решетки оксида алюминия от способов и условий получения образцов, а также летучесть соединений цезия при высоких температурах [17, 18].

Именно эти факторы обуславливают постановку задачи выбора оптимального и корректного метода синтеза образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$. При выборе метода синтеза оксидной керамики приоритетным является метод стандартного твердофазного синтеза [19–22]. К достоинствам этого метода, как известно, относят его экспрессность и простоту исполнения. Метод заключается в гомогенизации смеси исходных веществ и по-

следующем прокаливании шихты при высоких температурах. Поскольку в твердофазных реакциях процессы диффузии протекают с малой скоростью, исключительно важно добиться равномерного распределения реагентов по всему объему шихты во время гомогенизации. В некоторых случаях такой подход не является оптимальным и тогда прибегают к методам так называемой химической гомогенизации в водных растворах [23, 24].

Наряду с твердофазным синтезом в настоящее время находит широкое применение метод глицин-нитратного горения [24, 25], основанный на формировании частиц образца в процессе кратковременного горения. В основе метода лежит окислительно-восстановительная реакция в водном растворе между нитрат-ионами и глицином. Ввиду того, что глицин выполняет роль не только окислителя, но и органического топлива, особое внимание уделяется его количеству, которое необходимо для осуществления синтеза и является индивидуальным для систем различной химической природы [26].

В связи с отсутствием фазовой диаграммы системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, гигроскопичностью и летучестью соединений цезия целью настоящей работы было изучение возможности использования методов стандартного твердофазного синтеза и глицин-нитратного горения для получения керамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида цезия 20 и 33 мол. % с последующей идентификацией полученных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения исследуемых образцов керамики стандартным твердофазным методом использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный в лабораторных условиях, и Cs_2CO_3 (99.9%, х. ч., ТУ 6-09-638-80, Россия). Низкотемпературная модификация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ была получена термическим разложением $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (97%, ч., ГОСТ 3757-75, Россия) при температуре 573 К. Карбонат цезия предварительно прокаливали при 1073 К в течение 12 ч.

Согласно методике стандартного твердофазного синтеза, рассчитанные количества карбоната цезия и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ совместно гомогенизировали в агатовой ступке в течение 1 ч. Из-за гигроскопичности карбоната цезия гомогенизацию исходных веществ проводили в среде изопропилового спирта. Поскольку в литературных источниках отсутствуют условия получения образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ твердофазным методом, количество изопропилового спирта для гомогенизации реагентов подбирали экспериментально. С целью выявления влияния количества изопропанола на характеристики образцов (фазовый состав, морфология поверхности), полученных методом стандартного твердофазного синтеза, для гомогени-

зации рассчитанных количеств реагентов для получения образца, содержащего 20 мол. % оксида цезия, использовали меньшее количество изопропилового спирта по сравнению с образцом, содержащим 33 мол. %. Гомогенизацию исходных веществ при получении образца, содержащего 33 мол. % оксида цезия, осуществляли в избыточном количестве изопропилового спирта по отношению к заданной навеске шихты.

Полученную таким образом шихту прессовали в таблетки с помощью пресс-формы из органического стекла и прокаливали в муфельной печи в открытых корундовых тиглях при температурах и в течение следующего времени: 773 К — 15 ч, 873 К — 10 ч, 973 К — 15 ч, 1073 К — 10 ч, а при 1373 К — 10 ч. После выполнения каждого из указанных отжигов были проведены исследования фазового и элементного составов методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа.

Принимая во внимание исключительно высокую тенденцию оксида цезия к испарению, в качестве альтернативного способа получения исследуемых образцов был выбран также метод глицин-нитратного горения. Для синтеза методом глицин-нитратного горения образца $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида цезия 20 мол. % были выбраны следующие реактивы: Cs_2CO_3 (99.9%, х. ч., ТУ 6-09-638-80, Россия) и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (97%, ч., ГОСТ 3757-75, Россия). Рассчитанные количества исходных веществ растворяли в разбавленном растворе азотной кислоты при постоянном нагревании на песчаной бане. Соотношение воды к кислоте составляло 1 : 2 по объему. После полного растворения указанных выше исходных веществ в раствор добавляли глицин в мольном соотношении (n_i) к исходным веществам $n_{\text{Cs}_2\text{CO}_3} : n_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2} = 1.0 : 8.1 : 17.2$, после чего смесь продолжали нагревать до кипения для удаления растворителя. После испарения растворителя в процессе кипения наблюдали самовозгорание реакционной смеси. После окончания процесса горения смесь представляла собой белый мелкодисперсный порошок с темными включениями углерода, который прессовали в таблетки при помощи пресс-формы из органического стекла и прокаливали в муфельной печи при температурах в течение указанного времени: 773 К — 15 ч, 873 К — 10 ч, 973 К — 15 ч, 973 К — 365 ч, а также при 973 К 870 ч. После каждого прокаливания проводили рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ образцов для установления их фазового и количественного состава.

Для получения образца системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащего 33 мол. % оксида цезия, применяли метод глицин-нитратного горения. В качестве исходных веществ были выбраны CsNO_3 (CAS № 7789-18-6, 99.9%, х. ч., ТУ 6-09-437-75, Россия)

Таблица 1. Условия синтеза образцов керамики системы Cs₂O–Al₂O₃

№ образца	Соотношение Cs ₂ O : Al ₂ O ₃ по синтезу, мол. %	Метод синтеза	Исходные вещества	T, К	Время синтеза τ, ч
1	20 : 80	Твердофазный	Cs ₂ CO ₃	773	15
2			γ-Al ₂ O ₃	873	10
3				973	15
4				973	365
5				973	870
6				1073	10
7				1373	10
8	33 : 67	Твердофазный с избытком изопропилового спирта	Cs ₂ CO ₃	773	15
9			γ-Al ₂ O ₃	873	10
10				973	15
11				973	365
11a				383	2
12				973	870
13				1073	10
14				1373	10
15	20 : 80	Глицин-нитратное горение	Cs ₂ CO ₃	773	15
16			Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	873	10
17				973	15
18				973	365
19				973	870
20				1073	10
21	33 : 67	Глицин-нитратное горение	CsNO ₃	773	15
22			Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	873	10
23				973	15
24				973	365
25				973	870
26				1073	10

и Al(NO₃)₃ · 9H₂O (97%, ч., ГОСТ 3757-75, Россия). После растворения рассчитанных количеств нитратов металлов в дистиллированной воде в раствор вводили глицин в мольном соотношении, рассчитанном по формуле:

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) = 5 \sum n(\text{NO}_3^-)/9,$$

где n — число молей восстановителя на 1 моль продукта [27].

Следует отметить, что для получения образца, содержащего 33 мол. % оксида цезия, количество глицина рассчитывалось таким образом, чтобы процесс горения реакционной смеси протекал менее интенсивно. Полученные смеси прессовали в таблетки и прокаливали при следующих температурах и времени: 773 К — 15 ч, 873 К — 10 ч, 973 К — 15 ч, 1073 К — 10 ч, 973 К — 365 ч, а также при 973 К 870 ч. Как и в предыдущем случае, образцы, полученные после каждого прокаливания, были идентифициро-

ваны методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа.

Для дальнейшего изучения физико-химических свойств системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ полученные образцы, согласно условиям синтеза, приведенным в табл. 1, были идентифицированы и охарактеризованы методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, сканирующей электронной микроскопии и дифференциального термического анализа.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометрах Bruker D2 Phaser с медным катодом ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучение, напряжение 30 кВ) и Rigaku Ultima IV с кобальтовым анодом.

Рентгенофлуоресцентный анализ выполняли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре серии EDX 800 HS (Shimadzu) в вакууме в диапазоне характеристических линий излучения элементов от углерода до урана.

Сканирующую электронную микроскопию поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с аналитической приставкой – спектрометром Oxford Instruments X-Max 20 для энергодисперсионного анализа.

Сканирующую электронную микроскопию высокого разрешения выполняли на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Merlin с полевым эмиссионным катодом, колонной электронной оптикой Gemini-II и безмасляной вакуумной системой. Регистрацию сигнала осуществляли детектором вторичных электронов In-lens SE и SE2. Микроанализ образцов проводили с помощью дополнительной приставки для рентгеновского микроанализа Oxford Instruments INCAx-act.

Высокотемпературный термический анализ образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ осуществляли на синхронном термическом анализаторе Shimadzu DTG-60 в интервале температур 298–1373 К. Для проведения термического анализа образцы были спрессованы под давлением 200 атм в тонкие таблетки, фрагменты которых находились в платиновом тигле. Перед термическим анализом образцов был выполнен холостой опыт на пустых тиглях, с учетом результатов которого была проведена коррекция сигнала образцов после проведения съемок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Стандартным твердофазным синтезом и методом глицин-нитратного горения с использованием исходных веществ разного химического состава при различных условиях термической обработки – температуре (T) и времени (τ) – получены образцы системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащие 20 и

33 мол. % оксида цезия. В табл. 1 приведены состав и нумерация образцов настоящего исследования с указанием методики и условий синтеза для каждого образца. Отметим, что именно нумерация образцов, приведенная в табл. 1, будет использована при дальнейшем изложении.

На рис. 1–4 представлены дифрактограммы полученных образцов в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$. На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов 1–6 системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида цезия 20 мол. %, полученных стандартным твердофазным методом из Cs_2CO_3 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с гомогенизацией в среде изопропилового спирта. Прокаливание полученной шихты осуществляли при различных условиях – температуре и времени. Методом рентгенофазового анализа установлено, что все образцы после синтеза содержали более 80% аморфной фазы. В связи с этим проведение дальнейшей идентификации фаз в полученных образцах было затруднено.

В образце, полученном после прокаливания шихты при температуре 973 К в течение 365 ч (образец 4), количество кристаллической фазы было наибольшим по сравнению с образцами, полученными этим же методом, но при других условиях изотермической выдержки. Дифракционные максимумы этого образца обнаружены на углах $2\theta = 28.75^\circ$, 25.64° , 37.67° , 18.33° , 20.35° и могут принадлежать самым интенсивным пикам кристаллических фаз гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит) (14, $P121/n1$, ICDD PDF-2/Release 2011 № 01-080-7022), триклинной модификации $\text{Al}(\text{OH})_3$ (2, $P\bar{1}$, ICDD PDF-2 Release 2016 RDB № 01-077-9948), $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (227, $Fd\bar{3}m$, ICDD PDF-2 Release 2016 RDB № 00-056-0458), CsAlO_2 (227, $Fd\bar{3}m$, ICDD PDF-2 Release 2016 RDB № 01-074-2291). Повышение температуры прокаливания шихты до 1073 К (образец 6) приводит к образованию рентгеноаморфного образца.

Следует отметить, что во всех образцах, содержащих большое количество рентгеноаморфной фазы, идентифицированы дифракционные максимумы низкой интенсивности на углах вращения кристалла 2θ , соответствующих основным дифракционным пикам кристаллических фаз, обнаруженных ранее в образце 4.

На дифрактограмме образца системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащего 20 мол. % оксида цезия, полученного стандартным твердофазным методом с последующим прокаливанием при температуре 1373 К в течение 10 ч (образец 7), была обнаружена только кристаллическая фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, выбранная температура прокаливания шихты не позволяла получить образцы системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

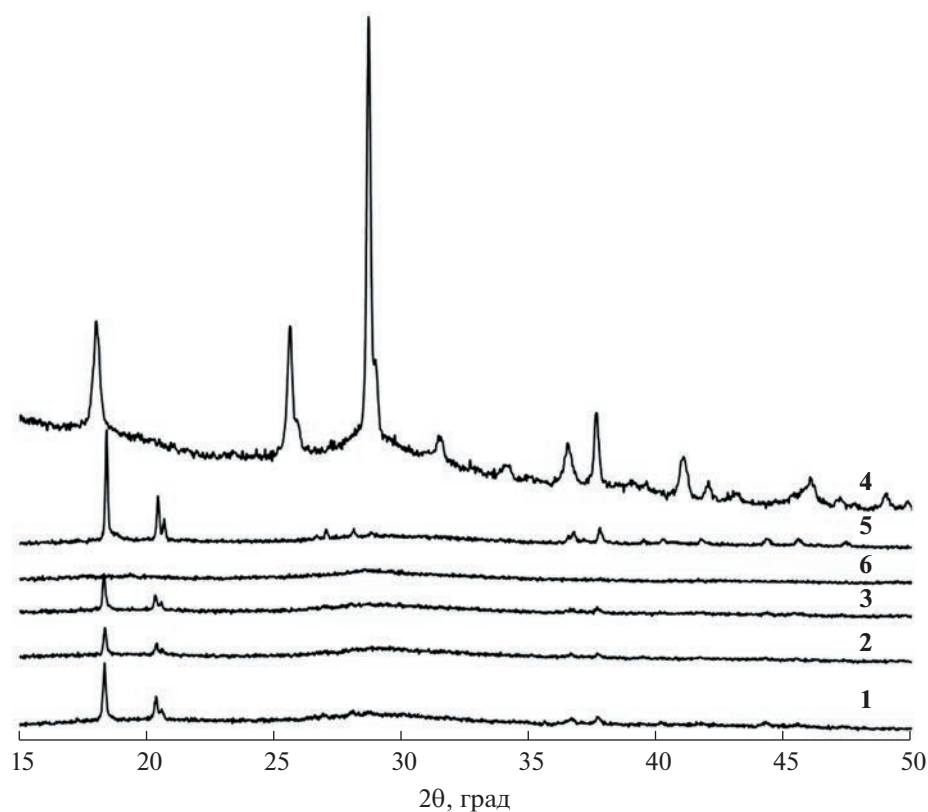


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием 20 мол. % оксида цезия, полученных стандартным твердофазным методом из Cs_2CO_3 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных условиях прокаливания шихты (табл. 1).

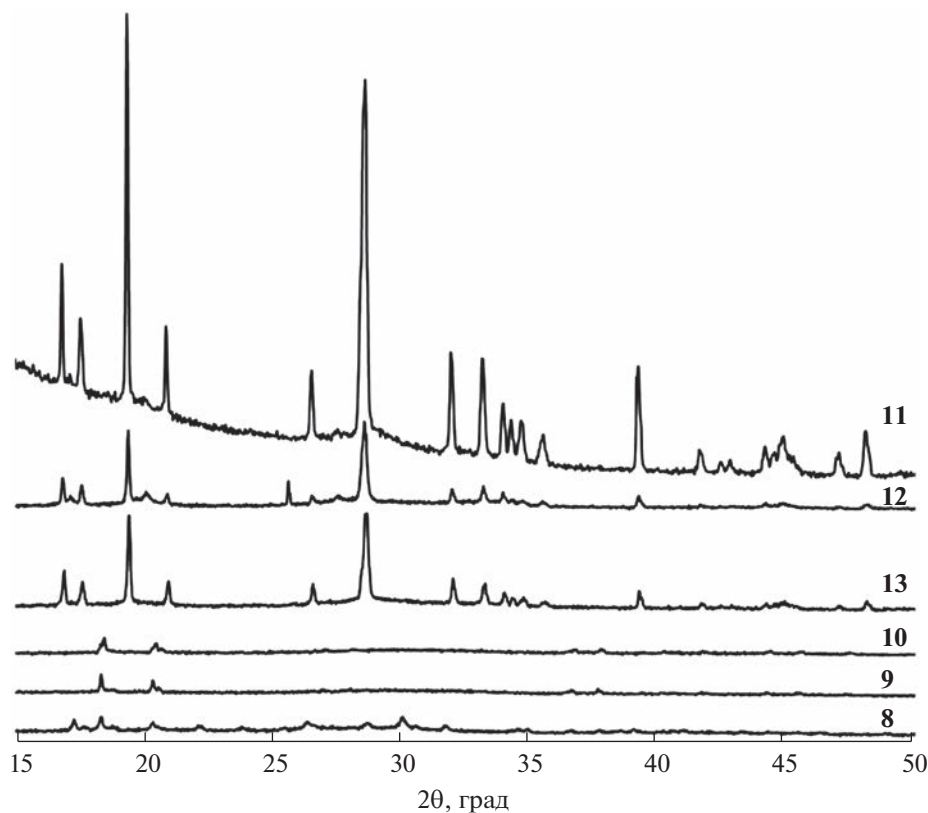


Рис. 2. Дифрактограммы образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащих 33 мол. % Cs_2O , полученных твердофазным методом из Cs_2CO_3 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных условиях прокаливания шихты (табл. 1).

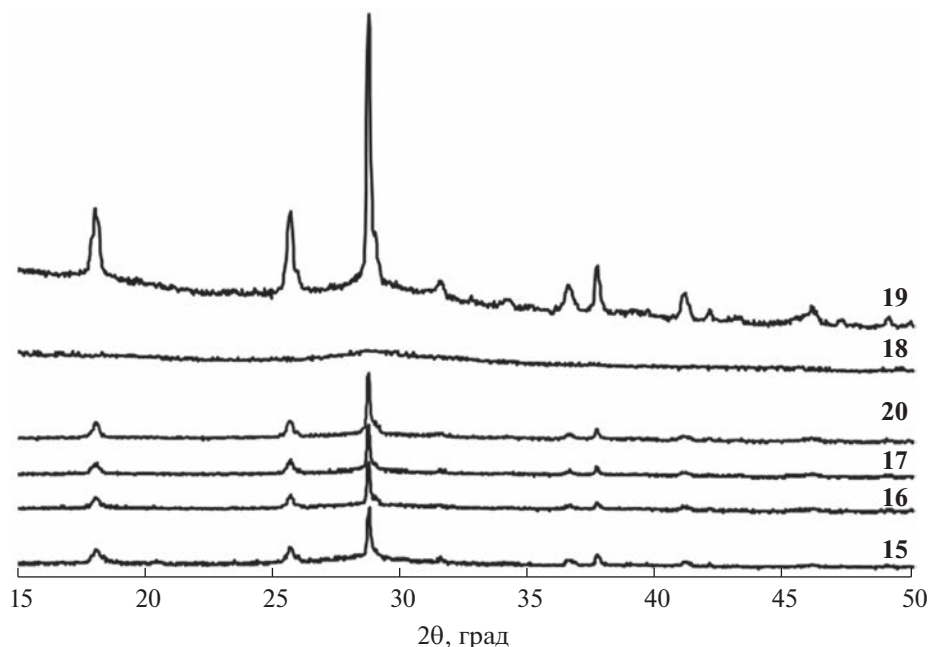


Рис. 3. Дифрактограммы образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащих 20 мол. % Cs_2O , полученных методом глицин-нитратного горения из Cs_2CO_3 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при различных условиях прокаливания шихты (табл. 1).

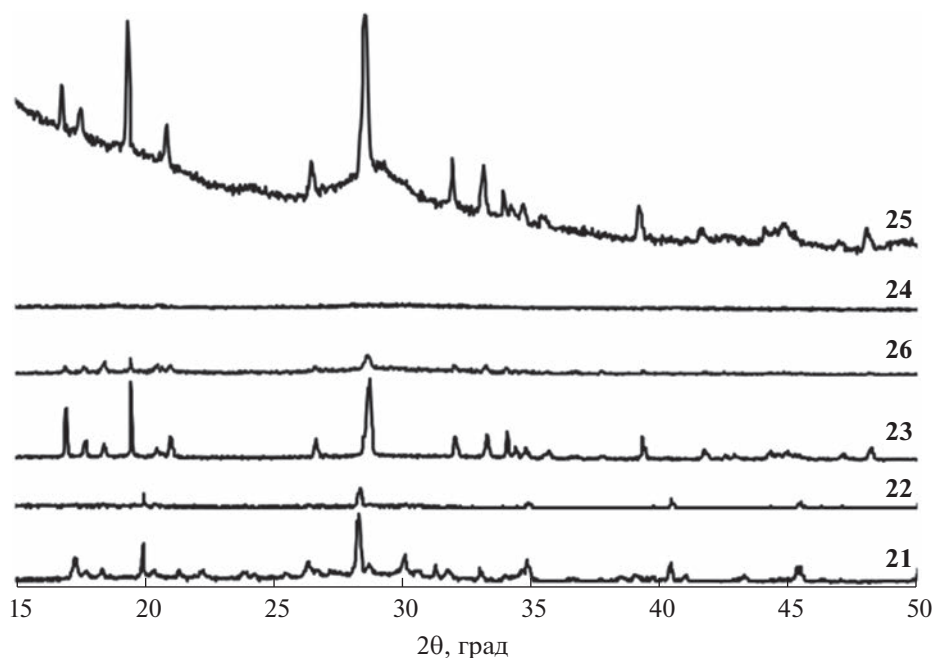


Рис. 4. Дифрактограммы образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащих 33 мол. % Cs_2O , полученных методом глицин-нитратного горения из CsNO_3 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при различных условиях прокаливания шихты (табл. 1).

Следовательно, оптимальными условиями для достижения максимальной кристаллизации образцов керамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных стандартным твердофазным методом из Cs_2CO_3 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с гомогенизацией в среде изопропилового спирта, являются прокаливание

шихты при температуре 973 К в течение изотермической выдержки 365 ч.

На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащих 33 мол. % Cs_2O , полученных твердофазным методом из

Cs_2CO_3 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с гомогенизацией в избыточном количестве изопропилового спирта. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в образцах, полученных при прокаливании шихты при температурах в течение соответствующего времени: 773 К – 15 ч (образец 8), 873 К – 10 ч (образец 9), 973 К – 15 ч (образец 10), преобладает рентгеноаморфная фаза с дифракционными максимумами низкой интенсивности. Положение дифракционных максимумов этих образцов соответствует структуре гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$ (14, *P121/n1*, ICDD PDF-2/Release 2011 №01-080-7022). Необходимо подчеркнуть, что при длительном контакте с воздухом порошковые образцы 8–10, взаимодействуя с влагой, расплывались и переходили в пластилиноподобное состояние.

Дифрактограммы образцов, полученных при длительных изотермических выдержках: 365 ч (образец 11), 870 ч (образец 12) при температуре 973 К, а также 10 ч (образец 13) при 1073 К, имеют вид, характерный для многофазных образцов. Основные дифракционные максимумы для указанных образцов обнаружены при углах $2\theta = 28.345^\circ$, 18.645° , 33.156° , 34.125° , 14.458° и 12.489° . Дифракционные максимумы образцов лежат в области дифракционных пиков кристаллических фаз гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$ (14, *P121/n1*, ICDD PDF-2/Release 2011 № 01-080-7022), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [28] и кубического алюмината цезия CsAlO_2 (227, *Fd\bar{3}m*, ICDD PDF-2 Release 2016 №01-074-2291) [29].

На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов 15–20 системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащих 20 мол. % Cs_2O , полученных методом глицин-нитратного горения из Cs_2CO_3 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с прокаливанием при различных условиях (температура, время). Обращает на себя внимание тот факт, что в отличие от тех же образцов, синтезированных твердофазным методом, на дифрактограммах этой серии уже при температуре 773 К (образец 15) наблюдается относительно малое количество рентгеноаморфной фазы. При этом длительное прокаливание при температуре 973 К в течение 365 ч приводит к исчезновению кристаллической фазы (образец 18). Добиться образования кристаллической фазы в образцах, полученных этим методом, позволяет лишь прокаливание шихты при температуре 973 К в течение 870 ч (образец 19). Основные дифракционные максимумы на дифрактограмме этого образца обнаружены при значениях $2\theta = 28.701^\circ$, 18.008° , 25.535° , 37.632° и соответствуют кристаллической фазе гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит) (14, *P121/n1*, ICDD PDF-2/Release 2011 № 01-080-7022). Методом дифрактометрии высокого разрешения в образце обнаружены низкоинтенсивные пики фаз триклинного $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cs}_2(\text{Al}_2\text{O}(\text{OH}))_6$.

На рис. 4 представлены дифрактограммы образцов 21–26 системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащих 33 мол. % Cs_2O , полученных методом глицин-нитратного горения из CsNO_3 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при различных условиях прокаливания шихты (температура, время). Образец 21, полученный после прокаливания при температуре 773 К в течение 15 ч, помимо основной рентгеноаморфной фазы содержит также фазу гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$ и CsNO_3 (144, *P31*, ICDD PDF-2 Release 2020 RDB № 01-079-0009). Наличие нитрата цезия в образце свидетельствует о том, что условия прокаливания были недостаточными для полного разложения промежуточных веществ, образующихся при синтезе. При прокаливании при температуре 873 К в течение 10 ч в образце 22 остается примесь нитрата цезия, при этом количество кристаллической фазы уменьшается. Оба образца при длительном контакте с воздухом поглощают воду и переходят в пластилиноподобную массу. При прокаливании шихты при температуре 1073 К в течение 10 ч образец 26 переходит в рентгеноаморфное состояние. Дифрактограмма образца 23, полученного после прокаливания при 973 К в течение 15 ч, соответствует профилю многофазного образца и также содержит как рентгеноаморфную, так и кристаллическую фазы. Основные дифракционные максимумы были найдены при значениях $2\theta = 19.495^\circ$, 28.696° , 28.786° , 16.973° , 34.128° , 39.376° , 32.112° , 21.015° , 33.366° , 26.671° , 58.539° и 17.713° . Обнаруженные дифракционные максимумы для указанных образцов лежат в области дифракционных пиков кристаллических фаз гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$ и кубического алюмината цезия CsAlO_2 . На дифрактограмме образца 25, полученного после прокаливания при температуре 973 К в течение 870 ч, основные дифракционные максимумы обнаружены при значениях $2\theta = 28.455^\circ$, 18.645° , 33.156° , 34.125° , 14.458° , 12.489° и соответствуют кристаллическим фазам гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CsAlO_2 .

На дифрактограммах образцов, полученных после прокаливания шихт при температуре 1373 К в течение 10 ч, обнаружена только фаза оксида алюминия. Рентгенофлуоресцентный анализ этого образца подтвердил отсутствие в образце цезия. Следовательно, температурный режим 1373 К в течение 10 ч не может быть использован для получения образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, методом рентгенофазового анализа установлено, что во всех синтезированных образцах керамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащих 20 и 33 мол. % Cs_2O , присутствует рентгеноаморфная фаза. Дифрактограммы исследованных образцов имеют вид, характерный для многофазных систем. В зависимости от метода синтеза и условий термической обработки

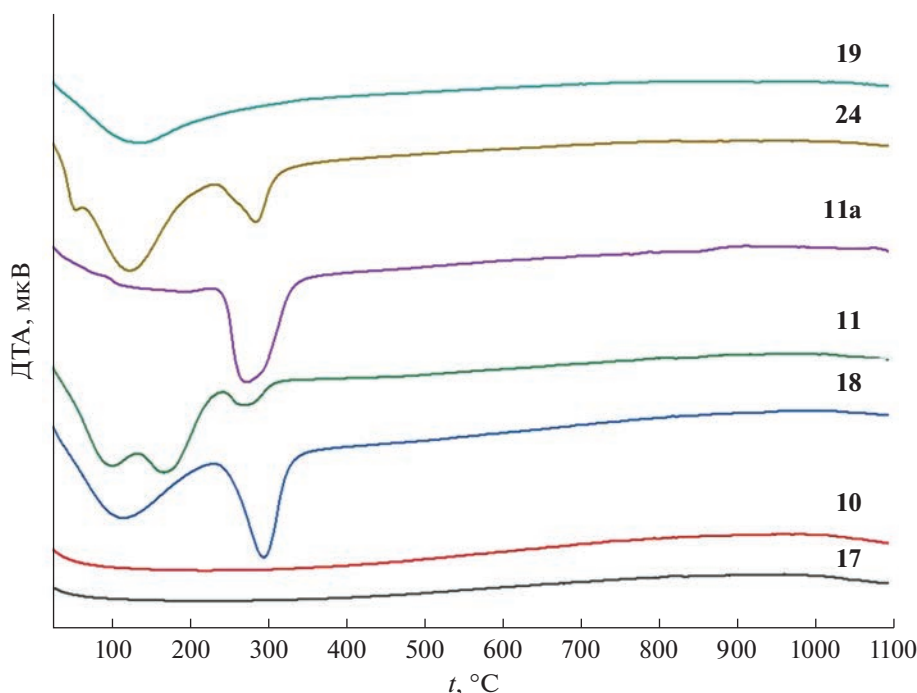


Рис. 5. Сравнение температурных зависимостей дифференциального термического сигнала (ДТА, мкВ) для образцов 10, 11, 11а, 17–19, 24 в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

шихты количество кристаллической фазы в образцах изменяется.

В исследованных образцах системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащих 20 и 33 мол. % Cs_2O , содержание оксида алюминия превышает содержание оксида цезия. Ввиду гигроскопичности соединений цезия при контакте с водой часть оксида алюминия может образовывать различные гидроксоформы. Известно [22], что для гидроксида алюминия характерно образование двух стехиометрических составов: $\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{AlO}(\text{OH}) = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для каждой из этих гидроксоформ существуют две кристаллические модификации: α и γ . При термическом обезвоживании гидроксида алюминия, а также других его гидроксо соединений в зависимости от температуры прокаливания возможна стабилизация различных полиморфных форм оксида алюминия: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Остальные модификации оксида алюминия являются низкотемпературными и стабилизируются в мягких условиях синтеза. Наряду с этим известен также аморфный $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ переменного состава. Таким образом, указанные обстоятельства в совокупности обуславливают многофазность и рентгеноаморфность полученных образцов.

Дифференциальный термический анализ

Образцы системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида цезия 20 и 33 мол. %, полученные стандартным твердофазным синтезом и методом глицин-нитратного горения были исследованы методом дифференциального термического анализа в интервале температур 298–1373 К.

На рис. 5 представлено сравнение температурных зависимостей дифференциального термического сигнала (ДТА) для образцов керамики в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных при разных условиях и пронумерованных в соответствии с табл. 1. Отметим, что образец 11а получен путем дополнительной термообработки образца 11 при температуре 383 К в течение 2 ч перед проведением термического анализа.

Термический анализ образцов 10 и 17 не выявил значительной потери массы и тепловых эффектов в диапазоне температур от 298 до 1373 К. На кривых ДТА остальных образцов наблюдаются эндотермические пики в температурном интервале до 573 К. Общая потеря массы исследованных образцов приведена в табл. 2. Образец 17 представляет собой сухой керамический порошок с содержанием оксида цезия 20 мол. % и получен методом глицин-нитратного горения с последующим прокаливанием при температуре 973 К в течение 15 ч. Порошок образца 10 также устойчив к влаге воздуха, содержит 33 мол. % оксида цезия и получен твердофазным методом с

Таблица 2. Суммарное изменение массы (Δm) образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ по данным термогравиметрического анализа

№ образца	17	18	19	10	11	11a	24
Соотношение $\text{Cs}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ по синтезу, мол. %	20 : 80	20 : 80	20 : 80	33 : 67	33 : 67	33 : 67	33 : 67
Δm	0	–24.57	–17.48	0	–36.32	–21.62	–26.82

изотермической выдержкой при тех же условиях, что и образец **17** (973 К в течение 15 ч).

Для остальных изученных образцах выявлена потеря массы, которую можно объяснить наличием адсорбированной воды на поверхности образцов. Образец **11** системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащий 33 мол. % оксида цезия, полученный твердофазным методом при изотермической выдержке при 973 К в течение 365 ч, при длительном контакте с воздухом становился влажным. Перед проведением термического анализа образец **11** предварительно высушивали при температуре 383 К в течение 2 ч (образец **11a**). На кривой ДТА образца **11a** обнаружено два эндотермических пика при температурах 468.05 и 547.85 К, причем общая потеря массы составила 21.62%.

Микроскопия поверхности и рентгенофлуоресцентный анализ

На рис. 6–8 приведены микрофотографии поверхности образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения.

На рис. 6а, 6б приведены микрофотографии поверхности образца **10**, содержащего 33 мол. % оксида цезия, полученного твердофазным методом с последующим прокаливанием при 973 К в

течение 15 ч. Поверхность образца представлена кристаллитами неправильной формы различного размера. Размер крупных частиц варьируется в пределах 45–150 мкм и составляет 28% от общего количества частиц на исследованной поверхности образца. Мелкие частицы имеют размер в пределах 6–45 мкм и составляют 72% от всех частиц. На микрофотографии поверхности этого же образца, полученной при увеличении до 1 мкм (рис. 6б), видны кристаллиты маленьких размеров с оплывшими краями и сросшиеся друг с другом.

На рис. 7а, 7б приведены микрофотографии поверхности образца **17** исследованной системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащего 20 мол. % Cs_2O , полученного глицин-нитратным методом в условиях прокалывания при 973 К в течение 15 ч. На приведенных изображениях видны образования различной формы и меньшего размера по сравнению с образцом **10**, полученным стандартным твердофазным методом. На исследованном участке поверхности образца обнаружено 10% частиц с размером 20–50 мкм, ~32% частиц с размером 10–20 мкм и 58% частиц с размером, не превышающим 10 мкм. Использование глицин-нитратного метода для синтеза образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к образованию более мелких частиц по сравнению со стандартным твердофазным мето-

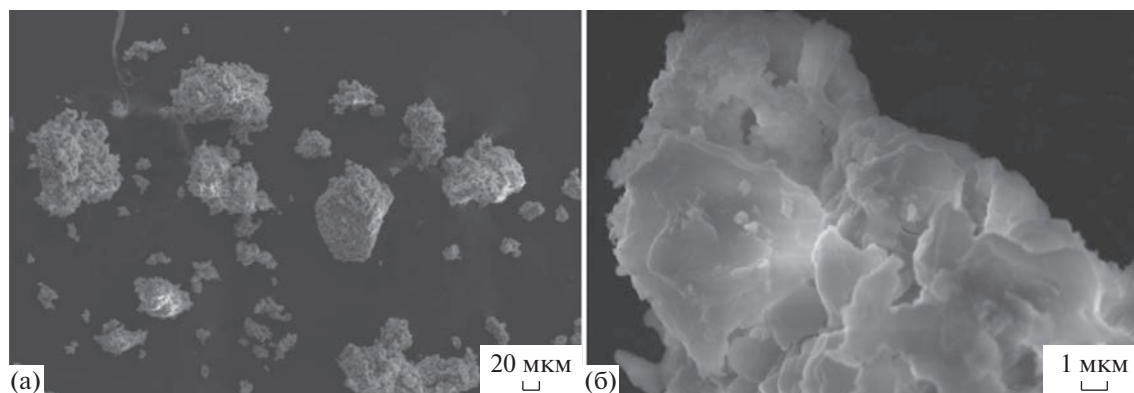


Рис. 6. Микрофотографии с увеличением 20 (а) и 1 мкм (б) поверхности образца $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащего 33 мол. % Cs_2O , полученного твердофазным методом с последующим прокаливанием при 973 К в течение 15 ч.

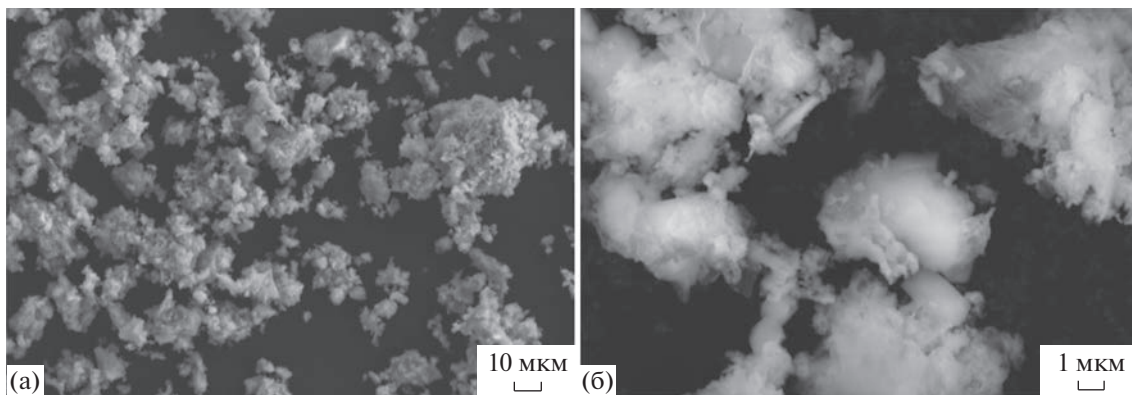


Рис. 7. Микрофотографии с увеличением 10 (а) и 1 мкм (б) поверхности образца системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащего 20 мол. % Cs_2O , полученного методом глицин-нитратного горения при прокаливании шихты при 973 К в течение 15 ч.

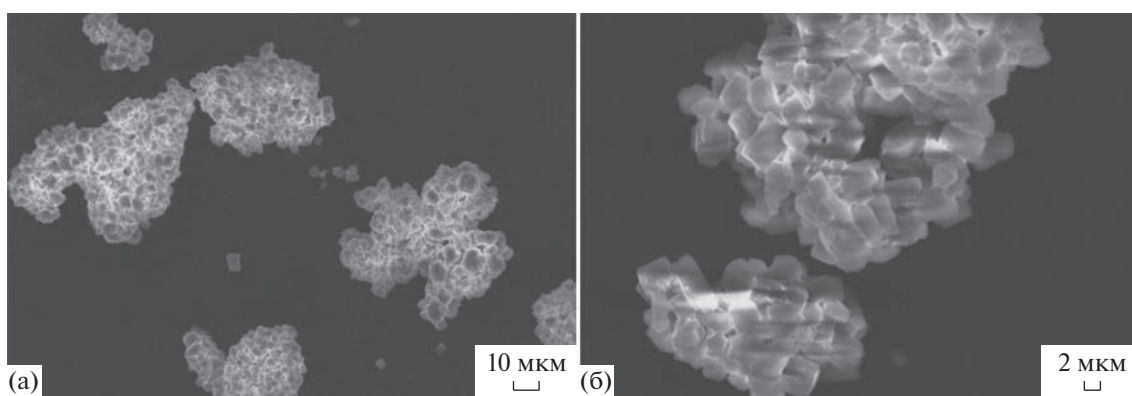


Рис. 8. Микрофотографии при увеличении 10 (а) и 2 мкм (б) поверхности образца системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащего 33 мол. % Cs_2O , полученного методом глицин-нитратного горения с прокаливанием при 973 К в течение 15 ч.

дом. На микрофотографии образца **17** при увеличении 1 мкм видны мелкие кристаллиты, не обладающие выраженным габитусом.

На микрофотографиях поверхности (рис. 8а, 8б) образца **23** исследованной системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащего 33 мол. % Cs_2O , полученного методом глицин-нитратного горения и окристаллизованного при 973 К при изотермической выдержке в течение 15 ч, видны кубические кристаллиты с выраженным габитусом, образующие агломераты размером 40–60 мкм. На микрофотографии этого образца, полученной при увеличении до 1 мкм, различимы кристаллиты кубической формы с гранями 1.5–2.0 мкм, более крупные кристаллиты в форме параллелепипеда с гранями $a = 0.5$ –1.5, $b = 2$ –2.8 мкм, а также кристаллиты неправильной геометрической формы и размером менее 2.5 мкм.

Элементный анализ всех полученных образцов исследованной системы, приведенных в табл. 1, проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. На рис. 9 представлен энергодис-

персионный спектр одного из образцов. Во всех образцах обнаружены только характеристические линии цезия и алюминия. Наблюдаемые в спектре характеристические линии родия относятся к материалу анода прибора, на котором проводили анализ.

В табл. 3 представлены результаты определения элементного состава образцов керамики, полученных на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ стандартным твердофазным синтезом и методом глицин-нитратного горения с последующей термической обработкой шихты при различных условиях (температура, время).

При прокаливании шихты, полученной твердофазным методом, при температуре 1373 К в течение 10 ч (образцы **7**, **14**) наблюдалось полное испарение цезия из реакционной смеси, и, как следствие, в спектрах этих образцов присутствуют только характеристические линии алюминия. На дифрактограммах этих образцов также идентифицируется только одна хорошо окристаллизованная фаза, принадлежащая $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким об-

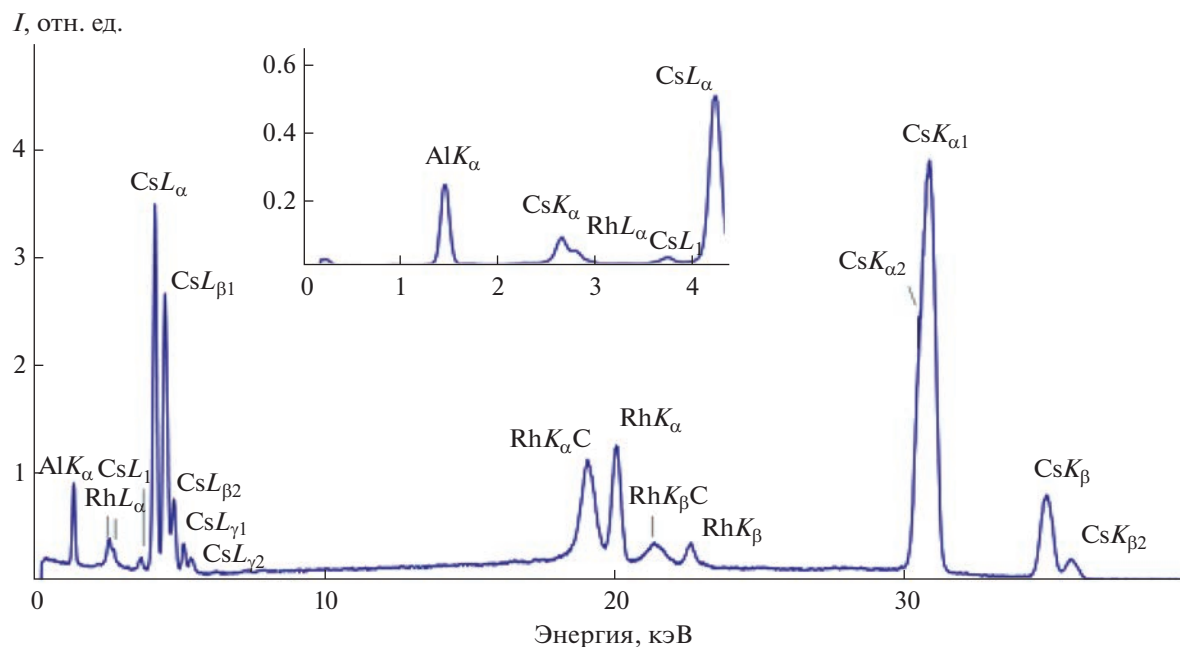


Рис. 9. Энергодисперсионный спектр образца, содержащего 20 мол. % Cs₂O и 80 мол. % Al₂O₃, полученного методом глицин-нитратного горения.

Таблица 3. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов системы Cs₂O–Al₂O₃

Метод синтеза			Условия прокаливания		Соотношение Cs ₂ O : Al ₂ O ₃ по анализу, мол. %	
			T, K	τ, ч	Cs ₂ O	Al ₂ O ₃
Соотношение Cs ₂ O : Al ₂ O ₃ по синтезу, мол. %	20 : 80	Твердофазный	873	10	20.18 ± 0.33	79.82 ± 1.20
			973	15	20.13 ± 0.30	79.87 ± 1.20
			973	365	19.93 ± 0.30	80.07 ± 1.20
			973	870	19.92 ± 0.30	80.08 ± 1.20
			1073	10	19.97 ± 0.30	80.03 ± 1.20
			1373	10	0	100
		Глицин-нитратный	873	10	20.42 ± 0.31	79.58 ± 1.20
			973	15	20.14 ± 0.30	79.86 ± 1.20
			973	365	19.62 ± 0.29	80.38 ± 1.20
			973	870	19.84 ± 0.30	80.16 ± 1.20
			1073	10	19.91 ± 0.30	80.09 ± 1.20
	33 : 67	Твердофазный	873	10	33.80 ± 0.51	66.20 ± 0.993
			973	15	33.75 ± 0.51	66.25 ± 0.99
			973	365	33.28 ± 0.50	66.72 ± 1.00
			973	870	30.02 ± 0.45	69.98 ± 1.05
			1073	10	31.84 ± 0.48	68.16 ± 1.02
			1373	10	0	100
		Глицин-нитратный	873	10	33.88 ± 0.51	66.12 ± 0.99
			973	15	32.95 ± 0.49	67.05 ± 1.00
			973	365	32.19 ± 0.48	67.81 ± 1.02
			973	870	33.92 ± 0.51	66.07 ± 0.99
			1073	10	33.45 ± 0.50	66.55 ± 0.10

разом, температура синтеза, равная 1373 К, является слишком высокой для получения оксидной керамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Следует подчеркнуть, что вне зависимости от выбранного метода синтеза образцы керамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащие 20 и 33 мол. % оксида цезия, полученные при более низких температурах, в рамках погрешности метода содержат заданное количество Cs_2O .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены условия синтеза образцов керамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида цезия 20 и 33 мол. % методами стандартного твердофазного синтеза и глицин-нитратного горения при различных условиях изотермической выдержки. Установлено, что термическая обработка шихты при температуре 773 К недостаточна, и на дифрактограммах образцов помимо рентгеноаморфной фазы обнаруживаются дифракционные пики, характерные для фаз непрореагировавших веществ. Прокаливание шихты при температуре 1373 К приводит к полному испарению цезия из образцов. В результате исследования фазового состава, элементного состава методом рентгенофлуоресцентного анализа и морфологии поверхности синтезированных образцов установлено, что для получения образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ целесообразно использовать методы стандартного твердофазного синтеза и глицин-нитратного горения. При этом оптимальными условиями термической обработки шихты для получения образцов на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ являются температура 973 К и время прокаливания 365 ч при использовании стандартного твердофазного метода и 870 ч при синтезе методом глицин-нитратного горения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность сотрудникам ресурсных центров “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Инновационные технологии композитных наноматериалов”, “Геомодель” научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (грант № 075-15-2021-1383).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prins R.* // J. Catal. 2020. V. 392. P. 336. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.010>
2. *Busca G.* // Prog. Mater. Sci. 2019. V. 104. P. 215. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.04.003>
3. *Meephoka C., Chaisuk C., Samparnpiboon P., Prasertthadam P.* // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 546. <https://doi.org/10.3390/cryst11060690>
4. *Shreyas P.S., Mahesh B.P., Rajanna S., Rajesh N.* // Mat. Tood. Proc. 2021. V. 45. P. 429. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1012>
5. *Подзорова Л.И., Ильичёва А.А., Пенёкова О.И. и др.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. С. 671. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19060125>
6. *Chaitree W., Jiemsirilers S., Mekasuwandumrong O. et al.* // Catal. Today. 2011. V. 164. P. 302. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.004>
7. *Tsybulya S.V., Kryukova G.N.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 024112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.024112>
8. *Paglia G., Buckley C.E., Rohl A.L. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 144110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.144110>
9. *Rudolph M., Motylenko M., Rafaja D.* // IUCrJ. 2019. V. 6. P. 116. <https://doi.org/10.1107/S2052252518015786>
10. *Mari B., Singh K.C., Moya M. et al.* // Opt. Quant. Electr. 2015. V. 47. P. 1569. <https://doi.org/10.1007/s11082-014-9997-9>
11. *Saeed Adel M.N., Al-Gunaid Murad Q.A., Subramani N.K. et al.* // Pol.-Plast. Tech. Eng. 2018. V. 57. P. 1188. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1373402>
12. *McMillan P.F., Grzechnik A., Chotalla H.* // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 226. № 3. P. 239. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00416-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00416-5)
13. *Fukumi K., Sakka S., Kokubo T.* // J. Non-Cryst. Solids. 1987. V. 93. P. 190. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80038-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80038-8)
14. *Macleod N., Keel J.M., Lambert R.M.* // Catal. Lett. 2003. V. 86. P. 51. <https://doi.org/10.1023/A:1022602807322>
15. *Ansari A.A., Khan M.A.M., Khan M.N., Alrokayan S.A.* // J. Semicond. 2011. V. 32. P. 1. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/32/4/043001>
16. *Guéneau C., Flèche J.L.* // Calphad. 2015. V. 49. P. 67. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.02.002>
17. *Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2021. V. 35. P. e9079. <https://doi.org/10.1002/rcm.9079>
18. *Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2021. V. 35. P. e9097. <https://doi.org/10.1002/rcm.9097>
19. *Каймиева О.С., Сабирова И.Э., Буянова Е.С., Петрова С.А.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 9. С. 1211. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22090057>

20. *Медведева А.Е., Махонина Е.В., Печень Л.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 896.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22070157>
21. *Babaev E.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. P. 2590.
<https://doi.org/10.1134/S1070363210120261>
22. *O'Donnell M.J., Zhou C., Scott W.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 6070.
<https://doi.org/10.1021/ja9601245>
23. *Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Кузнецов Н.Т.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1359.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22600736>
24. *Томилин О.Б., Мурюмин Е.Е., Фадин М.В., Щипакин С.Ю.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 457.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22040195>
25. *Wang J., Zhao H., Wen Y.* // Electrochim. Acta. 2013. V. 113. P. 679.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.086>
26. *Журавлев В.Д., Васильев В.Г., Владимиров Е.В. и др.* // Физ. хим. стекла. 2010. Т. 36. № 4. С. 632.
<https://doi.org/10.1134/S1087659610040164>
27. *Cardarelli F.* Materials handbook. London: Springer-Verlag, 2008. P. 600.
28. *Zhou R.-S., Snyder R.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1991. V. 47. P. 617.
<https://doi.org/10.1107/S0108768191002719>
29. *Langlet G.* // C. R. Acad. Sci. 1964. V. 259. P. 3769.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.62+544.032.4

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СФОРМИРОВАННОГО В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ СЕРНОЙ И ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТ

© 2023 г. И. В. Росляков^{a, b, *}, И. В. Колесник^b, М. А. Белокозенок^b,
А. Д. Япрынец^a, К. С. Напольский^b

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

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

*e-mail: ilya.roslyakov@gmail.com

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 06.02.2023 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Анодирование алюминия в электролитах на основе смесей нескольких кислот открывает возможность формирования пористых пленок анодного оксида алюминия (АОА) с контролируемым в широком интервале периодом структуры. Отдельной задачей является исследование термических превращений пленок АОА, полученных в смешанных электролитах, так как сложный химический состав материала может приводить к особенностям при последующем отжиге. Установлено, что в составе АОА, сформированного анодированием алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот, присутствуют примесные оксалат- и сульфат-анионы. При этом массовая доля сульфатов оказывается примерно на порядок больше, чем оксалатов, и увеличивается с ростом соотношения концентраций серной и щавелевой кислот в используемом электролите. Аналогично с ростом соотношения концентраций серной и щавелевой кислот увеличивается температура кристаллизации аморфного АОА в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al_2O_3 . Таким образом, соотношение компонентов в используемом смешанном электролите оказывает влияние на состав и термические превращения АОА.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, анодирование, серная кислота, щавелевая кислота, термическая обработка

DOI: 10.31857/S0044457X22602061, EDN: RHMFAV

ВВЕДЕНИЕ

Анодное окисление алюминия в электролитах на основе растворов кислот приводит к формированию на поверхности металла пористых пленок анодного оксида алюминия (АОА). Структуру АОА можно представить в виде набора непересекающихся цилиндрических каналов, которые расположены перпендикулярно поверхности пленки. В зависимости от выбранных условий анодирования (состав и концентрация электролита, приложенное напряжение, температура и продолжительность процесса) параметры пористой структуры можно контролируемо изменять в широких пределах [1]. Уникальная структура в сочетании с простотой получения материала предопределили широкое использование АОА в различных областях науки и техники. Кроме декоративного и антикоррозионного применения АОА используют для создания мембран [2–4], матриц для синтеза анизотропных наноструктур

[5–7], планарных устройств [8–10], оптических фильтров [11–13].

Уникальной особенностью АОА является возможность формирования пространственно упорядоченных структур с гексагональной упаковкой пор в плоскости пленки. Отметим, что для выбранного состава электролита подобная морфология наблюдается лишь в узком интервале напряжений анодирования [14, 15]. Данный факт значительно сужает диапазон доступных периодов структуры и диаметров пор в случае высоких требований к пространственному упорядочению системы каналов и, соответственно, ограничивает практическое применение АОА. Необходимо отметить, что в ряде случаев качество упаковки пор оказывает решающее влияние на функциональные характеристики материала [16, 17]. Таким образом, поиск условий анодирования, приводящих к формированию пространственно упорядоченной пористой структуры с ранее недоступным

периодом (диаметром пор), является актуальной задачей.

Как правило, анодирование алюминия проводят в электролитах на основе растворов индивидуальных кислот. Среди наиболее распространенных следует отметить серную [18], щавелевую [19], селеновую [20], фосфористую [21] и ортофосфорную [22] кислоты, для каждой из которых эмпирически найдены узкие диапазоны напряжений, приводящие к формированию АОА с упорядоченной пористой структурой. В то же время электролиты на основе смесей нескольких кислот открывают перспективы формирования АОА с гексагональной упаковкой пор в широком интервале напряжений анодирования и, как следствие, возможность тонко настраивать период структуры (диаметр пор) при сохранении высокой степени упорядочения пор [23–25]. Отдельной задачей является исследование термических превращений АОА, полученного в смешанных электролитах. В данном случае материал имеет сложный химический состав из-за одновременного присутствия примесей анионов нескольких кислот. Это может приводить к особенностям при последующей термической обработке, широко используемой для повышения химической стабильности и увеличения удельной площади поверхности АОА [26, 27]. Отметим, что предварительная термическая обработка является необходимой стадией для создания на основе АОА газовых сенсоров [9], твердооксидных топливных элементов [28] и носителей катализаторов [29].

В настоящей работе изучены пористые пленки АОА, сформированные анодированием алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот. Поведения АОА исследовано в широком диапазоне температур с использованием различных инструментальных методов: растровой электронной микроскопии, рентгено-спектрального, термогравиметрического, дифференциального термического и рентгенофазового анализа, инфракрасной (ИК) спектроскопии. Установлены состав и кристаллическая структура материала на различных этапах термической обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали алюминиевую фольгу высокой чистоты (99.99%) толщиной 100 мкм. На предварительном этапе выполняли электрохимическую полировку алюминия для очистки и уменьшения шероховатости его поверхности [30].

Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке, в которой подвергаемая анодированию область алюминиевой фольги была ограничена резино-

вым кольцом с диаметром 3.2 см. Катодом выступало алюминиевое кольцо сопоставимого размера, расположенное на расстоянии 8 см от анода. В качестве электролита использовали водные растворы смесей серной (H_2SO_4) и щавелевой ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) кислот с различной концентрацией компонентов: 0.3 М H_2SO_4 + 0.1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 0.3 М H_2SO_4 + 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 0.1 М H_2SO_4 + 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (ниже обозначены как 3S1O, 3S3O и 1S3O соответственно). В процессе анодирования электролит термостатировали при 1°C и интенсивно перемешивали. Продолжительность процесса контролировали кулонометрически: анодирование прекращали, когда плотность заряда достигала 100 Кл/см² (соответствует толщине АОА ~50 мкм).

Для получения АОА в свободном состоянии оставшийся алюминий селективно растворяли в смеси брома и метанола, взятых в соотношении 1 : 10 по объему.

Термическую обработку АОА проводили в печи Nabertherm L5/12 на воздухе со скоростью нагрева 5 град/мин до температуры 1000°C с последующей закалкой. Пористые пленки располагали между двумя корундовыми пластинами для предотвращения механических деформаций.

Для исследования кинетики анодирования в каждом из используемых электролитов применяли метод линейной вольтамперометрии (ЛВА). Напряжение линейно увеличивали с помощью источника постоянного тока Agilent N5751A со скоростью 100 мВ/с с шагом 50 мВ. Протекающий ток регистрировали при помощи мультиметра Tektronix DMM4020.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили на микроскопе Carl Zeiss NVision 40, оснащенный детектором Oxford Instruments X-Max 80. Предварительно на поверхность АОА наносили слой хрома толщиной 5 нм с помощью установки магнетронного напыления Quorum Technologies Q150T ES. Обработку РЭМ-изображений для вычисления геометрических параметров пористой структуры производили в программах ImageJ [31] и Statistics2D [32]. Долю пор в гексагональном окружении определяли по алгоритму Вороного с использованием программы Statistics2D [32].

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) с масс-спектрометрией отходящих газов проводили при скоростях нагрева 5, 20 и 50 град/мин на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C Aeolos. Измерения осуществляли в динамической воздушной атмосфере при скорости потока 50 мл/мин. Масса навески составляла ~10 мг.

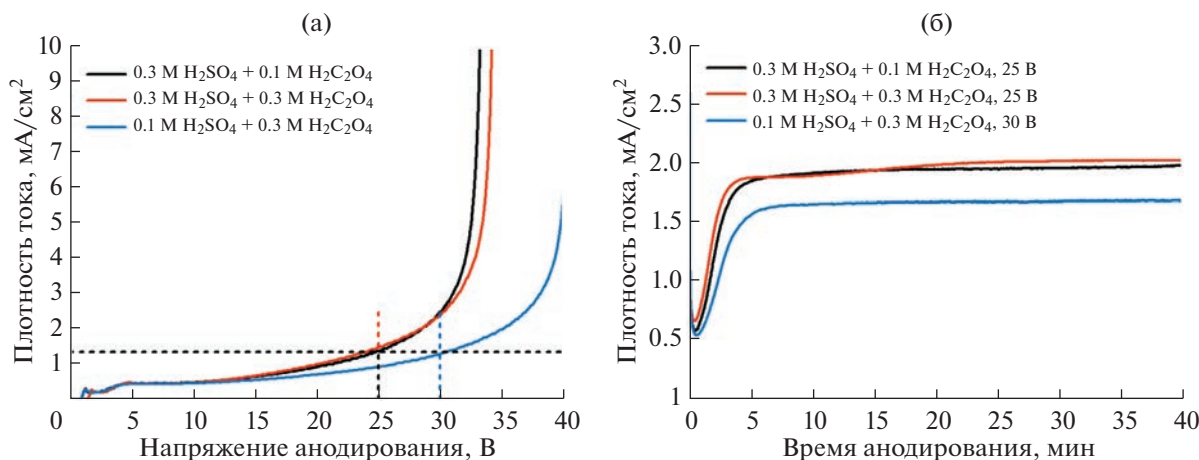


Рис. 1. Электрохимические отклики, зарегистрированные в процессе анодирования алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот. Линейная вольтамперометрия со скоростью развертки напряжения 100 мВ/с (а). Хроноамперограммы анодирования алюминия, зарегистрированные при постоянном напряжении (б) (показана только начальная стадия эксперимента).

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance, используя $\text{CuK}\alpha$ -излучение с длиной волны 1.5418 Å, в диапазоне углов 2θ от 30° до 50° с шагом сканирования 0.02° . Фазы идентифицировали с использованием базы данных ICDD PDF2.

Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum Three в геометрии нарушенного полного внешнего отражения с использованием приставки Universal ATR Accessory (кристалл алмаз/KRS-5). Термический анализ, РФА и ИК-спектроскопию выполняли для пористых пленок АОА, перетертых в порошок в агатовой ступке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости плотности тока от напряжения анодирования демонстрируют экспоненциаль-

ный рост в исследуемом диапазоне напряжений (рис. 1а). Подобное поведение согласуется с численной моделью транспорта ионов в барьерном диэлектрическом слое при приложении сильного электрического поля [33]. Согласно литературным данным [18], оптимальное напряжение для формирования гексагональной упаковки каналов при анодировании алюминия в 0.3 М серной кислоте составляет 25 В. Данное значение было использовано для получения АОА в электролитах 3S1O и 3S3O. В случае электролита 1S3O напряжение формирования АОА было увеличено до 30 В для сохранения плотности тока $\sim 1.37 \text{ mA/cm}^2$, соответствующей напряжению 25 В в электролитах 3S1O и 3S3O по данным ЛВА (рис. 1а, табл. 1).

Хроноамперограммы анодирования алюминия в различных электролитах при постоянном напряжении представлены на рис. 1б. Резкое уменьшение плотности тока на начальной стадии

Таблица 1. Условия анодирования алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот и параметры структуры полученного АОА

Параметр	3S1O 0.3 М H_2SO_4 + 0.1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	3S3O 0.3 М H_2SO_4 + 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1S3O 0.1 М H_2SO_4 + 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
U , В	25	25	30
$j_{\text{ЛВА}}$, мА/см	1.37	1.47	1.28
$j_{\text{средн}}$, мА/см	2.02 ± 0.07	2.04 ± 0.06	1.69 ± 0.06
D_{int} , нм	64 ± 7	64 ± 9	77 ± 10
D_p , нм	20 ± 2	19 ± 3	24 ± 4
Ψ , %	44	46	39

Примечание. U — напряжение анодирования; $j_{\text{ЛВА}}$ — плотность тока при напряжении анодирования по данным линейной вольтамперометрии; $j_{\text{средн}}$ — средняя плотность тока за все время анодирования при постоянном напряжении; D_{int} — расстояние между соседними порами, D_p — диаметр пор, Ψ — доля пор в гексагональном окружении.

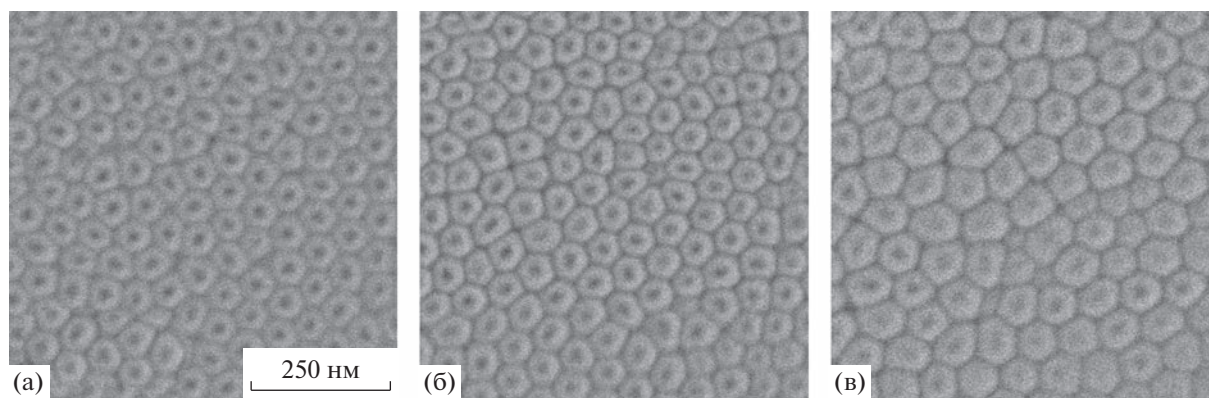


Рис. 2. Изображения растровой электронной микроскопии для нижней стороны пористой пленки анодного оксида алюминия, полученной анодированием металла в различных условиях: 0.3 М H_2SO_4 + 0.1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 25 В (а); 0.3 М H_2SO_4 + 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 25 В (б); 0.1 М H_2SO_4 + 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 30 В (в). Масштабная метка одинакова для всех изображений.

вызвано увеличением толщины барьерного слоя АОА. В момент наблюдения минимума тока происходит зарождение пор, затем ток возрастает до стационарного значения, что соответствует установившемуся режиму роста пористой структуры. Подобное поведение характерно для формирования АОА при постоянном напряжении в порообразующих электролитах [34, 35]. Постоянство плотности тока через 5 мин после начала анодирования подтверждает кинетический контроль процесса при выбранных условиях, так как скорость электрохимической реакции оказывается независимой от толщины АОА [14, 15]. Иными словами, массоперенос в порах АОА от их основания к верхней поверхности оксидной пленки достаточно быстрый и не ограничивает скорость электрохимического окисления.

Морфология полученного АОА была изучена с помощью РЭМ (рис. 2) с последующей статистической обработкой изображений, позволившей рассчитать параметры пористой структуры (табл. 1). В качестве количественной характеристики степени упорядочения была рассчитана доля пор в гексагональном окружении. В полученных образцах она не превышает 46%. Для достижения большей степени порядка требуется последующая дополнительная оптимизация выбранного напряжения анодирования для каждого из используемых электролитов. Отметим, что расстояние между соседними порами пропорционально приложенному напряжению с коэффициентом ~ 2.55 нм/В, что хорошо согласуется с литературными данными для индивидуальных кислот [33]. Напротив, диаметр пор в нижней части пористого АОА (со стороны барьерного слоя) мало зависит от условий анодирования и составляет ~ 21 нм.

ИК-спектры АОА, полученного анодированием алюминия в различных электролитах, представлены на рис. 3. Уменьшение пропускания в низко-

энергетической области спектра ниже 1000 $1/\text{см}$ соответствует колебаниям связей $\text{Al}-\text{O}$. Примесные анионы серной кислоты в составе АОА проявляются в виде широкой полосы при ~ 1150 $1/\text{см}$ [36], интенсивность которой больше при анодировании алюминия в электролитах с большей концентрацией H_2SO_4 (S3O1 и S3O3). Двойной минимум пропускания в районе 1500 $1/\text{см}$ соответствует симметричным и асимметричным колебаниям $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ [37]. По аналогии с анионами серной кислоты, интенсивность данной полосы оказывается больше при использовании электролитов с большей концентрацией щавелевой кислоты (S3O3 и S1O3).

Термическая обработка АОА сопровождается несколькими стадиями потери массы (рис. 4а). На первой стадии (Δm_1) в диапазоне температур ниже 800°C происходит удаление воды. Величина Δm_1 практически не зависит от используемого электролита и составляет ~ 3.8 мас. % (табл. 2). Удаление воды происходит в несколько этапов. В диапазоне температур до $\sim 300^\circ\text{C}$ наблюдается удаление молекул H_2O , сорбированных стенками пор АОА. Менее выраженное уменьшение массы при больших температурах вплоть до 800°C соответствует разложению гидроксидов и оксигидроксидов алюминия. Дополнительным подтверждением двойственной химической природы воды в структуре АОА являются два широких максимума на масс-спектрах (рис. 4б), соответствующие массовому числу 18 (H_2O^+).

Резкая потеря массы при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ (Δm_2) сопровождается максимумом ионного тока на масс-спектрах для массовых чисел 16 (O^+), 32 (S^+/O_2^+) и 44 (CO_2^+) (рис. 4б). Этот набор соответствует характерным продуктам термического разложения анионов щавелевой и серной кислот,

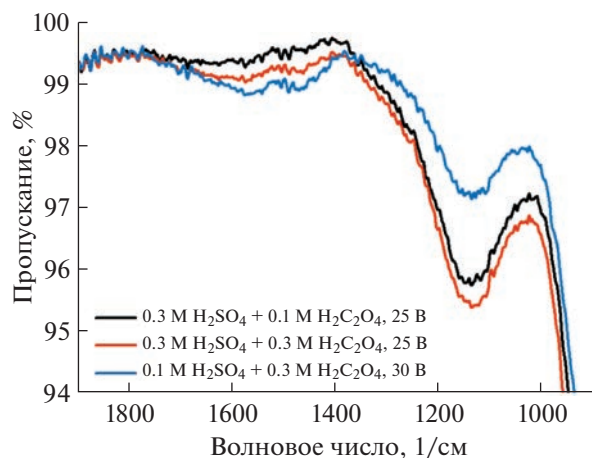


Рис. 3. Данные ИК-спектроскопии для анодного оксида алюминия, полученного анодированием алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот.

которые внедряются в структуру АОА в процессе анодирования. Потеря массы на данной стадии мало зависит от используемого электролита и составляет ~7.6 мас. % (табл. 2). В указанном диапазоне температур также виден резкий экзотермический максимум на кривых ДТА (рис. 4в), который, согласно литературным данным для индивидуальных электролитов, соответствует кристаллизации исходного аморфного материала в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al_2O_3 (в основном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [38–40].

Потеря массы на третьей стадии удаления примесей (Δm_3) в диапазоне от 900 до 1200°C, напротив, в значительной степени определяется соотношением кислот в используемом электролите. В частности, относительное уменьшение Δm_3 составляет более 50% при переходе от 3S1O к 1S3O. Это может свидетельствовать о том, что на данной стадии преимущественно разлагаются примесные анионы серной кислоты, тогда как анионы щавелевой кислоты менее устойчивы при нагреве и их удаление из структуры АОА в основном соответствует Δm_2 . Аналогичные выводы можно сделать на основе сопоставления литературных данных по термическому поведению АОА, полученного в индивидуальных электролитах. Расчеты показывают, что отношение $\Delta m_2/(\Delta m_2 + \Delta m_3)$ составляет ~90% для щавелевокислого АОА [39] и стремится к 60% для сернокислого материала [40].

После второго фазового перехода при температуре ~1200°C, который, согласно литературным данным для индивидуальных электролитов, соответствует кристаллизации в фазу корунда [38–40], дальнейшей потери массы не наблюдается. Это свидетельствует о формировании при данной температуре стехиометрического оксида алюми-

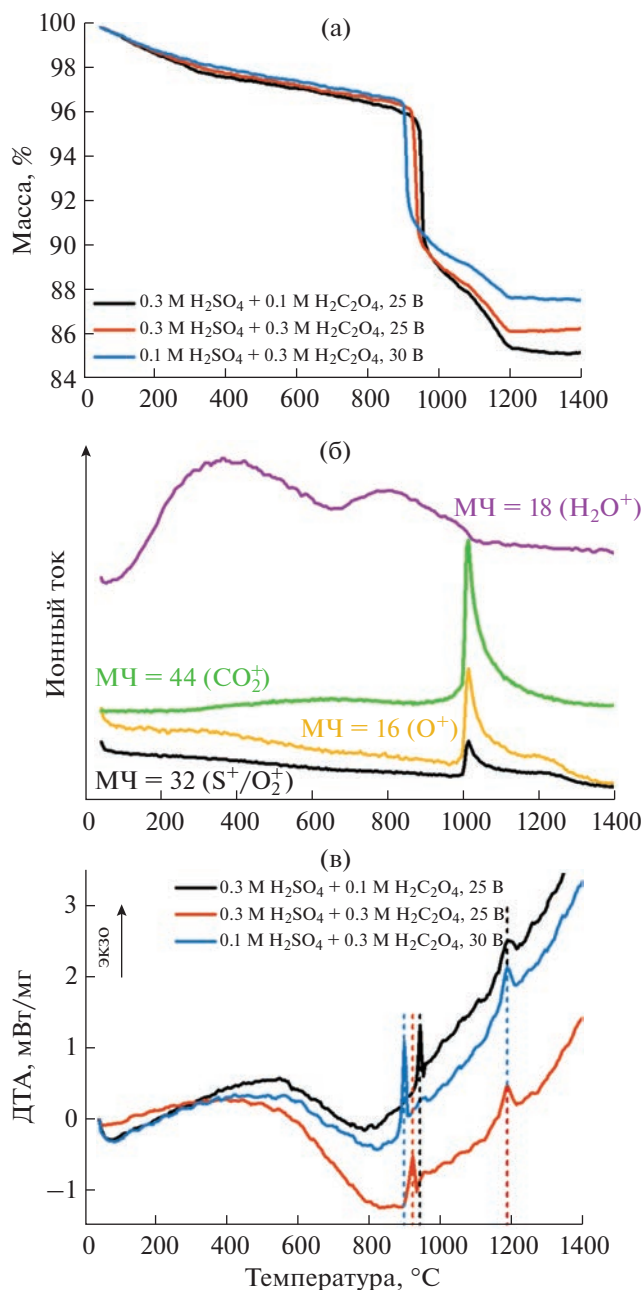


Рис. 4. Термические превращения анодного оксида алюминия, полученного анодированием алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот: термогравиметрические кривые (скорость нагрева 5 град/мин) (а); масс-спектры продуктов разложения для АОА, полученного в электролите состава 0.3 М H_2SO_4 + 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 25 В (скорость нагрева 50 град/мин) (б); данные дифференциального термического анализа (скорость нагрева 5 град/мин) (в).

ния, не содержащего в составе примесей электролита.

Рассмотрим зависимости характерных температур термических превращений АОА, получен-

Таблица 2. Результаты термогравиметрического и дифференциального термического анализа анодного оксида алюминия, полученного анодированием алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот

Параметр	3S1O	3S3O	1S3O
Δm_1 , мас. %	4.2	3.8	3.5
Δm_2 , мас. %	7.7	7.9	7.2
Δm_3 , мас. %	2.9	2.1	1.7
$\Delta m_{\text{общ}}$, мас. %	14.8	13.8	12.4
T_γ , °C	940	920	895
T_α , °C	1185	1185	1185
$T_{\Delta m_2}$, °C	945	930	900

Примечание. Δm_{1-3} — потеря массы на различных стадиях термического разложения (см. обозначения в тексте); $\Delta m_{\text{общ}}$ — общая потеря массы при отжиге до 1400°C; T_γ — температура кристаллизации в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al_2O_3 ; T_α — температура кристаллизации в фазу корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); $T_{\Delta m_2}$ — температура основной стадии потери массы при 900°C (Δm_2).

Таблица 3. Химический состав анодного оксида алюминия, полученного анодированием алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот, для исходного материала и после отжига при 1000°C с закалкой (скорость нагрева 5 град/мин). Расчеты проведены на основе данных ТГ и РСМА

Параметр	3S1O	3S3O	1S3O
Исходный материал			
$\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$, мас. %	4.2	3.8	3.5
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, мас. %	0.6	1.2	1.4
SO_4^{2-} , мас. %	10.0	8.8	7.5
Al_2O_3 , мас. %	85.2	86.2	87.6
После отжига при 1000°C			
$\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$, мас. %	1.9	1.7	2.0
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, мас. %	0.0	0.0	0.0
SO_4^{2-} , мас. %	3.0	2.4	1.8
Al_2O_3 , мас. %	95.1	95.9	96.2

ного в различных электролитах (табл. 2). Отчетливо видно, что температура первого фазового перехода (T_γ) уменьшается с увеличением концентрации щавелевой кислоты в электролите. Аналогичную зависимость демонстрирует положение основной стадии потери массы на шкале температур ($T_{\Delta m_2}$). Это позволяет предположить, что рост массовой доли сульфатов как анионов, более устойчивых при высоких температурах по сравнению с оксалатами, увеличивает термиче-

скую стабильность АОА. Напротив, к моменту достижения температуры второго фазового перехода (T_α) примеси в составе АОА практически отсутствуют. Это приводит к тому, что T_α почти не зависит от состава используемого электролита. Указанные характерные температуры термических превращений (T_γ и $T_{\Delta m_2}$) для АОА, полученного в индивидуальных электролитах, также оказываются выше в случае применения сернокислого электролита, чем при использовании раствора щавелевой кислоты [38–40].

Для количественного определения соотношения сульфат- и оксалат-анионов в составе АОА данные ТГ дополнены результатами РСМА. Это позволило с помощью независимого метода установить соотношение серы и алюминия в исследованном материале. Массовую долю оксалат-анионов принимали равной разнице между потерей массы (по данным ТГ) в диапазоне температур от 800 до 1400°C ($\Delta m_2 + \Delta m_3$) и массовой долей сульфат-анионов, рассчитанной из РСМА. Полученные массовые доли примесей различного состава представлены в табл. 3.

В среднем по трем используемым электролитам массовая доля анионов серной кислоты (~9 мас. %) практически на порядок превышает содержание оксалат-анионов (~1 мас. %). Это может быть следствием большей равновесной концентрации анионов серной кислоты по сравнению с анионами щавелевой кислоты для всех используемых электролитов из-за значительно большей степени диссоциации серной кислоты по сравнению с щавелевой (для серной кислоты $\text{p}K_{a1} < 0$, $\text{p}K_{a2} = 1.99$; для щавелевой кислоты $\text{p}K_{a1} = 1.25$, $\text{p}K_{a2} = 3.81$ [41]). При этом массовая доля сульфатов в составе АОА увеличивается с увеличением соотношения концентраций серной/щавелевой кислот в электролите. Аналогичное утверждение справедливо и для оксалат-анионов, массовая доля которых увеличивается с ростом соотношения концентраций щавелевой/серной кислот в электролите.

Для уточнения химического состава АОА после основной стадии потери массы при 900°C (Δm_2) был проведен отжиг материала при 1000°C со скоростью нагрева 5 град/мин с последующей закалкой. Полученные пористые пленки исследованы с помощью ТГ, РСМА, РФА и ИК-Фурье-спектроскопии. Данные ТГ демонстрируют две стадии потери массы (рис. 5а). Вплоть до 500°C наблюдается удаление примесей, адсорбированных высокоразвитой поверхностью материала в процессе хранения на воздухе. Отметим, что для АОА характерно значительное увеличение площади поверхности вследствие кристаллизации материала в смесь низкотемпературных по-

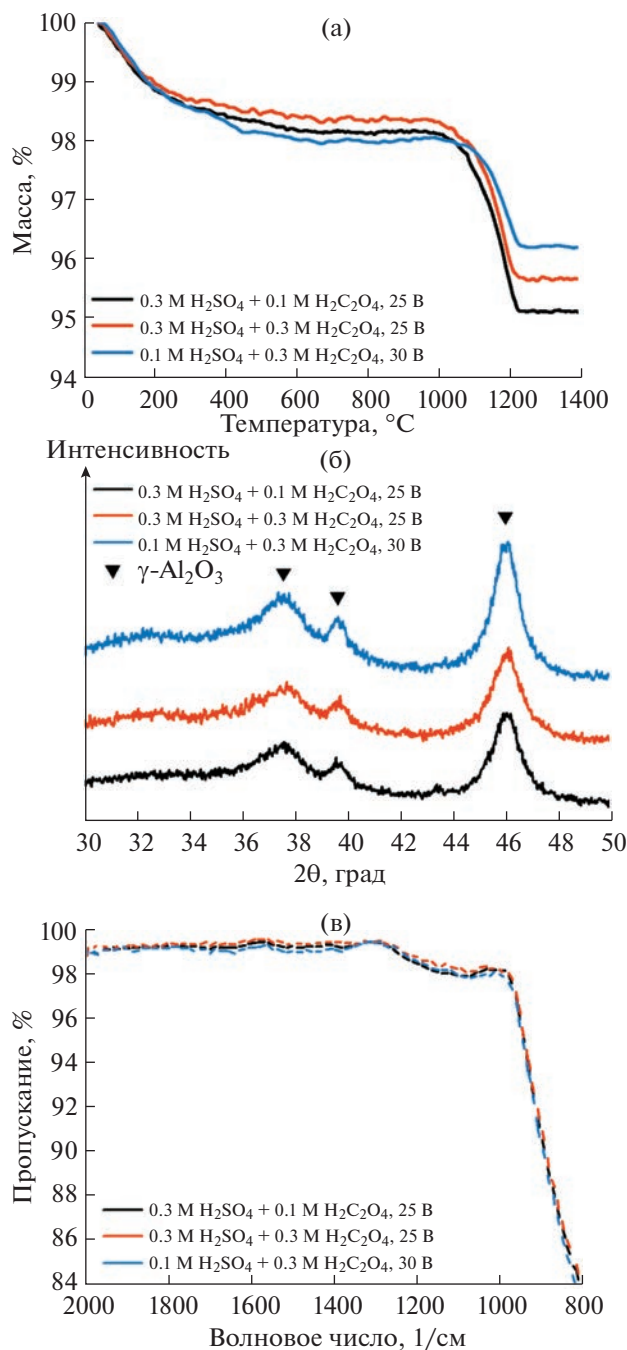


Рис. 5. Термическое поведение, структура и состав АОА после отжига при 1000°C с закалкой (скорость нагрева 5 град/мин): термогравиметрия (скорость нагрева 20 град/мин) (а), рентгенофазовый анализ (б) и ИК-Фурье-спектроскопия (в).

лиморфных модификаций Al₂O₃ (в основном γ-Al₂O₃) при температуре ~900°C (рис. 5б) [39, 42].

В диапазоне температур от 1000 до 1200°C наблюдается плавная потеря массы, которая в количественном выражении хорошо согласуется с потерей массы на стадии Δ*m*₃ для исходного матери-

ала (табл. 2). Отметим, что потеря массы на данной стадии согласуется в пределах погрешности с массовой долей сульфат-анионов, рассчитанной из соотношения серы и алюминия по данным РСМА. Таким образом, в составе АОА после отжига при 1000°C отсутствуют оксалат-анионы (табл. 3). Это подтверждает, что примеси щавелевой кислоты полностью удаляются на стадии Δ*m*₂ при 900°C. На ИК-спектрах АОА после отжига при 1000°C заметны слабые минимумы пропускания при ~1150 1/см, которые соответствуют остаточному содержанию сульфат-анионов (рис. 5в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анодирование алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот приводит к формированию пористых оксидных пленок. По данным РЭМ, расстояние между соседними порами пропорционально приложенному напряжению с коэффициентом 2.56 нм/В, тогда как диаметр пор в нижней части АОА мало зависит от условий анодирования и составляет ~21 нм.

В составе пористых пленок, полученных в смешанных электролитах, присутствует сорбированная и химически связанная вода, массовая доля которой (~3.8 мас. %) практически не зависит от используемого электролита. Массовые доли примесных анионов серной и щавелевой кислот в составе АОА экспериментально определены с помощью термогравиметрии и рентгеноспектрального микроанализа и составляют в среднем 8.8 и 1.2%, соответственно. Увеличение концентрации серной кислоты в электролите приводит к увеличению массовой доли сульфатов в материале, которые за счет большей устойчивости при высоких температурах по сравнению с оксалатами увеличивают термическую стабильность АОА (в частности, температуру кристаллизации исходно аморфного АОА в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al₂O₃). Отметим, что сульфаты присутствуют в составе АОА вплоть до кристаллизации материала в фазу корунда при ~1200°C, тогда как оксалаты менее термически устойчивы и полностью разлагаются при температуре ~1000°C.

БЛАГОДАРНОСТЬ

И.В. Росляков, И.В. Колесник и К.С. Напольский благодарят за поддержку Междисциплинарную научно-образовательную школу Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды". Авторы признательны Д.Д. Холманских (МГУ) за помощь в получении пористых пленок АОА и Т.Б. Шаталовой (МГУ) за помощь в проведении экспериментов методами ТГ/ДТА. Исследования методами РЭМ, РСМА и РФА выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Методы

ТГ, ДТА и ИК-Фурье-спектроскопии реализованы на оборудовании, приобретенном за счет средств Программы развития Московского университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-60088).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Domagalski J.T., Xifre-Perez E., Marsal L.F. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 430. <https://doi.org/10.3390/nano11020430>
2. Petukhov D.I., Chernova E.A., Kapitanova O.O. et al. // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 577. P. 184. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.01.041>
3. Roslyakov I.V., Petukhov D.I., Napolskii K.S. // *Nanotechnology*. 2021. V. 32. P. 33LT01. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abfeea>
4. Petukhov D.I., Kan A.S., Chumakov A.P. et al. // *J. Membr. Sci.* 2021. V. 621. P. 118994. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118994>
5. Valeev R., Romanov E., Beltukov A. et al. // *Phys. Status Solidi C*. 2012. V. 9. P. 1462. <https://doi.org/10.1002/pssc.201100677>
6. Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Leontiev A.P. et al. // *Beilstein J. Nanotechnology*. 2021. V. 12. P. 957. <https://doi.org/doi:10.3762/bjnano.12.72>
7. Ryzhkov I.I., Kharchenko I.A., Mikhlin E.V. et al. // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2021. V. 176. P. 121414. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121414>
8. Lee Y.H., Chang I., Cho G.Y. et al. // *Int. J. Precision Engineering Manufacturing-Green Technology*. 2018. V. 5. P. 441. <https://doi.org/10.1007/s40684-018-0047-0>
9. Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Evdokimov P.V. et al. // *Sens. Actuators, B*. 2021. V. 330. P. 129307. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129307>
10. Kalinin I.A., Roslyakov I.V., Tsybarenko D.M. et al. // *Sens. Actuators, A*. 2021. V. 317. P. 112457. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112457>
11. Santos A. // *J. Mater. Chem. C* 2017. V. 5. P. 5581. <https://doi.org/10.1039/C6TC05555A>
12. Szwachta G., Bialek E., Wlodarski M. et al. // *Nanotechnology*. 2022. V. 33. P. 455707. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac83ca>
13. Sadykov A.I., Kushnir S.E., Roslyakov I.V. et al. // *Electrochim. Commun.* 2019. V. 100. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.01.027>
14. Roslyakov I.V., Gordeeva E.O., Napolskii K.S. // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 241. P. 362. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.140>
15. Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Napolskii K.S. // *Electrochim. Acta*. 2019. V. 307. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.098>
16. Petukhov D.I., Napolskii K.S., Berekchiyan M.V. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. P. 7819. <https://doi.org/10.1021/am401585q>
17. Noyan A.A., Leontiev A.P., Yakovlev M.V. et al. // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 226. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.142>
18. Masuda H., Hasegawa F., Ono S. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P. L127. <https://doi.org/10.1149/1.1837634>
19. Masuda H., Fukuda K. // *Science*. 1995. V. 268. P. 1466. <https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
20. Nishinaga O., Kikuchi T., Natsui S. et al. // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 2748. <https://doi.org/10.1038/srep02748>
21. Akiya S., Kikuchi T., Natsui S. et al. // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 190. P. 471. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.162>
22. Masuda H., Yada K., Osaka A. // *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 37. P. L1340. <https://doi.org/10.1143/JJAP.37.L1340>
23. Almasi Kashi M., Ramazani A., Noormohammadi M. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 7032. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/22/025>
24. Almasi Kashi M., Ramazani A., Mayamai Y. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2010. V. 49. P. 015202—1. <https://doi.org/10.1143/JJAP.49.015202>
25. Xu Y.F., Liu H., Li X.J. et al. // *Mater. Lett.* 2015. V. 151. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.049>
26. Mardilovich P.P., Govyadinov A.N., Mazurenko N.I. et al. // *J. Membr. Sci.* 1995. V. 98. P. 143. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00185-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00185-2)
27. Ширин Н.А., Росляков И.В., Берекчиан М.В. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2013. Т. 67. № 6. С. 868.
28. Lee Y.H., Ren H., Wu E.A. et al. // *Nano Lett.* 2020. V. 20. P. 2943. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02344>
29. Kousar R., Kim S.H., Byun J.Y. // *J. King Saud University - Engineer. Sci.* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2021.09.003>
30. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Садыков А.И. и др. // *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 11. С. 999.
31. Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. // *Nat. Methods*. 2012. V. 9. P. 671. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
32. Программы для анализа упорядочения пор в анодном оксиде алюминия. <http://www.eng.fnm.msu.ru/software/>
33. Lee W., Park S.J. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 7487. <https://doi.org/10.1021/cr500002z>

34. *Parkhutik V.P.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1992. V. 25. P. 1258.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/25/8/017>
35. *Kim M., Kim H., Bae C. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 26789.
<https://doi.org/10.1021/jp507576c>
36. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1991.
37. *Vrublevsky I., Chernyakova K., Ispas A. et al.* // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 938.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.12.027>
38. *Mata-Zamora M.E., Saniger J.M.* // Revista Mexicana de Fisica. 2005. V. 51. P. 502.
39. *Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Levin E.E. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 381. P. 125159.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125159>
40. *Roslyakov I.V., Shirin N.A., Berekchiian M.V. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 294. P. 109840.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109840>
41. *Lide D.R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th ed. CRC Press (2003).
42. *Mardilovich P.P., Govyadinov A.N., Mukhurov N.I. et al.* // J. Membr. Sci. 1995. V. 98. P. 131.
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00184-Z](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00184-Z)

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 541.123.3

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ
В СИСТЕМЕ $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11%
 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O]– H_2O

© 2023 г. Ш. Ш. Якубов^а, Д. О. Обиджонов^а*, М. Ш. Адилова^б, Р. Н. Ким^а,
Б. Х. Кучаров^а, Б. С. Закиров^а

^аИнститут общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
ул. Мирзо Улугбека, 77-а, Ташкент, 100170 Узбекистан

^бТашкентский химико-технологический институт, ул. Наваи, 32, Ташкент, 100170 Узбекистан

*e-mail: doniyor_obidjonov94@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2023 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 31.03.2023 г.

Изучено взаимное влияние компонентов в сложной водной системе, состоящей из хлората кальция, дигидрофосфата аммония и аммонийных солей хлорэтилфосфоновой кислоты. В интервале температур от -40.3 до 68.0°C построена политермическая диаграмма растворимости системы. На фазовой диаграмме растворимости системы разграничены поля кристаллизации льда, шести-, четырех-, двухводного хлората кальция и соединения состава $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$. Соединение выделено из предполагаемой области кристаллизации и идентифицировано методами химического и физико-химического анализа. С целью обоснования процесса получения эффективного стимулятора и мягко действующего дефолианта на основе хлората кальция и препарата “Нажот” изучены реологические свойства компонентов в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O]– H_2O . Построена диаграмма состав–свойство системы.

Ключевые слова: диаграмма растворимости, препарат “Нажот”, хлорат кальция, температура кристаллизации, концентрация, дефолиация

DOI: 10.31857/S0044457X23600378, EDN: RILIWT

ВВЕДЕНИЕ

Первостепенной задачей технологического процесса в хлопководстве к настоящему времени является механизированная уборка урожая, в осуществлении которой исключительно важную роль играет предуборочное химическое полноценное раскрытие коробочек и обезлиствление хлопчатника с помощью составов для стимулирования раскрытия коробочек хлопчатника.

В настоящее время для получения высоких урожаев хлопчатника хорошего качества применяется хлорат кальция, содержащий физиологически активные вещества [1–5]. В литературе имеются работы, посвященные этой проблеме [6–11].

Из известных применяемых дефолиантов наиболее перспективным, агрохимически и экономически целесообразным способом повышения эффективности и увеличения урожайности сельскохозяйственных культур, а также улучшения качества сельскохозяйственной продукции является совместное применение дефолиантов с этиленпродуцентами и минеральными удобрениями [12].

Ведутся исследования по получению комплексных дефолиантов соединений хлората кальция с карбамидом и органическими соединениями, таких как $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$ и $\text{ClCH}_2\text{COOH} \cdot \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ [13–15].

Настоящая работа является продолжением систематических исследований по взаимодействию хлората кальция с препаратом “Нажот” состава [21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O]. Наличие в составе препарата “Нажот” молекул $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ группы служит эндогенным стимулятором опадения, который ускоряет формирование отдельного слоя у эксплантов и интактных растений. В гормональной регуляции опадения листьев ведущую роль играет ауксин-этиленовое взаимодействие [16]. Этилен действует на опадение, главным образом усиливая синтез и активность гидролитических ферментов, таких как целлюлоза и пектиноза, способствует растворению межклеточного вещества

и клеточных стенок, что служит непосредственной причиной отделения органа [17].

Для физико-химического обоснования процессов получения стимулятора раскрытия коробочек хлопчатника и одновременно мягкодействующих дефолиантов необходимо знание растворимости солей в системах, включающих изучаемые компоненты, и взаимодействие исходных компонентов в широком интервале температур и концентраций [18].

Учитывая вышеизложенное, изучены особенности взаимодействия компонентов в системе с участием хлората кальция и препарата “Нажот” в широком интервале температур и концентраций визуально-политермическим методом [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлорат кальция, дигидрофосфат аммония, аммиак, фосфорную кислоту (х. ч.) и 2-хлорэтилфосфоновую кислоту, которую получали вакуумной выпаркой с последующей кристаллизацией и сушкой из ее 50%-ного водного раствора.

Для количественного химического анализа применяли общепринятые методы аналитической химии, в частности, количество хлоратионов определяли объемным перманганатометрическим методом [20], кальция — объемным комплексонометрическим методом [21].

Для исследования растворимости компонентов в системе применяли визуально-политермический метод, погрешность которого составляет $\pm 0.5^\circ\text{C}$ [22]. 2-Хлорэтилфосфоновую кислоту определяли по методике [23], амидный азот — спектрофотометрическим методом на приборе ФЭК-56М, (погрешность ± 1 , ГОСТ 20851). Элементный анализ на углерод, азот и водород проводили согласно [24], плотность определяли пикнометрическим методом с точностью $\pm 0.001 \text{ г/см}^3$ [25]. Вязкость растворов измеряли с помощью вискозиметра ВПЖ (предельное отклонение $\pm 0.02 \text{ мм}$), pH растворов — на pH-метре FE 20 METTLER TOLEDO (погрешность ± 0.01), показатели преломления растворов — на цифровом рефрактометре PAL-BX/RI ATAGO при температуре 20°C с точностью $\pm 0.1\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для физико-химического обоснования процесса синтеза производных хлорэтилфосфоновой кислоты, используемых в качестве этиленпродуцирующих добавок [26–29] к хлоратсодержащим дефолиантам, изучено поведение хлората кальция и препарата “Нажот” в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ +

+ 56% H_2O]– H_2O в широком интервале температур и концентраций.

Составляющая данную систему бинарная система хлорат кальция–вода исследована авторами [30]. Полученные нами данные согласуются с литературными.

Растворимость в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O]– H_2O изучена визуально-политермическим методом в интервале температур от -40.3 до 68.0°C (рис. 1).

Установлены две тройные узловые точки системы, для которых определены температуры кристаллизации и составы равновесных растворов (табл. 1).

Из диаграммы растворимости системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O]– H_2O видно, что интервал температур 63.5 – 16.3°C отвечает совместной кристаллизации соединения $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$ со льдом, шести- и четырехводным хлоратом кальция.

В интервале температур -40.3 ... -8.0°C из равновесного раствора кристаллизуется шестиводный хлорат кальция совместно со льдом, в интервале температур -27.2 – 54.3°C — шестиводный хлорат кальция с четырехводным хлоратом кальция. Четырехводный хлорат кальция и двухводный хлорат кальция кристаллизуются в интервале температур 6.9 – 68.0°C .

Синтезированное соединение было выделено из предполагаемой области в кристаллическом виде и идентифицировано методом химического анализа.

Химический анализ твердой фазы, выделенной из области соединения $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$, дал следующие результаты:

	NH_4	ClO_3	C	P_2O_5
Найдено, мас. %:	13.79;	31.87;	9.17;	26.88.
Для $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$				
вычислено, мас. %:	13.7;	31.75;	9.12;	27.0.

С целью обоснования процесса получения эффективного стимулятора раскрытия коробочек хлопчатника и мягко действующего дефолианта на основе хлората кальция и препарата “Нажот” изучены реологические свойства компонентов в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O]– H_2O , результаты приведены на рис. 2 и в табл. 2.

Показано, что при добавлении препарата “Нажот” к 53.8%-ному насыщенному раствору хлората кальция вязкость сначала снижается с

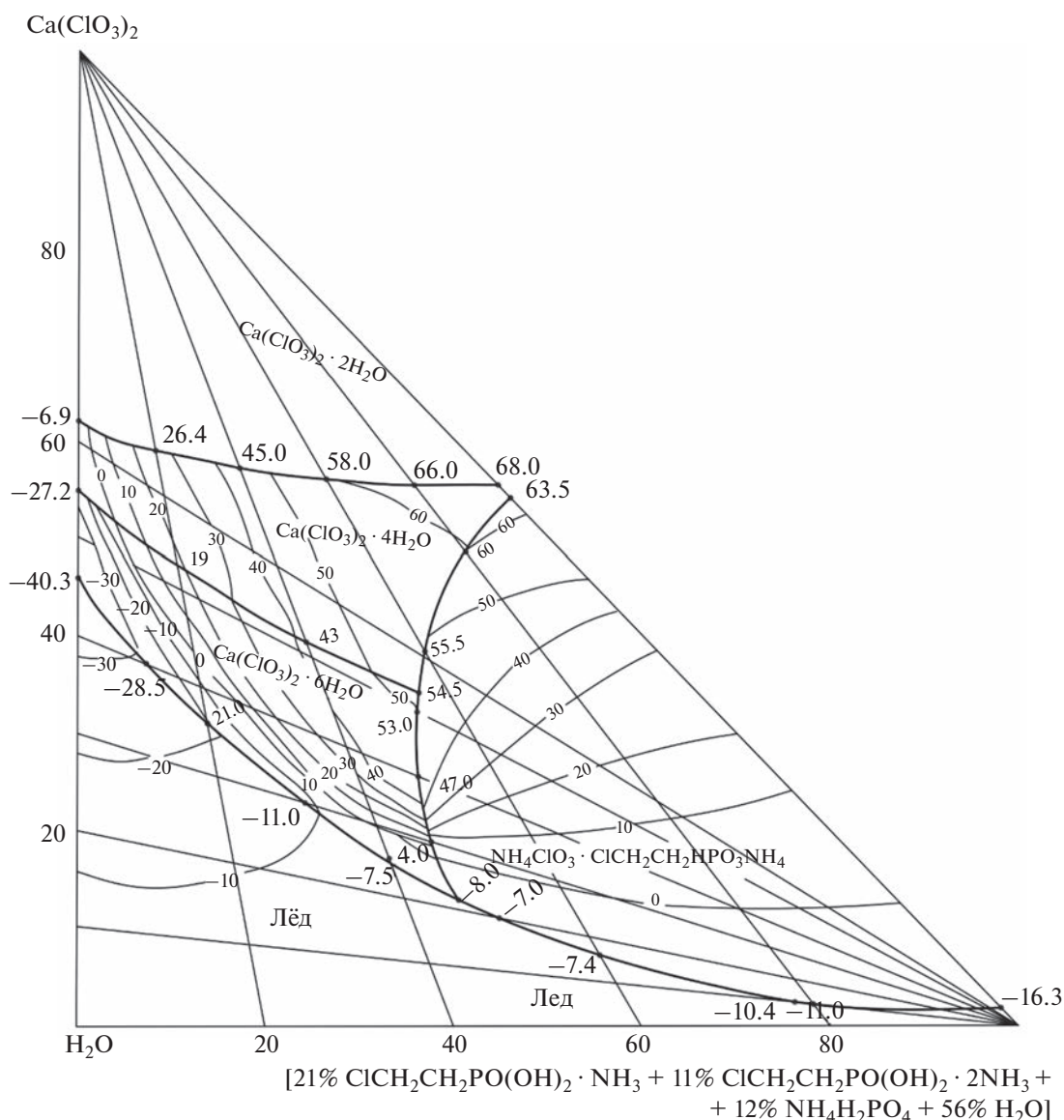


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы Ca(ClO₃)₂–[21% ClCH₂CH₂PO(OH)₂ · NH₃ + 11% ClCH₂CH₂PO(OH)₂ · 2NH₃ + 12% NH₄H₂PO₄ + 56% H₂O]–H₂O.

3.3480 до 3.3400 мм²/с, а затем снова повышается до 3.3840 мм²/с; температура кристаллизации первоначально уменьшается от –29.0 до –31.0°C, а затем снова повышается до –26.0°C; эвтектическая точка образуется, когда концентрация достигает 1.0%.

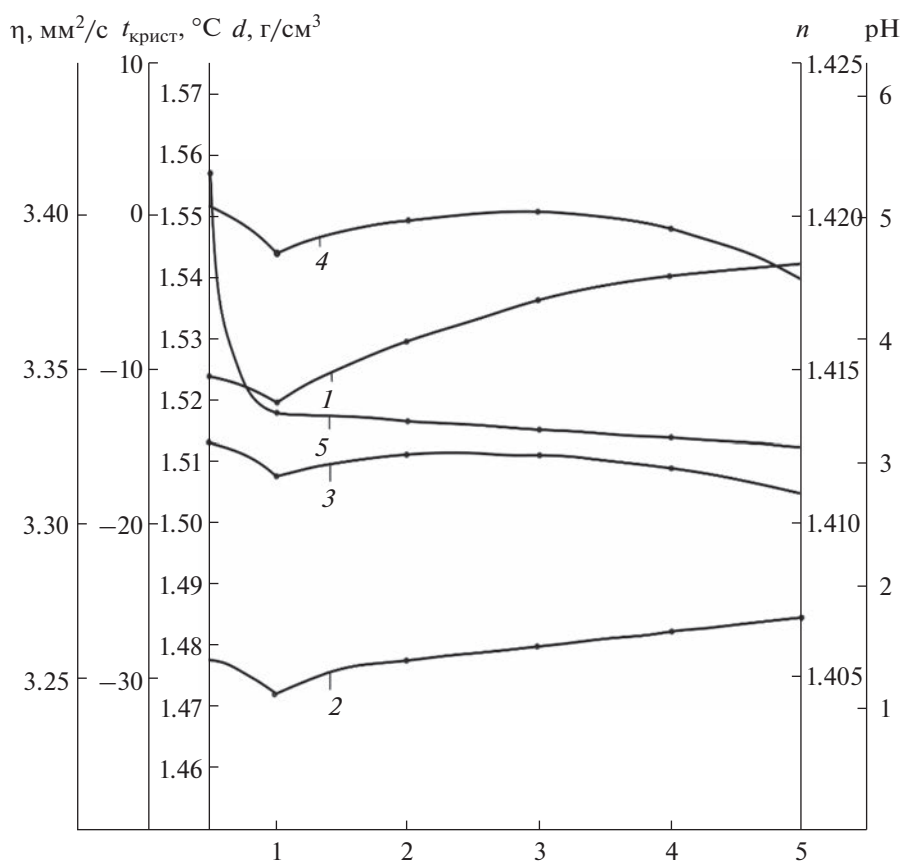
С увеличением концентрации препарата “Нажот” в системе наблюдается незначительное уменьшение плотности от 1.5130 до 1.5050 г/см³, показателя преломления – от 1.4203 до 1.4180 и понижение pH раствора с 5.34 до 3.12 при повышении концентрации до 5.0%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена растворимость компонентов в системе Ca(ClO₃)₂–[21% ClCH₂CH₂PO(OH)₂ · NH₃ + 11% ClCH₂CH₂PO(OH)₂ · 2NH₃ + 12% NH₄H₂PO₄ + 56% H₂O]–H₂O визуальным-политермическим методом. На фазовой диаграмме разграничены поля кристаллизации исходных веществ и нового соединения NH₄ClO₃ · ClCH₂CH₂NHPO₃NH₄. Результаты исследования диаграммы состав–свойства в системе [53.8% Ca(ClO₃)₂ + 46.2% H₂O]–[21% ClCH₂CH₂PO(OH)₂ · NH₃ + 11.0% ClCH₂CH₂PO(OH)₂ · 2NH₃ + 12.0% NH₄H₂PO₄ +

Таблица 1. Двойные и тройные узловые точки системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O] $-\text{H}_2\text{O}$

№ п/п	Состав жидкой фазы, %			$t_{\text{крист.}}$ °C	Твердая фаза
	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O]	H_2O		
1	12.8	40.4	46.8	–8.0	Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + + $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$
2	18.8	37.6	43.6	4.0	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot$ $\cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$
3	25.5	36.4	38.1	47.0	»
4	31.8	36.3	31.9	53.0	»
5	33.9	36.4	29.7	54.5	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + + $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$
6	38.4	37.0	26.4	55.5	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot$ $\cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$
7	48.2	41.0	10.8	60.0	»
8	54.0	46.0	—	63.5	»
9	46.0	—	54.0	–40.3	Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
10	37.1	7.5	55.4	–28.5	»
11	30.8	14.0	55.2	–21.0	»
12	22.7	24.3	53.0	–11.0	»
13	16.8	33.4	49.8	–7.5	»
14	10.8	45.0	44.2	–7.0	Лед + $\text{NH}_4\text{ClO}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HPO}_3\text{NH}_4$
15	7.2	55.6	37.2	–7.4	»
16	2.5	75.6	21.9	–10.4	»
17	2.3	78.1	19.6	–11.0	»
18	1.7	98.3	—	–16.3	»
19	55.1	—	44.9	–27.2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
20	47.4	10.6	42.0	19.0	»
21	39.3	24.5	36.2	43.0	»
22	62.1	—	37.9	–6.9	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
23	59.2	8.3	32.5	26.4	»
24	57.0	17.4	25.6	45.0	»
25	56.0	26.4	17.6	58.0	»
26	55.2	35.8	9.0	66.0	»
27	55.2	44.8	—	68.0	»



$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56% H_2O]

Рис. 2. Зависимость изменения физико-химических свойств (вязкость (1), $t_{\text{крис}}$ (2), плотность (3), показатель преломления (4), pH среды (5)) растворов от состава компонентов в системе [53.8% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 46.2\% \text{H}_2\text{O}$]–[21.0% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11.0% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12.0% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56.0% H_2O].

Таблица 2. Физико-химические и реологические свойства системы [53.8% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 46.2\% \text{H}_2\text{O}$]–[21.0% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + 11.0% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ + 12.0% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 56.0% H_2O]

№ п/п	Содержание компонентов, %		Показатель преломления, n	pH	Плот- ность, г/см ³	Вязкость, мм ² /с	$t_{\text{крис}}$, °C
	53.8% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 +$ + 46.2% H_2O	[21% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot$ NH_3 + 11% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot$ 2NH_3 + 12% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + + 56% H_2O]					
1	100.0	0	1.4203	5.34	1.513	3.3480	–29.0
2	99.0	1.0	1.4188	3.40	1.504	3.340	–31.0
3	98.0	2.0	1.4197	3.35	1.512	3.359	–28.8
4	97.0	3.0	1.4202	3.26	1.511	3.373	–28.0
5	96.0	4.0	1.4196	3.21	1.508	3.381	–26.4
6	95.0	5.0	1.4180	3.12	1.505	3.384	–26.0

+ 56.0% H_2O] показывают, что на основе хлората кальция и препарата “Нажот” можно получить эффективно и комплексно действующий состав для одновременного применения в качестве стимулирования раскрытия коробочек хлопчатника и мягкодействующего дефолианта.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веселова С.В., Бурханова Г.Ф., Нужная Т.В. и др. // Физиол. раст. 2016. Т. 63. С. 649. <https://doi.org/10.1134/S1021443716050150>
2. Веселова С.В., Бурханова Г.Ф., Нужная Т.В. и др. // Биомика. 2018. Т. 10. № 4. С. 387. <https://doi.org/10.31301/2221-6197.bmcs.2018-50>
3. Умаров А.А., Кутянин Л.И. Новые дефолианты: поиск, свойства, применения. М.: Химия, 2000. 87 с.
4. Шукуров Ж.С., Тагашаров А.С., Аскарова М.К., Тухтаев С. Комплексно-действующие дефолианты, обладающие физиологически активными и инсектицидными свойствами. Ташкент: Навруз, 2019. 136 с.
5. Bobozhonov Z.Sh., Sidikov A.A., Shukurov Z.S. // J. Chem. Technol. Metall. 2023. V. 58. P. 2.
6. Bobozhonov Zh., Shukurov Zh., Togasharov A., Akhmadzhonova M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1031. <https://doi.org/10.1134/S0036023621070032>
7. Shukurov Z.S., Khusanov E.S., Mukhitdinova M.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 902. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060176>
8. Sidikov A.A., Toghasharov A.S., Shukurov J.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1554. <https://doi.org/10.1134/S003602362110017X>
9. Turayev K.A., Togasharov A.S., Tukhtaev S. // J. Chem. Technol. Metall. 2022. V. 57. P. 977.
10. Sidikov A.A., Toghasharov A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 2148. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601155>
11. Bobozhonov Z.Sh., Sidikov A.A., Shukurov Z.S. // J. Chem. Technol. Metall. 2023. V. 58. P. 310.
12. Кодирова Д.Т., Абидова М.А. // Universum: технические науки. 2019. № 11.
13. Бобожонов Ж.Ш., Шукуров Ж.С., Уташев Ю.И., Тогашиаров А.С. // Вестн. СамГУ. 2022. № 3. С. 90.
14. Бобожонов Ж.Ш. // Universum: технические науки. 2022. № 7.
15. Тураев К.А., Икрамов М.Х., Шукуров Ж.С., Тогашиаров А.С. // Узбек. хим. журн. 2022. № 2. С. 15.
16. Ракитин Ю.В. // Вестн. АН СССР. 1965. № 8. С. 27.
17. Raghavendra T., Rama Reddy Y. // Indian J. Agrik. Res. 2020. V. 54. P. 404. <https://doi.org/10.18805/IJARE.A-5288>
18. Хамдамова Ш.Ш., Карабаева М.С., Ибрагимов Ф.А. и др. // Universum: технические науки. 2019. № 10.
19. Трунин Ф.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод. Куйбышев, 1977. Деп. ВИНТИ № 584–87. 94 с.
20. Ts 00203855-43: 2019. Дефолиант “УЗДЕФ”. Стандарт организации. Ташкент: Изд-во стандартов, 2019. 12 с.
21. Подкоритов А.Л., Неудачина Л.К., Штин С.А. Окислительно-восстановительное титрование. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2015. 19 с. <http://hdl.Handle.net/10995/30960>
22. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 531. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21040115>
23. 2-Хлорэтилфосфоновая кислота (50% водный раствор). Технические условия ТУ 6-00-0210054-006-90 (взамен ТУ 6-02-3-375-88). 33 с.
24. Баженова Л.Н. Количественный элементный анализ органических соединений. Екатеринбург, 2008. 356 с.
25. Здановский А.Б. Галлургия. Л.: Химия, 1972. 528 с.
26. Громова Н.Ю., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Технология синтеза и биосинтеза биологически активных веществ. Тверь: ТГТУ, 2006. 16 с.
27. Ракитин Ю.В., Ракитин В.Ю. // Агрохимия. 1979. № 5. С. 126.
28. Toghasharov A.S., Askarova M.K., Tukhtaev S. // East Eur. Sci. J. 2016. V. 3. № 8. P. 56.
29. Khamdamova Sh.Sh. // Proc. Universe. Appi. Chem. Biotech. 2017. V. 7. № 2. P. 9. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-2-9-15>
30. Хамдамова Ш.Ш. Получение дефолиантов на основе хлоратов, этаноламинов и 2-хлорэтилфосфонатов этаноламмония. Дис. ... канд. техн. наук. Ташкент, 2005.