

Том 69, Номер 12

ISSN 0044-457X

Декабрь 2024



# ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 12, 2024

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Химическое осаждение  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$  и изучение процесса его термической деструкции при получении  $\text{BaSnO}_3$

*Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Р. А. Ребров, Е. П. Симоненко* 1667

Фотолиз и фотодеградация N-замещенных фталимидов с цимантренильным фрагментом

*Е. С. Келбышева, Т. В. Стрелкова, А. В. Бабайцев, А. В. Наумкин, Л. Н. Телегина* 1677

Гидротермальный синтез иерархически организованного  $\text{MoS}_2$  и формирование пленок на его основе

*Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, А. А. Землянухин, Ф. Ю. Горбцов, Е. П. Симоненко* 1690

Слоистые гидроксохлориды европия и иттрия: термическое разложение и регидратация

*М. А. Теплоногова, А. С. Коваленко, А. Д. Япрынцев, Н. П. Симоненко, А. А. Козлова, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов* 1705

Влияние условий термической обработки на получение ультрадисперсных порошков железо-эрбиевого граната методом анионообменного осаждения

*С. В. Сайкова, Е. А. Киришева, Н. П. Фадеева, О. А. Баюков, Ю. В. Князев, М. Н. Волочаев, А. С. Самойло* 1721

Строение и термическое поведение оксофторидоцирконата калия  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$

*Е. И. Войт, Н. А. Диденко* 1733

Кристаллическая структура интерметаллидов в системах  $\text{Pd}-(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au})-(\text{In}, \text{Sn})$

*Е. Г. Кабанова, Г. П. Жмурко, А. С. Павленко, Е. А. Пташкина, М. А. Карева, В. Н. Кузнецов* 1743

Сульфониевые производные *клозо*-декаборатного аниона с карбонильными группами

*А. С. Кубасов, А. В. Голубев, О. М. Степанова, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов* 1752

Гидротермальный синтез водных золей нанокристаллического диоксида гафния, стабилизированных молочной кислотой, и их энзимоподобные свойства

*Г. С. Таран, Е. Д. Шейченко, М. А. Попков, К. Н. Новоселова, Ю. А. Коченкова, А. Д. Филиппова, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов* 1763

Синтез, структура и свойства твердых растворов  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Fe}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$

*А. В. Климова, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, С. А. Петрова* 1774

Гидротермально-микроволновой синтез композита  $\text{MnO}/\text{C}$  в присутствии аскорбиновой кислоты

*Г. С. Захарова, З. А. Фаттахова, А. А. Трофимов* 1785

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Синтез, кристаллические структуры и дипольные моменты комплексов галогенидов цинка с метилмочевинной и диметилацетамидом

*Е. В. Савинкина, А. Е. Герусова, М. Н. Давыдова, М. С. Григорьев, Г. А. Бузанов*

1796

Изменение пути релаксации возбужденного состояния бипиридиновых комплексов Ru(II) с замещенными имидазо[4,5-f][1,10]фенантролиновыми лигандами при дополнительной координации второго катиона металла

*А. Ботезату, С. Д. Токарев, Ю. В. Федоров, О. А. Федорова*

1805

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Структура и относительная стабильность изомеров оксо- и оксигидроксоалкоксопроизводных рения и молибдена  $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O}_{6-n}(\text{OH})_n(\text{OMe})_{10}$  ( $x = 0-4$ ,  $n = 1, 2, 4$ )

*Е. Г. Ильин, В. Г. Яржемский, И. И. Банных, А. С. Паршаков*

1815

Квантово-химическое моделирование взаимодействия кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_9$  с молекулами  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$

*К. В. Боженко, А. Н. Утенышев, Л. Г. Гуцев, С. М. Алдошин, Г. Л. Гуцев*

1826

Построение силового поля для компьютерного моделирования многостенных нанотрубок.

II. Диселенид вольфрама

*А. В. Бандура, С. И. Лукьянов, А. В. Домнин, Д. Д. Куруч, Р. А. Эварестов*

1834

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Физико-химическое исследование окисленных мезопористых углеродных материалов

*Л. М. Левченко, А. К. Сагидуллин, Н. И. Мацкевич*

1848

Исследование стабильного гексатопа  $\text{LiF-LiCl-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$  пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

*А. С. Егорова, М. А. Сухаренко, И. М. Кондратюк, И. К. Гаркушин*

1864

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

Синтез высокоэлектропроводящих нанокомпозитов  $\text{ZnO/УНТ}$  с хеморезистивным откликом при комнатной температуре

*А. С. Мокрушин, С. А. Дмитриева, И. А. Нагорнов, Н. П. Симоненко,  
А. М. Воробей, А. А. Аверин, Е. П. Симоненко*

1872

Синтез МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  в защитном расплаве  $\text{KBr}$

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

1882

Взаимосвязь электрических свойств со структурными и морфологическими характеристиками образцов в квазибинарной эвтектической системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-Ba}_2\text{InNbO}_6$

*Е. С. Матвеев, Н. А. Кочетова, И. В. Алябышева, И. Е. Анимица*

1892

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546+546.43+546.81

# ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ $\text{BaSnO}_3$

© 2024 г. Т. Л. Симоненко<sup>а</sup>, \*, Н. П. Симоненко<sup>а</sup>, Р. А. Ребров<sup>а</sup>, Е. П. Симоненко<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: egorova.offver@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2024 г.

После доработки 20.08.2024 г.

Принята к публикации 31.08.2024 г.

Изучен процесс синтеза гексагидроксостанната бария  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ , а также его термическая де-струкция с образованием станната бария  $\text{BaSnO}_3$ . Показано, что наиболее интенсивное разложе-ние  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$  происходит в температурном интервале 200–650°С. Кристаллизация  $\text{BaSnO}_3$  про-текает в узком диапазоне температур (650–675°С), а максимум соответствующего экзотермическо-го эффекта расположен при 667°С. Установлено, что при 500°С  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$  полностью разлагается (в течение 60 мин) с образованием рентгеноаморфного порошка. В условиях выдержки материала при 600°С (60 мин) происходит кристаллизация станната бария  $\text{BaSnO}_3$  со структурой перовски-та. Содержащаяся в составе полупродукта кристаллическая примесь карбоната бария сохраняется вплоть до 600°С, а при температурах от 700°С формируется однофазный  $\text{BaSnO}_3$ . Температура кри-сталлизации станната бария может быть снижена на 50–75°С за счет термической выдержки по-рошка в течение 40–60 мин. В условиях выдержки полупродукта при 600°С в течение 60 мин обра-зуется станнат бария со средним размером кристаллитов  $21 \pm 2$  нм, а при 700°С имеет место незна-чительное увеличение данного параметра (до  $22 \pm 2$  нм). С ростом температуры до 1000°С интен-сифицируется процесс укрупнения кристаллитов (до  $34 \pm 3$  нм). Полученный порошок  $\text{BaSnO}_3$ , по данным растровой электронной микроскопии, состоит из микростержней (средняя длина состав-ляет ~85 мкм; средний диаметр — около 10 мкм). Поверхность стержней частично покрыта сфери-ческими частицами, сформированными из более мелких первичных частиц размером ~30 нм.

**Ключевые слова:** жидкофазный синтез, химическое осаждение, гексагидроксостаннат бария, стан-нат бария, перовскит, нанопорошок

DOI: 10.31857/S0044457X24120014, EDN: IXVPHC

## ВВЕДЕНИЕ

Станнат бария представляет собой соединение с кубической структурой типа перовскита (струк-турная формула  $\text{ABO}_3$ , пр. гр.  $R\bar{3}m$ , ширина за-прещенной зоны 3.1–3.5 эВ), характеризующее-ся высокой подвижностью электронов, хими-ческой и термической стабильностью, а также низким коэффициентом термического расши-рения [1–3]. При этом электрические свойства станната бария могут существенно изменяться при введении допантов в А- или В-подрешет-ку [4] или при варьировании кислородной сте-хиометрии соединения в процессе его получения [5]. Так, согласно [6], введение донорных при-месей в структуру  $\text{BaSnO}_3$  повышает concentra-

цию электронов, способствуя росту электропро-водности, а в работе [7], где совмещены экспе-риментальные подходы и методы компьютерного моделирования, показано, что допирование эле-ментами с переменной валентностью позволяет изменять ширину запрещенной зоны  $\text{BaSnO}_3$  от 3 до 4 эВ.

Необходимо отметить, что в системе  $\text{BaO-SnO}_2$  помимо  $\text{BaSnO}_3$  присутствуют еще соединения  $\text{Ba}_2\text{SnO}_4$  и  $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  (зафиксирова-но при температуре 1400°С), которые относятся к фазам Раддлсдена–Поппера (общая струк-турная формула  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ , где  $n = 1-\infty$ ) [8]. Ортостаннат бария ( $\text{Ba}_2\text{SnO}_4$ ) характеризуется тетрагональной кристаллической структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ), состоящей из



чередующихся слоев BaO со структурой каменной соли, разделенных слоем со структурой перовскита ( $\text{BaSnO}_3$ ) вдоль трансляционного вектора  $c$  [9, 10]. Соединение  $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$  ( $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ , где  $n = 2$ ) также кристаллизуется в тетрагональной сингонии, но состоит уже из двойных блоков  $\text{BaSnO}_3$ , расположенных между слоями BaO. Среди трех указанных соединений станнат бария является наиболее изученным, а материалы на его основе востребованы в области формирования устройств альтернативной энергетики (в качестве функциональных компонентов топливных элементов [11, 12], солнечных батарей [13, 14], суперконденсаторов [15], литий-ионных аккумуляторов [16, 17], газовых [18, 19] и электрокаталитических [20] сенсоров, оптоэлектронных приборов [21, 22], в фотокатализе [3, 23], а также при создании термоэлектрических устройств [24, 25]).

Традиционным подходом к получению станната бария является твердофазный синтез, предполагающий длительное спекание смеси исходных реагентов ( $\text{BaCO}_3$  и  $\text{SnO}_2$  [26],  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{SnO}_2$  [27],  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  и  $\text{SnC}_2\text{O}_4$  [28]) в диапазоне температур 1000–1400°C. Однако данный метод синтеза зачастую приводит к формированию порошков с низкой удельной площадью поверхности, имеющих в составе крупные агломераты, кроме того, итоговый продукт нередко содержит примеси в виде непрореагировавших компонентов реакционной смеси или не полностью разложившихся промежуточных продуктов. Указанные особенности могут негативно сказываться на способности полученных целевых порошков к спеканию, требуя повышенные температуры (до 1600°C) для получения плотных керамических образцов. Снизить температуру синтеза оксидных наноматериалов, в том числе станната бария, можно благодаря использованию различных жидкофазных методов синтеза, в частности химического осаждения [29–31], гидротермального [32–34] и сольватермального [35] методов, золь-гель технологии [36], методов сжигания [4, 37–39], синтеза в расплавах солей [1] и микроэмульсиях [40]. Привлечение указанных методов позволяет гибко корректировать параметры синтетического процесса (температуру, тип и концентрацию исходных реагентов, величину pH, введение дополнительных структурообразователей), контролируя микроструктурные осо-

бенности целевых продуктов, зачастую оказывающие определяющее влияние на функциональные свойства материалов. При этом необходимо отметить, что одним из наиболее удобных и востребованных среди перечисленных методов является химическое осаждение. На сегодняшний день в литературе описаны различные варианты подходов к его реализации с применением в качестве прекурсоров смешанных гидроксидов [41, 42], алкоксидов [43, 44], оксалатов [30, 45, 46], ацетатов [2, 3], а также пероксокомплексов [47–49].

Цель настоящей работы — изучение кинетики процесса термической деструкции гексагидроксостанната бария, полученного методом химического осаждения, рассмотрение особенностей трансформации его кристаллической структуры, а также изменения набора функциональных групп в составе материала в ходе его термообработки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первом этапе синтеза проводили совместное химическое осаждение гексагидроксостанната бария. С этой целью к разбавленному раствору хлорида олова(II) в соляной кислоте ( $C_{\text{Sn}} = 0.033$  моль/л) при непрерывном перемешивании добавляли водный раствор гидроксида натрия ( $C = 1$  моль/л), дожидаясь полного растворения осадка, формирующегося в процессе введения первых порций NaOH. Далее реакционную систему выдерживали в течение суток при комнатной температуре, а затем приливали к ней разбавленный водный раствор нитрата бария ( $C = 0.1$  моль/л) для достижения необходимого стехиометрического соотношения металлов ( $\text{Ba} : \text{Sn} = 1 : 1$ ), наблюдая постепенное формирование частиц  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ . Далее с помощью циклического центрифугирования проводили отделение и очистку образовавшегося осадка гексагидроксостанната бария дистиллированной водой, после чего осуществляли его сушку при температуре 100°C в течение 1 ч.

Термическое поведение сформированного в результате синтеза  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$  и процесс кристаллизации  $\text{BaSnO}_3$  изучали с помощью синхронного термического анализа (ТГА/ДСК) в различных температурных режимах (нагрев со скоростью 10 град/мин до 500, 600 и 700°C с по-

следующей выдержкой при указанной температуре в течение 60 мин, а также нагрев до 1000 °С с последующей выдержкой в течение 10 мин) в потоке воздуха (250 мл/мин) с использованием термоанализатора SDT Q-600.

Определение набора функциональных групп в составе материалов проводили методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре ИнфРАЛЮМ ФТ-08. Непосредственно перед записью спектров были приготовлены суспензии на основе полученных порошков в вазелиновом масле, которые далее в виде пленок помещали между двумя стеклами из бромида калия. Время накопления сигнала в процессе регистрации спектров пропускания в интервале 350–4000 см<sup>-1</sup> составляло 15 с, спектральное разрешение – 1 см<sup>-1</sup>.

Кристаллическую структуру полученных порошков исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) в диапазоне углов 2θ 15°–80° на дифрактометре Bruker D8 Advance с CuK<sub>α</sub>-излучением (λ = 1.5418 Å, Ni-фильтр, E = 40 кэВ, I = 40 мА) и разрешением 0.02°, время накопления сигнала в точке 0.3 с. Расчет среднего размера области когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Шеррера:

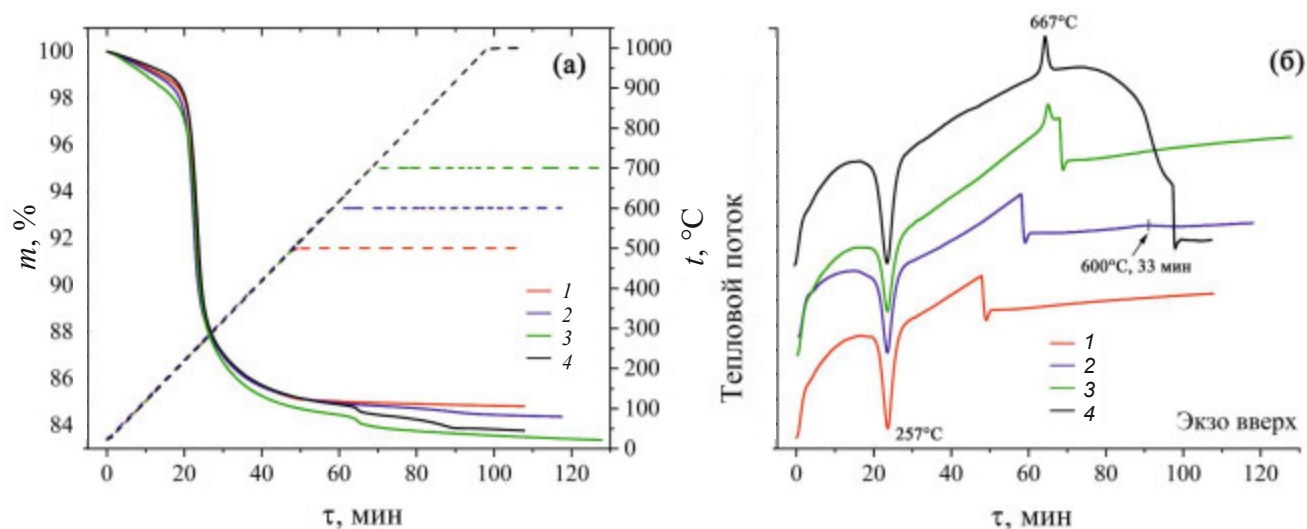
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $D$ ,  $\lambda$ ,  $k$ ,  $\beta$  и  $\theta$  – средний размер области когерентного рассеяния, длина волны рентгеновского излучения, постоянная Шеррера, ширина рефлекса на полувысоте и угол дифракции соответственно.

Особенности микроструктуры полученных образцов были изучены с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ; двулучевой растровый электронно-ионный микроскоп FIB-SEM Tescan Amber, ускоряющее напряжение 2 кВ).

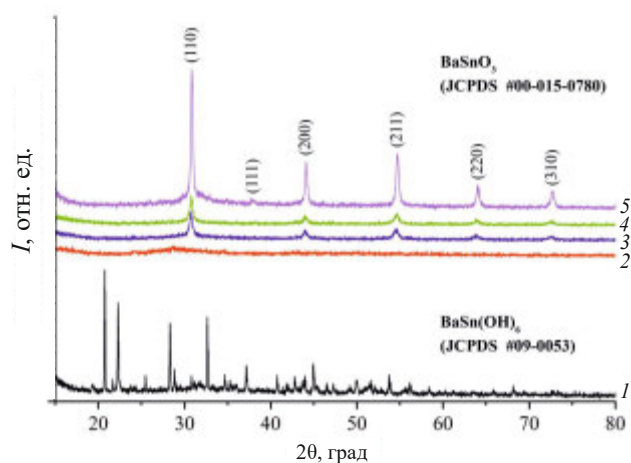
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования было изучено термическое поведение сформированных полупродуктов. Как видно из кривых ТГА (рис. 1а), при нагревании порошка в токе воздуха происходит ступенчатая потеря массы. Так, в интервале температур 25–200 °С имеет место практически линейное уменьшение величины данного параметра на 1.4–2.2%, связанное с удалением остаточного растворителя и сорбированных атмосферных газов. При дальнейшем нагревании материала в температурном диапазоне 200–650 °С происходит интенсивная потеря массы (на 13.5–13.8%), сопровождаемая эндотермическим тепловым эффектом с минимумом при 257 °С на кривой ДСК (рис. 1б), что относится к активному разложению полупродукта и формированию оксида бария-олова. Такое поведение исследуемого порошка хорошо согласуется с литературными данными [50, 51] и связано с его дегидратацией. Продолжение повышения температуры приводит к появлению следующей ступени потери массы ( $\Delta m = 0.3\%$ ) в узком диапазоне 650–675 °С и соответствующего экзоэффекта с максимумом при 667 °С. Наблюдаемый эффект, вероятно, отвечает взаимодействию SnO<sub>2</sub>



**Рис. 1.** Результаты синхронного термического анализа (ТГА (а), ДСК (б)) в различных режимах для полученного полупродукта.

с  $\text{BaCO}_3$ , в результате которого происходит кристаллизация  $\text{BaSnO}_3$  и выделение диоксида углерода. Наличие в составе реакционной системы карбоната бария объясняется реакцией полупродукта, предположительно  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ , при его хранении с содержащимся в воздушной атмосфере  $\text{CO}_2$  [51]. Дальнейшее нагревание порошка сопровождается ступенью потери массы ( $\sim 0.7\%$ ) в интервале температур  $675\text{--}920^\circ\text{C}$ . Из кривой 4 ТГА (рис. 1а) также видно, что в результате последующего нагрева до  $1000^\circ\text{C}$  и выдержки при данной температуре в течение 10 мин уменьшение массы составляет  $\sim 0.1\%$ . Таким образом, при нагревании полупродукта до  $1000^\circ\text{C}$  с последующей выдержкой порошка суммарная потеря массы составляет  $\sim 16.2\%$ . Из кривой 3 ДСК (рис. 1б) видно, что при нагревании вещества до  $700^\circ\text{C}$ , как и в предыдущем случае, в интервале температур  $650\text{--}675^\circ\text{C}$  присутствует экзотермический эффект с максимумом около  $667^\circ\text{C}$ , предположительно относящийся к кристаллизации  $\text{BaSnO}_3$ , а на кривой ТГА имеет место соответствующая ступень потери массы, связанная с разложением карбоната бария. Выдержка порошка при  $700^\circ\text{C}$  в течение 60 мин, как видно из термограмм, не сопровождается заметными тепловыми эффектами, а потеря массы на данном этапе составляет  $\sim 0.7\%$ . Далее было изучено влияние выдержки полупродукта при температурах  $<650^\circ\text{C}$  на процесс его разложения и кристаллизации станната бария. Так, нагревание порошка до  $600^\circ\text{C}$  с последующей выдержкой его при данной температуре приводит к значительному изменению вида соответствующих термограмм. Как видно из кривой 2 ТГА (рис. 1а), в течение 17 мин с момента начала выдержки имеет место линейная потеря массы величиной  $\sim 0.2\%$ , а далее наблюдается интенсификация уменьшения массы ( $\Delta m = 0.4\%$  в интервале 17–39 мин после начала выдержки), которая сопровождается широким малоинтенсивным экзотермическим тепловым эффектом (с максимумом около 33 мин после начала выдержки при  $600^\circ\text{C}$ ), относящимся, вероятно, к разложению карбоната бария и кристаллизации целевого продукта ( $\text{BaSnO}_3$ ). Таким образом, было показано, что процесс трансформации полупродукта зависит не только от температуры, но и от длительности термообработки. Аналогично был проведен синхронный термический анализ порошка в условиях его выдержки при



**Рис. 2.** Рентгенограммы полупродукта (I) и порошков, полученных при различных режимах термообработки: 2 —  $500^\circ\text{C}$ , 1 ч; 3 —  $600^\circ\text{C}$ , 1 ч; 4 —  $700^\circ\text{C}$ , 1 ч; 5 —  $1000^\circ\text{C}$ , 10 мин.

$500^\circ\text{C}$ . Так, из кривой 1 ТГА видно, что на всем протяжении выдержки при указанной температуре происходит близкое к линейному уменьшение массы, а на соответствующей кривой ДСК в рассматриваемом временном диапазоне отсутствуют тепловые эффекты, что свидетельствует о недостаточно жестких условиях, необходимых для кристаллизации станната бария. В связи с сохраняющейся скоростью падения массы в условиях выдержки при  $500^\circ\text{C}$ , вероятно, увеличение длительности данного процесса может привести к формированию целевого кристаллического продукта.

Кристаллическая структура полупродукта и полученных в результате его дополнительной термообработки в различных условиях порошков была изучена с помощью РФА (рис. 2). Как видно из полученных данных, рентгенограмма полупродукта, прошедшего сушку при  $100^\circ\text{C}$ , содержит набор рефлексов, характерных для гексагидроксостанната бария  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ , который имеет кристаллическую структуру с моноклинной элементарной ячейкой (пр. гр.  $P2_1/n$ , JCPDS #09-0053) [51]. С учетом того, что на этапе синтеза в качестве источника катионов олова нами был использован хлорид олова(II), вероятно, в выбранных условиях имеет место его окисление с образованием катионов  $\text{Sn}^{4+}$ . Также следует отметить, что в составе полупродукта, по данным рентгенофазового анализа (малоинтенсивный рефлекс около  $24^\circ$ ), присутствует небольшое количество примеси  $\text{BaCO}_3$ , образовавшееся

гося на этапе сушки материала в воздушной атмосфере. При этом в работе [51] был получен  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ , содержащий гораздо большее количество примеси карбоната бария, что может быть связано и с проведением сушки полупродукта при более высокой температуре ( $110^\circ\text{C}$ ). Порошок, полученный нами в условиях термического анализа путем термообработки полупродукта в токе сухого воздуха при  $500^\circ\text{C}$  в течение 60 мин, является рентгеноаморфным, что свидетельствует о полном разложении гексагидроксостанната бария. На рентгенограмме данного образца можно заметить лишь малоинтенсивный сигнал, который относится к сохранившейся примеси  $\text{BaCO}_3$ , что хорошо согласуется с результатами термического анализа: отсутствуют ступень потери массы и экзотермический эффект, соответствующие разложению карбоната бария и кристаллизации станната бария. Выдержка полупродукта в токе сухого воздуха при  $600^\circ\text{C}$  в течение 60 мин, как видно из соответствующей рентгенограммы, приводит к кристаллизации целевого продукта — станната бария  $\text{BaSnO}_3$  со структурой перовскита (кубическая элементарная ячейка, пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ , JCPDS #00–015–0780) [51]. При этом полученные результаты также свидетельствуют о том, что в данных условиях все еще сохраняется небольшая примесь карбоната бария, т.е. имеет место образование нанокompозита  $\text{BaSnO}_3/\text{BaCO}_3$ , что согласуется с данными указанных выше авторов. Таким образом, наблюдаемый на кривой ДСК этого образца экзотермический эффект в интервале 17–39 мин после начала выдержки при  $600^\circ\text{C}$  в первую очередь можно отнести к кристаллизации станната бария, а соответствующая ступень потери массы может отвечать началу процесса разложения карбоната бария. Для порошка, полученного термообработкой гексагидроксостанната бария при  $700^\circ\text{C}$  в течение 60 мин, набор и относительная интенсивность рефлексов совпадают с сигналами для основной фазы предыдущего образца. Следует отметить, что в данном случае отсутствует рефлекс, относящийся к примеси карбоната бария, а полученный продукт является однофазным станнатом бария. Нагрев же полупродукта до  $1000^\circ\text{C}$  и выдержка при данной температуре в течение 10 мин также приводят к образованию  $\text{BaSnO}_3$ , не содержащего каких-либо кристаллических примесей. Из рисунка видно, что для данного об-

разца в разы увеличилась интенсивность рефлексов, это может быть связано с интенсификацией процесса структурообразования и спекания оксидных частиц. Так, для оценки зависимости среднего размера областей когерентного рассеяния станната бария от условий термообработки  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$  был проведен расчет с использованием формулы Шеррера по наиболее интенсивному рефлексу (110). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях выдержки полупродукта при  $600^\circ\text{C}$  в течение 60 мин образуется станнат бария со средним размером ОКР  $21 \pm 2$  нм, а при  $700^\circ\text{C}$  имеет место незначительное увеличение данного параметра (до  $22 \pm 2$  нм). С ростом же температуры до  $1000^\circ\text{C}$  (при выдержке в течение 10 мин) происходит заметная интенсификация процесса укрупнения ОКР — фиксируется рост на 55% (до  $34 \pm 3$  нм). Таким образом, процесс кристаллизации  $\text{BaSnO}_3$  зависит не только от температуры, но и от длительности термообработки  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ . За счет выдержки в течение 60 мин температура кристаллизации может быть снижена с  $700$  до  $600^\circ\text{C}$ , но при этом сохраняется небольшая примесь карбоната бария и формируется нанокompозит  $\text{BaSnO}_3/\text{BaCO}_3$ .

Набор функциональных групп в составе полупродукта и его трансформация в результате термообработки были изучены методом ИК-спектроскопии (рис. 3). В спектре пропускания полупродукта присутствует широкая и достаточно интенсивная полоса поглощения в области

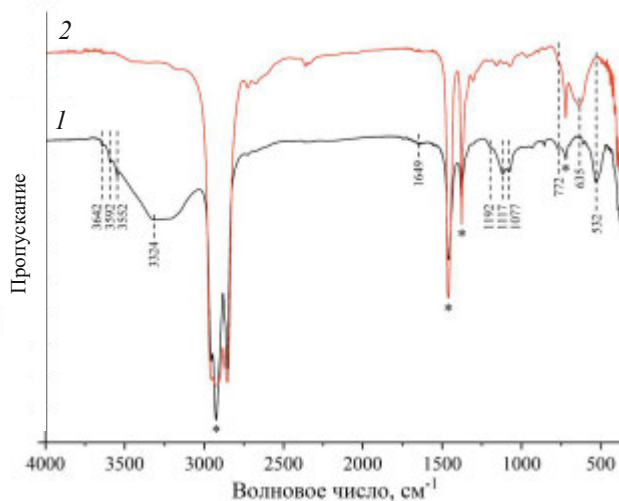
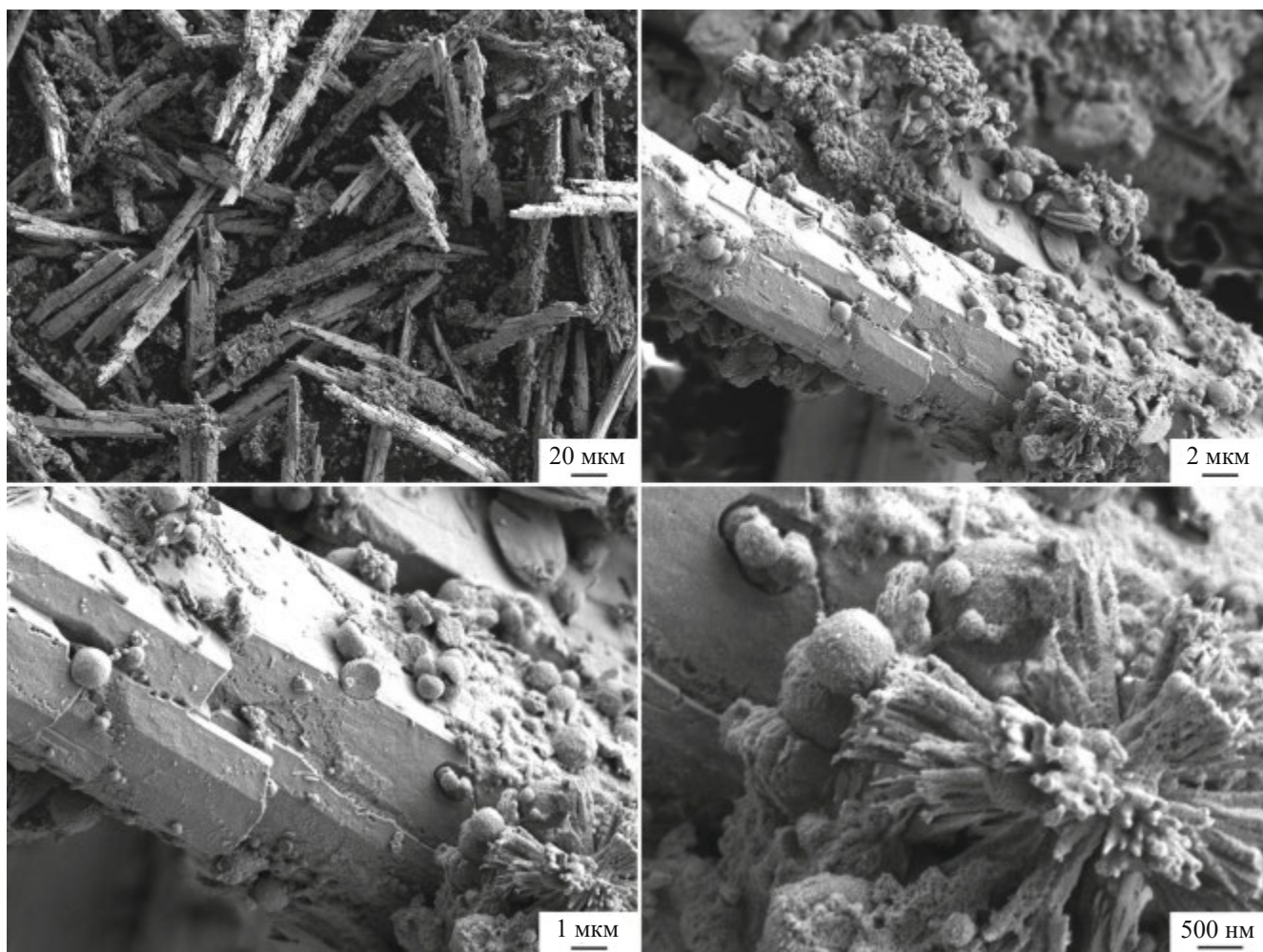


Рис. 3. ИК-спектры полупродукта (1) и оксидного порошка, полученного в результате термообработки при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 10 мин (2); звездочкой обозначены полосы поглощения вазелинового масла.



3050–3700  $\text{cm}^{-1}$  с максимумом при 3324  $\text{cm}^{-1}$ , а также пересекающиеся с ней узкие малоинтенсивные полосы с максимумами при 3552, 3592 и 3642  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям ОН-групп [51–53]. Полоса поглощения с максимумом около 1649  $\text{cm}^{-1}$  связана с присутствием физически адсорбированных молекул воды и относится к деформационным колебаниям  $\delta(\text{OH})$ . Сигнал при 532  $\text{cm}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям функциональной группы Sn–ОН, а полоса поглощения при  $\sim 772 \text{ cm}^{-1}$  является характерной для связей Ва–О и Sn–О–Ва [51]. Набор полос с максимумами при 1077, 1117 и 1192  $\text{cm}^{-1}$ , по-видимому, относится к колебаниям присутствующих в составе полупродукта карбонатных групп. Таким образом, полученные результаты хорошо согласуются с данными РФА и подтверждают образование в качестве полупродукта гек-

сагидроксостанната бария  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ . Из ИК-спектра порошка, полученного в результате термообработки при 1000°C в течение 10 мин, видно, что полосы поглощения, относящиеся к колебаниям гидроксо- и карбонатных групп, практически полностью исчезают. Также термообработка приводит к исчезновению полосы поглощения с максимумом около 532  $\text{cm}^{-1}$ , связанной с колебаниями группы Sn–ОН, что свидетельствует о разложении указанного полупродукта. Одновременно с этим в спектре порошка появляется новая полоса поглощения с максимумом при 635  $\text{cm}^{-1}$ , которая относится к колебаниям связи  $\text{SnO}_3^{2-}$  и является характерной для станната бария  $\text{BaSnO}_3$  [50]. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии хорошо согласуются с данными синхронного термического и рентгенофазового анализа, подтверждая формирова-



**Рис. 4.** Микроструктура порошка  $\text{BaSnO}_3$ , полученного в результате термообработки полупродукта при 700°C в течение 1 ч.

ние в качестве полупродукта гексагидроксостанната бария  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ , а также его полную термическую деструкцию с образованием целевого станната бария  $\text{BaSnO}_3$ .

Микроструктура нанопорошка, полученного в ходе нагрева до  $700^\circ\text{C}$  с последующей выдержкой в течение 1 ч, была изучена с помощью РЭМ (рис. 4). Видно, что образец состоит из микростержней (средняя длина  $\sim 85$  мкм; средний диаметр  $\sim 10$  мкм), образованных вытянутыми структурами меньшей длины, имеющими четкие грани. Похожий тип микроструктуры наблюдался ранее авторами работ [42, 51], сообщавших, что формирование стержневидных структур закладывается еще на этапе осаждения гидроксостанната бария, а морфология сохраняется даже после проведения его термической деструкции в ходе получения целевого станната бария. При этом в исследовании [42] уточняется, что увеличение суммарной концентрации металлов от 0.05 до 0.4 моль/л способствует уменьшению средней длины стержней от 100–200 до 20–50 мкм. Поверхность полученных в нашей работе стержней частично покрыта сферическими частицами со средним размером  $\sim 800$  нм, сформированными из более мелких, вероятно, первичных частиц размером  $\sim 30$  нм. С учетом данных РФА для указанного образца можно предположить, что первичные частицы делятся на две фракции: около половины частиц являются монокристаллическими, а вторая часть состоит из двух кристаллитов. Дополнительно следует отметить, что в некоторых областях на поверхности крупных стержней присутствуют агломераты в виде пучков, состоящих из нескольких наностержней длиной  $\sim 1.6$  мкм и диаметром  $\sim 80$  нм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования изучен процесс синтеза гексагидроксостанната бария  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$  методом совместного химического осаждения, а также его термическая деструкция с образованием микростержней станната бария  $\text{BaSnO}_3$ . С помощью синхронного термического анализа исследовано термическое поведение сформированного полупродукта (гексагидроксостанната бария  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ ) в токе сухого воздуха при различных режимах термообработки. Показано, что наиболее интенсивное разложение  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ , сопровождаемое активным поглощением энер-

гии, происходит в температурном диапазоне  $200\text{--}650^\circ\text{C}$ . Кристаллизация  $\text{BaSnO}_3$  протекает в узком диапазоне температур ( $650\text{--}675^\circ\text{C}$ ), а максимум соответствующего экзотермического эффекта расположен при  $667^\circ\text{C}$ . Результаты РФА позволили более подробно изучить процесс трансформации кристаллической структуры материала при различных условиях термообработки. В частности, было установлено, что полупродуктом является гексагидроксостаннат бария  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ , имеющий кристаллическую структуру с моноклинной элементарной ячейкой. С учетом того, что на этапе синтеза в качестве источника катионов олова нами был использован хлорид олова(II), вероятно, в выбранных условиях имеет место его окисление с образованием катионов  $\text{Sn}^{4+}$ . В составе полупродукта присутствует небольшое количество примеси  $\text{BaCO}_3$ , образовавшейся на этапе сушки материала в воздушной атмосфере. Установлено, что при  $500^\circ\text{C}$   $\text{BaSn}(\text{OH})_6$  полностью разлагается (в течение 60 мин) с образованием рентгеноаморфного порошка. В условиях выдержки материала при  $600^\circ\text{C}$  (60 мин) происходит кристаллизация станната бария  $\text{BaSnO}_3$  со структурой перовскита. Обнаружено также, что содержащаяся в составе полупродукта кристаллическая примесь карбоната бария сохраняется вплоть до  $600^\circ\text{C}$ , а при температурах от  $700^\circ\text{C}$  формируется однофазный  $\text{BaSnO}_3$ , что подтверждается и методом ИК-спектроскопии. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в нашем случае температура кристаллизации станната бария может быть снижена на  $50\text{--}75^\circ\text{C}$  (до  $600^\circ\text{C}$ ) за счет термической выдержки порошка в течение 40–60 мин, в таком случае формируется наноккомпозит  $\text{BaSnO}_3/\text{BaCO}_3$ . В условиях выдержки полупродукта при  $600^\circ\text{C}$  в течение 60 мин образуется станнат бария со средним размером ОКР  $21 \pm 2$  нм, а при  $700^\circ\text{C}$  имеет место незначительное увеличение данного параметра (до  $22 \pm 2$  нм). С ростом же температуры до  $1000^\circ\text{C}$  (при выдержке в течение 10 мин) происходит заметная интенсификация процесса укрупнения ОКР — рост на 55% (до  $34 \pm 3$  нм). Таким образом, показано, что процесс кристаллизации  $\text{BaSnO}_3$  зависит не только от температуры, но и от длительности термообработки  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ . Полученный порошок  $\text{BaSnO}_3$ , по данным РЭМ, состоит из микростержней (средняя длина составляет  $\sim 85$  мкм; средний диа-

метр — около 10 мкм), образованных вытянутыми структурами меньшей длины, имеющими четкие грани. Поверхность стержней частично покрыта сферическими частицами со средним размером ~800 нм, сформированными из более мелких первичных частиц размером ~30 нм, которые делятся на две фракции: около половины частиц являются монокристаллическими, а вторая часть состоит из двух кристаллитов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования методами РФА и РЭМ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mishra G., Minor C., Tiwari A. // *Mater. Chem. Phys.* 2023. V. 295. P. 127042.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127042>
- Ochoa Munoz Y.H., Ponce M., Rodriguez Paez J.E. // *Powder Technol.* 2015. V. 279. P. 86.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.049>
- Alammar T., Mudring A.-V. // *Inorg. Chem.* 2024. V. 63. № 14. P. 6132.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02874>
- Chawla S., Aggarwal G., Kumar A. et al. // *ChemRxiv*. 2021. P. 1.  
<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2021-c0500>
- Jaim H.M.I., Lee S., Zhang X. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. № 17.  
<https://doi.org/10.1063/1.4996548>
- Song X., Wang G., Zhou L. et al. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2023. V. 6. № 18. P. 9756.  
<https://doi.org/10.1021/acs.aem.3c01870>
- Lee S., Wang H., Gopal P. et al. // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. № 21. P. 9378.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03381>
- Ochoa Y.H., Schipani F., Aldao C.M. et al. // *J. Mater. Res.* 2015. V. 30. № 22. P. 3423.  
<https://doi.org/10.1557/jmr.2015.318>
- Vereshchagin S.N., Dudnikov V.A., Rabchevsky E.V. et al. // *Trans. Kola Sci. Cent. RAS. Ser. Eng. Sci.* 2023. V. 3. № 3. P. 76.  
<https://doi.org/10.37614/2949-1215.2023.14.3.013>
- Kumar U., Upadhyay S. // *J. Electron. Mater.* 2019. V. 48. № 8. P. 5279.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07336-x>
- Akbar N., Paydar S., Afzal M. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. № 8. P. 5531.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.163>
- Zvonareva I.A., Starostin G.N., Akopian M.T. et al. // *J. Power Sources*. 2023. V. 565. P. 232883.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232883>
- Kumar A.A., Singh J., Rajput D.S. et al. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018. V. 83. P. 83.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.023>
- Purushotham Reddy N., Santhosh R., Fernandes J.M. et al. // *Mater. Lett.* 2022. V. 311. P. 131629.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131629>
- Geelani K.A., Alyousef H.A., Dahshan A. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2024. V. 81. P. 436.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.116>
- Nithyadharseni P., Reddy M.V., Ozoemena K.I. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 3. P. A540.  
<https://doi.org/10.1149/2.0961603jes>
- Cha Y.L., Kim S.H. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2020. V. 20. № 9. P. 5498.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17623>
- Bhattacharya A., Zhang Y., Wu H. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2020. V. 31. № 20. P. 17461.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-04302-w>
- Bhattacharya A., Jiang Y., Gao Q. et al. // *J. Mater. Res.* 2019. V. 34. № 12. P. 2067.  
<https://doi.org/10.1557/jmr.2019.95>
- Du H., Hu M., Li S. et al. // *J. Food Compos. Anal.* 2024. V. 133. P. 106475.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106475>
- James K.K., Krishnaprasad P.S., Hasna K. et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2015. V. 76. P. 64.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.07.024>
- Gong L., Yu R., Ohta H. et al. // *Dalton Trans.* 2023. V. 52. № 19. P. 6317.  
<https://doi.org/10.1039/D3DT01097J>
- Venkatesh G., Suganesh R., Jayaprakash J. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2022. V. 787. P. 139237.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139237>
- Rajasekaran P., Arivanandhan M., Sato N. et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 894. P. 162335.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162335>
- Rajasekaran P., Arivanandhan M., Kumaki Y. et al. // *CrystEngComm*. 2020. V. 22. № 32. P. 5363.  
<https://doi.org/10.1039/D0CE00702A>
- Huang C., Wang X., Liu X. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. V. 36. № 3. P. 583.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.001>
- Azad A.-M., Hon N.C. // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 270. № 1–2. P. 95.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00370-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00370-3)
- Berbenni V., Milanese C., Bruni G. et al. // *Z. Naturforsch. B*. 2012. V. 67. № 7. P. 667.  
<https://doi.org/10.5560/znb.2012-0125>
- Kurre R., Bajpai S., Bajpai P.K. // *Mater. Sci. Appl.* 2018. V. 09. № 01. P. 92.  
<https://doi.org/10.4236/msa.2018.91007>

30. Song Y.J., Kim S. // J. Ind. Eng. Chem. 2001. V. 7. № 3. P. 183.
31. Haiduk Y.S., Korobko E.V., Radkevich L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. <https://doi.org/10.1134/S0036023624601065>
32. Athawale A.A., Bapat M.S. D.P.A. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. V. 8. № 7. P. 3661. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.012>
33. Zhong F., Zhuang H., Gu Q. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 48. P. 42474. <https://doi.org/10.1039/c6ra05614h>
34. Lu W., Schmidt H. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. № 24. P. 10007. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2069-9>
35. Sewify G.H., Shawky A. // J. Colloid Interface Sci. 2023. V. 648. P. 348. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.05.201>
36. Licheron M., Jouan G., Husson E. // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. V. 17. № 12. P. 1453. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00002-2)
37. Deepa A.S., Vidya S., Manu P.C. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. № 5. P. 1830. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.056>
38. Stanulis A., Sakirzanovas S., Van Bael M. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012. V. 64. № 3. P. 643. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2896-2>
39. Smirnova M.N., Kop'eva M.A., Nipan G.D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. <https://doi.org/10.1134/S0036023624601089>
40. Ahmed J., Blakely C.K., Bruno S.R. et al. // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 9. P. 2282. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.044>
41. Tao S., Gao F., Liu X. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2000. V. 71. № 3. P. 223. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00618-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00618-3)
42. Buscaglia M.T., Leoni M., Viviani M. et al. // J. Mater. Res. 2003. V. 18. № 3. P. 560. <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0072>
43. Lu W., Schmidt H. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007. V. 42. № 1. P. 55. <https://doi.org/10.1007/s10971-006-1508-4>
44. Kofenstein R., Jager L., Zenkner M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. № 11. P. 2317. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.026>
45. Loginov A.V., Mateyshina Y.G., Aparnev A.I. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 10. P. 1660. <https://doi.org/10.1134/S1070427218100130>
46. Bao M., Li W., Zhu P. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. № 24. P. 6617. <https://doi.org/10.1007/BF00356405>
47. Huang C., Wang X., Shi Q. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 8. P. 4002. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00269>
48. Shin S.S., Yeom E.J., Yang W.S. et al. // Science (80—). 2017. V. 356. № 6334. P. 167. <https://doi.org/10.1126/science.aam6620>
49. Shepherd W., Wilms M., van Embden J. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 79. P. 11880. <https://doi.org/10.1039/C9CC04838C>
50. Lu W., Schmidt H. // Ceram. Int. 2008. V. 34. № 3. P. 645. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.01.002>
51. Loginov A.V., Aparnev A.I., Uvarov N.F. et al. // J. Compos. Sci. 2023. V. 7. № 11. P. 469. <https://doi.org/10.3390/jcs7110469>
52. Marikutsa A., Rumyantseva M., Baranchikov A. et al. // Materials (Basel). 2015. V. 8. № 9. P. 6437. <https://doi.org/10.3390/ma8095311>
53. Zhang Y., Xue Z., Yu C. et al. // e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 2021. V. 19. P. 104. <https://doi.org/10.1380/ejsnt.2021.104>



## CHEMICAL PRECIPITATION OF $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ AND ITS THERMAL DESTRUCTION IN THE PROCESS OF $\text{BaSnO}_3$ PREPARATION

T. L. Simonenko<sup>a, \*</sup>, N. P. Simonenko<sup>a</sup>, R. A. Rebrov<sup>a</sup>, E. P. Simonenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: egorova.offver@mail.ru*

The synthesis of barium hexahydroxostannate  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$  and its thermal destruction leading to the barium stannate  $\text{BaSnO}_3$  have been studied. It is shown that the most intensive decomposition of  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$  occurs in the temperature range of 200–650°C. Crystallization of  $\text{BaSnO}_3$  proceeds in a narrow temperature range (650–675°C), and the maximum of the corresponding exo-effect is located at 667°C. It was found that at 500°C (within 60 min)  $\text{BaSn}(\text{OH})_6$  completely decomposes with the formation of X-ray amorphous powder. When the material is kept at 600°C (60 min), crystallization of barium stannate  $\text{BaSnO}_3$  with perovskite structure takes place. The crystalline impurity of barium carbonate contained in the semiproduct is preserved up to 600°C, and at temperatures from 700°C the single-phase  $\text{BaSnO}_3$  is formed. The crystallization temperature of barium stannate can be reduced by 50–75°C due to thermal exposure of the powder for 40–60 min. Holding the semiproduct at 600°C for 60 min forms barium stannate with an average crystallite size of  $21 \pm 2$  nm, and at 700°C there is a slight increase in this parameter (up to  $22 \pm 2$  nm). With increasing temperature up to 1000°C there is intensification of crystallite enlargement process (up to  $34 \pm 3$  nm). The obtained  $\text{BaSnO}_3$  powder, according to scanning electron microscopy data, consists of microrods (average length is about 85  $\mu\text{m}$ ; average diameter is about 10  $\mu\text{m}$ ). The surface of the rods is partially covered with spherical particles formed from smaller primary particles of about 30 nm in size.

**Keywords:** liquid-phase synthesis, chemical precipitation, barium hexahydroxostannate, barium stannate, perovskite, nanopowder

УДК 547.1'13:546.711

## ФОТОЛИЗ И ФОТОДЕГРАДАЦИЯ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛИМИДОВ С ЦИМАНТРЕНИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

© 2024 г. Е. С. Келбышева<sup>a, \*</sup>, Т. В. Стрелкова<sup>a</sup>, А. В. Бабайцев<sup>b</sup>,  
А. В. Наумкин<sup>a</sup>, Л. Н. Телегина<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

<sup>b</sup>Московский авиационный институт, Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125080 Россия

\*e-mail: kellen80@mail.ru

Поступила в редакцию 14.06.2024 г.

После доработки 08.07.2024 г.

Принята к публикации 18.07.2024 г.

Исследовано фотохимическое поведение N-замещенных фталимидов с карбоксилатными группами, связанных с цимантренилалкильным фрагментом, методами инфракрасной спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, УФ-видимой спектроскопии и циклической вольтамперометрии. При образовании полулабильных дикарбонильных хелатных комплексов происходит резкое изменение электронных, электрохимических и оптических свойств соединений. По данным метода динамического светорассеяния, дальнейшее облучение растворов указанных комплексов приводит к образованию стабильных в жидких средах наночастиц, содержащих марганец в степенях окисления  $Mn^{2+}/Mn^{+}$  и фталимидный фрагмент, связанный с Ср-кольцом, координированным или не координированным с марганцем(I).

**Ключевые слова:** фталимид, цимантрен, комплексы, фотохимия, наночастицы

**DOI:** 10.31857/S0044457X24120027, **EDN:** IXLJRQ

### ВВЕДЕНИЕ

Органические и металлоорганические электро- и фотоактивные материалы — это интенсивно развивающаяся область материаловедения. Производные фталимида, часто применяемого в качестве акцепторного фрагмента, используются как предшественники для синтеза органических красителей и полупроводников [1–3]. Они находят применение в оптоэлектронных и электронных устройствах, таких как солнечные элементы [4, 5], органические тонкопленочные транзисторы [6, 7] и органические светоизлучающие диоды [8–10]. Основным преимуществом фталимидов является дешевый и простой синтез желаемых продуктов с настраиваемыми свойствами [11]. Среди уникальных параметров этих систем следует отметить высокие коэффициенты экстинкции (низкие по энергии уровни НЗМО [12]), энергии триплетов и потенциалы ионизации [13], а также высокую термостабильность [14, 15]. Фталимидный фрагмент является электрохимически активной группой, при этом обратимость окислительно-

восстановительной реакции зависит от заместителя при атоме азота. Было показано, что N-замещенный металлоорганический фталимид с ферроценильным остатком может быть использован в качестве компонента проточных батарей [16] и представляет собой единую окислительно-восстановительную пару с  $E_{\text{cell}} = 1.94$  В, поскольку ферроценильная группа обратимо окисляется в неводных электролитах. Новый класс ионных материалов был сконструирован на основе ферроценовых и фталимидных фрагментов, связанных четвертичной аммонийной солью и алкильными линкерами разной длины для создания симметричных неводных окислительно-восстановительных проточных батарей [17].

Особый интерес вызывают фталимиды, содержащие электро- и фотоактивные заместители не только у атома N, но и в ароматическом кольце. Так, производные трифторметилфенилзамещенного фталимида образуют триболоми-несцентные (ТЛ) активные нецентросимметричные кристаллы [18]. Производные олиготиенил-, олигофенил- и нафтил-замещенных фталими-

дов были успешно разработаны в виде серии ТЛ-соединений, не содержащих металлы. Введение подходящих  $\pi$ -донорных заместителей, богатых электронами, таких как тиенильные группы, улучшают их характеристики фотолюминесценции и ТЛ, а цвет эмиссии можно регулировать в видимой области [18]. В работе [19] описано облучение 4-замещенных фталимидных оснований Шиффа в полиметилметакрилатной матрице лазерами с различной длиной волны. Изучение этих соединений показало, что они обладают быстрым временем отклика ( $\sim 1$  мин) и высокой стабильностью анизотропии, что делает их подходящими кандидатами для передовых материалов оптической информационной технологии. Фталимиды, имеющие в качестве заместителей в бензольном кольце  $\text{COOH}$ -группу и ее производные, были протестированы в качестве люминесцентных хемосенсоров [20, 21] — органических светодиодов [22], противовоспалительных [23] и противоопухолевых препаратов [24], антидепрессантов [25] и объектов другого биологического применения [26–28].

Ранее нами было показано, что производные фталимидов, содержащие цимантренилалкильный фрагмент, могут быть основой для создания фото- и электроактивных материалов [29, 30]. Электрохимические исследования продемонстрировали, что облучение в ацетонитриле ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) и хлористом метиле ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) приводит к изменению не только потенциалов окисления, протекающего на марганце, но и к сдвигу потенциала восстановления имидной группы. В результате облучения растворов цимантренилалкилзамещенных фталимидов происходит образование полулабильных хелатных комплексов со связью  $\text{Mn}-\text{O}=\text{C}$  имидного фрагмента за счет координации марганца с донорной группой. Особый интерес представляет синтез бензил- и цимантренилалкилфталимидов, содержащих группы, которые проявляют специфические взаимодействия, в частности образуют межмолекулярные водородные связи, или имеют ионную природу, что дает дополнительные возможности изменения свойств в зависимости от полярности среды. С этой целью были синтезированы соответствующие фталимиды с карбоксилатными группами в ароматическом кольце фталимида. Кроме того, наличие функциональных групп в молекуле открывает путь к дальней-

шей модификации и созданию на ее основе новых акцепторных материалов с мультипараметрическим откликом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание методов и синтеза 4-метоксиацетофенона и 1-(4-метоксифенил)этиламина, а также данные ЯМР-, ИК-спектроскопии и элементного анализа всех соединений приведены в дополнительных материалах (текст S1).

**Общая методика получения N-замещенных фталимидов.** Раствор 10 ммоль тримеллитового ангидрида и 12 ммоль соответствующего амина нагревали при кипячении в 100 мл смеси растворителей толуол : диметилформамид (ДМФА) = 1 : 1 в течение 6 ч. Растворитель удаляли под вакуумом, остаток кристаллизовали из EtOH. В результате были получены 1,3-диоксо-2-(1-цимантренилэтил)изоиндол-5-карбоновая (**3**) и 1,3-диоксо-2-(1-*n*-метоксифенилэтил)изоиндол-5-карбоновая (**4**) кислоты. Выход составил 3.7 (93%) и 2.6 г (87%),  $t_{\text{пл}} = 125\text{--}127$  и  $174\text{--}175^\circ\text{C}$  соответственно.

**Общая методика получения натриевых солей кислот **3** и **4**.** К раствору 1 ммоль кислоты в 10 мл ацетона добавляли 1 ммоль гидрокарбоната натрия в 2 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч. Растворитель удаляли под вакуумом. Осадок использовали без дальнейшей очистки. Получены натриевая соль 1,3-диоксо-2-(1-цимантренилэтил)изоиндол-5-карбоновой кислоты (**5**) (выход 0.45 г (99%),  $t_{\text{пл}} = 182\text{--}183^\circ\text{C}$ ) и натриевая соль 1,3-диоксо-2-(1-*n*-метоксифенилэтил)изоиндол-5-карбоновой кислоты (**6**) (выход 0.4 г (99%),  $t_{\text{пл}} = 222\text{--}22^\circ\text{C}$ ).

**Общая методика получения соединения **11**.** Раствор **3** или **5** в изопропиловом спирте (ИПС) с концентрацией  $(2\text{--}4) \times 10^{-2}$  моль/л облучали Hg-лампой на воздухе в течение 40–120 мин. Реакционную смесь упаривали на 1/2, полученный осадок отфильтровывали, промывали три раза ИПС и водой и сушили до прекращения изменения массы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез N-замещенных фталимидов

N-замещенные производные фталимидов получали из тримеллитового ангидрида и соответствующих аминов **1** и **2** при нагревании в смеси

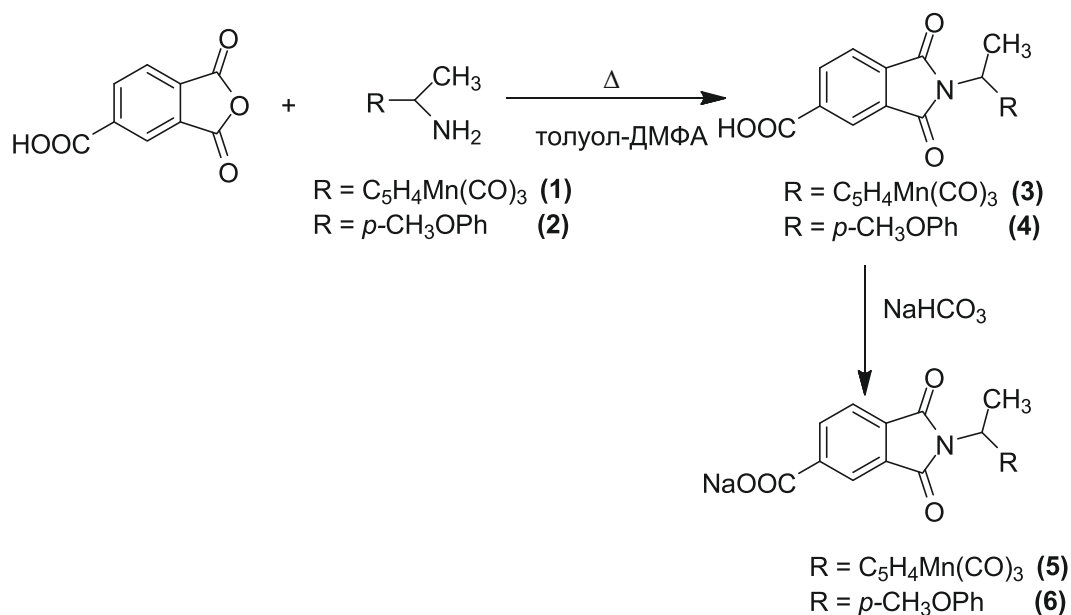


Схема 1. Получение фталимидных производных 3–6.

толуол–ДМФА с выходом продуктов **3** и **4** до 75% (схема 1). Для получения натриевых солей кислоты **3** и **4** растворяли в ацетоне и добавляли водный раствор  $\text{NaHCO}_3$ . Продукты были исследованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа (текст S2). ИК-спектры кислот и солей отличаются (рис. S11–S14), поскольку в спектрах солей отсутствуют полосы при 2940 и 3003  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для группы  $\text{COOH}$ . Полосы имидных  $\text{C}=\text{O}$ -групп для соединений **3** и **5** совпадают и находятся в области 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Известно, что похожие молекулы с карбоксилатными группами склонны к образованию координационных полимеров, в том числе с ионами натрия, в которых карбоксилатная группа, находящаяся в положении 4, координируется с  $\text{Na}^+$ , что негативно сказывается на растворимости соединений [31]. В данном случае участие карбоксилатных групп в координации  $\text{Na}^+$  следует из присутствия в ИК-спектре интенсивных полос валентных колебаний  $-\text{CO}_2^-$  при 1574 и 1367  $\text{cm}^{-1}$  для солей **5** и **6** соответственно.

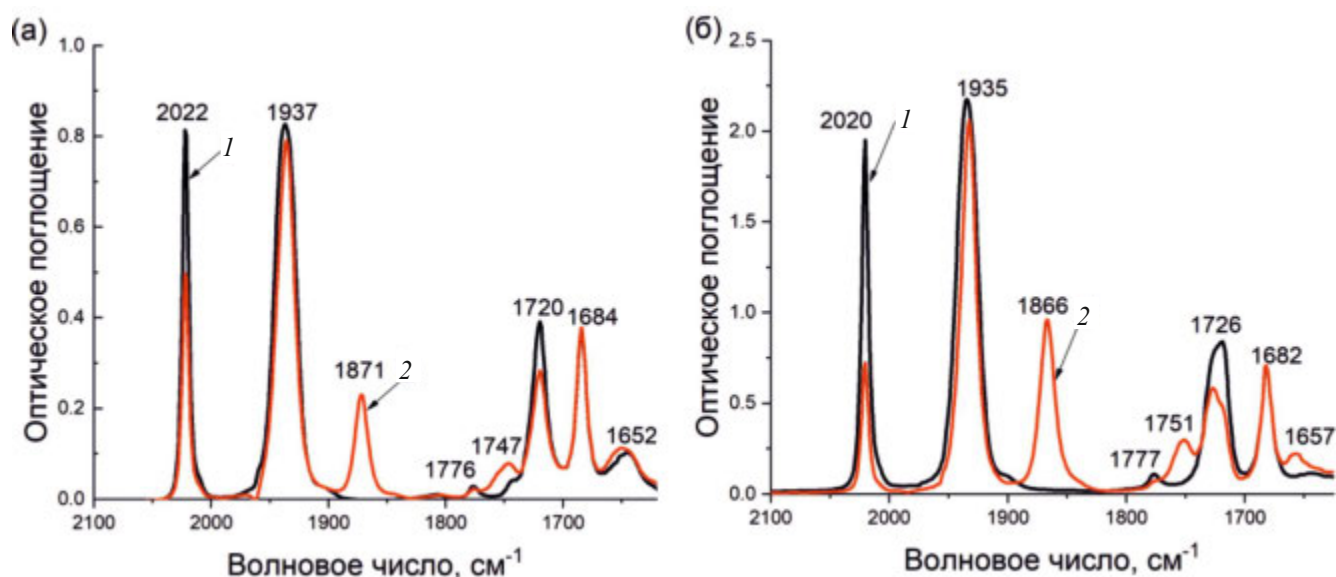
#### Фотопревращение цимантренилалкильных кислот **3** и соли **5**

Раствор **3** в бензоле облучали светом с  $\lambda = 365$  нм. Методом ИК-спектроскопии было показано, что облучение растворов в течение 0.5–2 мин приводит к уменьшению интенсивности полос  $\nu(\text{CO})$  исходных фталимидов при 2022 и 1937  $\text{cm}^{-1}$  и появлению двух новых полос  $\nu(\text{CO})$

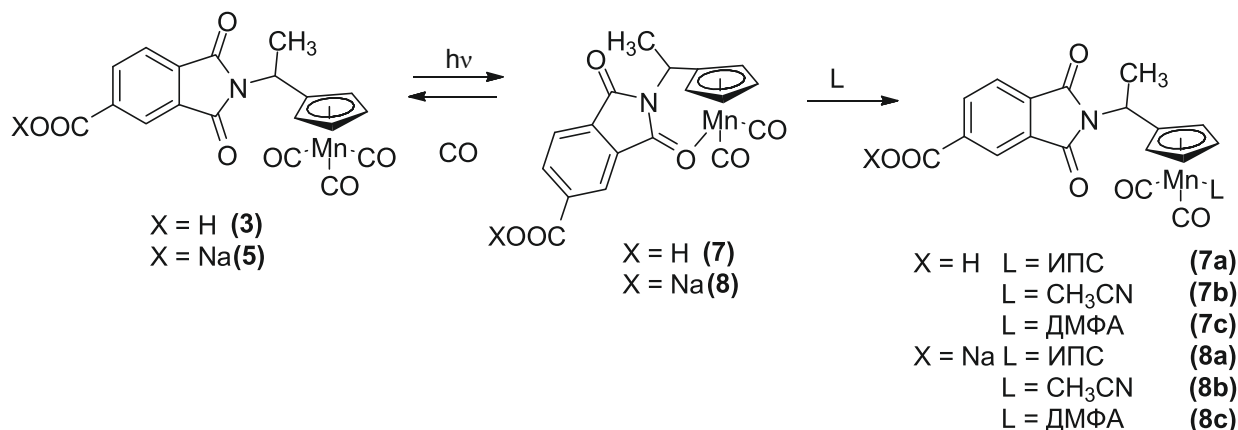
близкой интенсивности при 1936 и 1871  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1, табл. S1). Как было показано ранее, для ряда цимантренилалкилфталимидов [29, 30] происходят заметные изменения и в области валентных колебаний карбонильных групп органического фрагмента. Наряду с уменьшением интенсивности полос син- и антифазных колебаний при 1776 и 1720  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается появление двух новых полос  $\nu(\text{CO})$  при 1747 и 1652  $\text{cm}^{-1}$ , в то время как полоса колебаний  $\text{COOH}$ -группы при 1684  $\text{cm}^{-1}$  не изменяет ни своей интенсивности, ни положения. Следовательно, при облучении **3** в бензоле наблюдается образование хелата **7** со связью  $\text{Mn}-\text{O}=\text{C}$  имидного цикла.

Из-за ограниченной растворимости соли **5** в бензоле фотохимические превращения **3** и **5** изучали в диоксане и в ИПС. После облучения растворов **3** и **5** в диоксане в ИК-спектрах наблюдаются изменения, аналогичные фотолизу **3** в бензоле, которые свидетельствуют об образовании хелатных комплексов **7** и **8** (схема 2, табл. S1). При фотолизе **3** и **5** в ИПС наблюдается появление полос двух валентных колебаний в области симметричных  $\text{MCO}$ -колебаний при 1880 и 1855  $\text{cm}^{-1}$ , что связано с образованием двух типов комплексов: хелатов **7**, **8** и межмолекулярных дикарбонильных комплексов **7a**, **8a** со связью  $\text{Mn}$ –ИПС (текст S3).

ИК-мониторинг кинетики термической реакции в закрытой системе в присутствии  $\text{CO}$  показал, что происходит разрыв связи  $\text{Mn}-\text{O}=\text{C}$  и об-



**Рис. 1.** ИК-спектры поглощения в области  $\nu(\text{CO})$  цимантренилалкильного и имидного фрагментов в бензоле: 1 – соединение 3; 2 – после облучения 3 в течение 2 мин (а). ИК-спектры поглощения в области  $\nu(\text{CO})$  цимантренилалкильного и имидного фрагментов в 1,4-диоксане (б): 1 – соединение 3; 2 – хелат 7 (разностный спектр до и после облучения в течение 2 мин) (б).



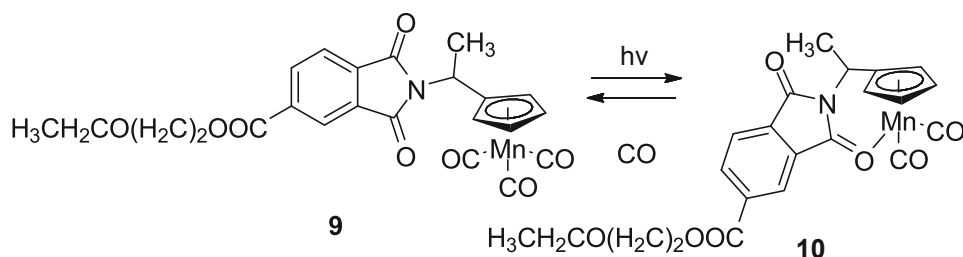
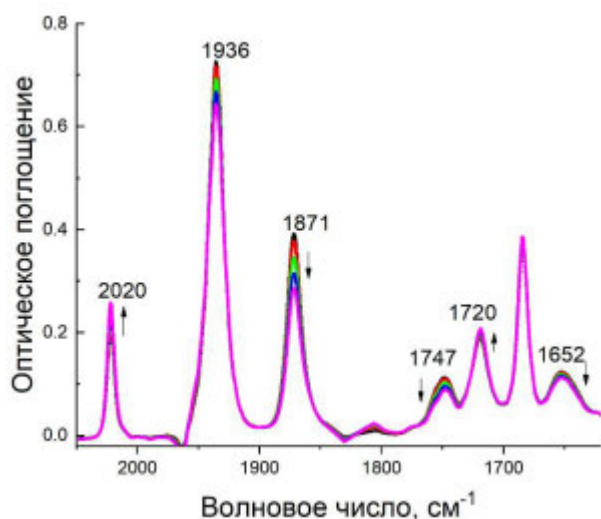
**Схема 2.** Фотолиз соединений 3 и 5 в различных растворителях.

разование исходных комплексов 3 и 5 (рис. 2 и S18–S21). Реакция протекает по  $\text{S}_{\text{N}}1$ -механизму с временем полупревращения 33 мин ( $k = 3.50 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ) в бензоле и 51 мин ( $k = 2.75 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ) в диоксане для 7 и 21 мин ( $k = 5.57 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ) в диоксане для 8. Следовательно, наблюдается влияние растворителя на скорость протекания термического лигандного обмена.

Мониторинг фотолиза 3 в течение 30 с методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии выявил набор сигналов, свидетельствующих об образовании только одного продукта реакции – хелата 7. В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре появляется мультиплет с  $\delta = 4.81$  м.д. от СН-группы вместо сигнала от протонов СН-группы соединения 3 при  $\delta = 5.05$  м.д. Сигналы

от  $\alpha\text{-H-Sr}$  претерпевают слабый сдвиг, а сигналы от  $\beta\text{-H-Sr}$  смешаются в область более сильного поля на 0.3 и 0.4 м.д. соответственно. Анализ  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров подтверждает данные ИК-спектроскопии и говорит об образовании нового хелатного комплекса (текст S4).

В спектрах поглощения в УФ-видимой области для 3 в бензоле наблюдаются полосы поглощения при 302 и 332 нм (табл. S1). Полоса при 302 нм связана с переходом  $n \rightarrow \pi^*$  внутри фталимидного фрагмента, что подтверждается сравнением спектра с органическим аналогом 4, у которого в спектре наблюдается только одна полоса при 302 нм (табл. S1). Введение кислотной группы во фталимидный фрагмент приводит к бато-


 Схема 3. Фотолиз **9** и обратная термическая реакция.

 Рис. 2. ИК-мониторинг в бензоле термического лигандного обмена после облучения соединения **3** в течение 30 мин в области  $\nu(\text{CO})$  цимантренилалкильного и имидного фрагментов.

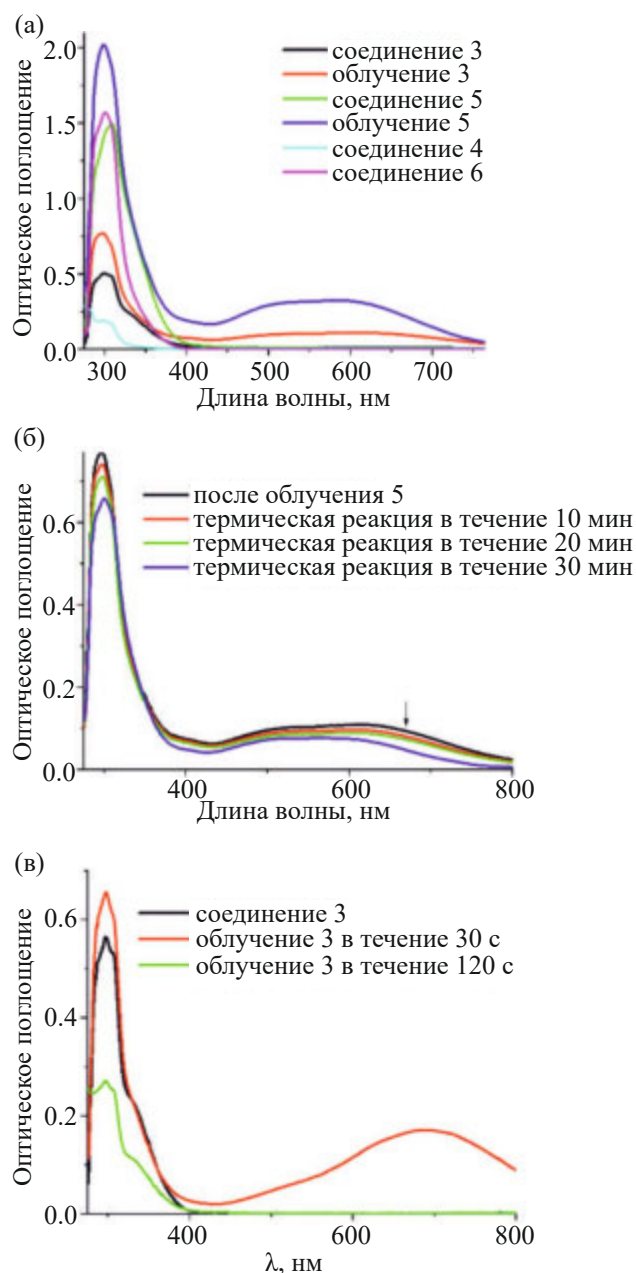
хромному сдвигу “имидной” полосы поглощения в бензоле на 10 нм по сравнению с незамещенными по бензольному кольцу цимантренилалкильными производными [29] (текст S5). После облучения раствора **3** в течение 2 мин светом с  $\lambda = 365$  нм наблюдается появление новой полосы при 705 нм (табл. S1, рис. 3), которая связана с образованием хелатного комплекса **7** и обусловлена переходом  $\pi-d^*$  с переносом заряда от лиганда к металлу, а цвет раствора из бледно-желтого переходит в насыщенно-синий. Значение  $\lambda_{\text{max}}$  для **7** в бензоле оказывается близким к  $\lambda_{\text{max}}$  первой низкочастотной полосы хелатного комплекса **10**, полученного при облучении сложного эфира **9** (схема 3) [29].

Оптические свойства изучали как в полярных, так и в неполярных средах. Для исходных соединений **3** и **4** показано небольшое влияние полярности растворителя на положение  $\lambda_{\text{max}}$  и ее интенсивность, что подтверждает природу  $n-\pi^*$ - и

$d-d^*$ -переходов, связанных с наблюдаемыми полосами поглощения при 302 и 332 нм соответственно (рис. S24–S27, текст S6). При сравнении натриевых солей с кислотами выявлено небольшое смещение полос в сторону больших длин волн в полярных растворителях. При фотолизе растворов **3** и **5** в  $\text{CH}_3\text{CN}$  наблюдается появление полос при 426 нм, характерное для комплексов с  $\text{CH}_3\text{CN}$  [29, 30], что говорит об образовании межмолекулярных комплексов **7b** и **8b** (табл. S1). Введение карбоксилатного фрагмента в положение 4 бензольного кольца снижает устойчивость хелатных комплексов, так как в  $\text{CH}_3\text{CN}$  не наблюдается образования хелатов в отличие от соединения **9**. При облучении цимантренилалкильных производных **3** и **5** в ДМФА появляются полосы с максимумами при 517, 613 нм и 518, 585 нм соответственно, что свидетельствует об образовании двух типов комплексов: хелатов **7**, **8** и дикарбонильных комплексов со связью  $\text{Mn}-\text{ДМФА}$  **7c** и **8c** (рис. 3, табл. S1, текст S7). Увеличение полярности растворителя приводит к гипсохромному сдвигу  $\lambda_{\text{max}}$  хелатов **7** и **8**. Изучение обратной термической реакции в присутствии  $\text{CO}$  показывает, что интенсивность полосы при 613 нм уменьшается быстрее, чем при 513 нм. Следовательно, комплексы **7c** и **8c** оказываются стабильнее, чем хелаты **7** и **8** (рис. 3). В ИПС облучение в течение 2 мин приводит к исчезновению полос, связанных с переходами внутри цимантренилалкильного фрагмента, что свидетельствует о разложении комплексов. При облучении в течение 30 с в ИПС нам удалось зафиксировать хелатные комплексы **7** и **8**, что свидетельствует о протекании фотолиза через первоначальное образование хелатов.

С помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) были изучены электрохимические свойства соединений **4**, **6** и **3**, **5**. По-видимому, при восстановлении в кислотах происходит пере-





**Рис. 3.** УФ-видимые спектры поглощения: (а) — спектры поглощения соединений **3–6** и после облучения соединений **3, 5** в ДМФА; (б) — мониторинг термической реакции после облучения соединения **5** в ДМФА; (в) — мониторинг фотолиза соединения **3** в ИПС.

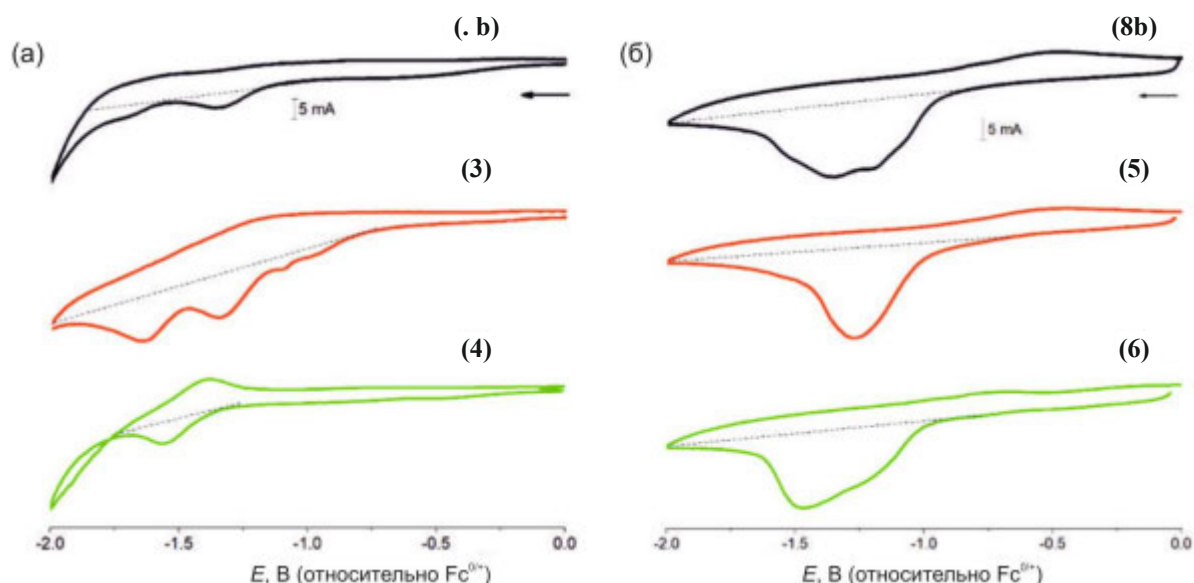
нос трех электронов, а в случае солей — только двух электронов, что было определено сравнением по току со стандартом —  $\text{Fc}^{0/+}$  и по уравнению Рэндлса—Шевчика для обратимых и необратимых процессов (текст S8). Такое различие, по-видимому, связано с частичным переносом Na к одной из СО-групп имидного цикла. Показано, что потенциалы восстановления СО-групп имидного кольца ( $E_{\text{redphthal}}$ ) у кислот близ-

ки во всех трех растворителях:  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ДМФА и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (рис. 4, табл. S2, S28–S35, текст S9). Для органической и цимантренилалкильной солей наблюдаются различия в протекании восстановления в  $\text{CH}_3\text{CN}$  и ДМФА (табл. S2). В  $\text{CH}_3\text{CN}$  для **6** восстановление протекает с последовательным переносом двух электронов около 1.2 В, тогда как для **5** перенос двух электронов происходит при одном значении потенциала (рис. 4). В обоих растворителях для **5** и **6** восстановленный анион-радикал дестабилизирован. При переходе от  $\text{CH}_3\text{CN}$  к ДМФА наблюдается инверсия донорно-акцепторных свойств по отношению к фталимидному фрагменту: в ДМФА восстановление протекает легче в случае кислоты, а в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при меньших потенциалах восстанавливаются карбонильные группы натриевой соли **5**.

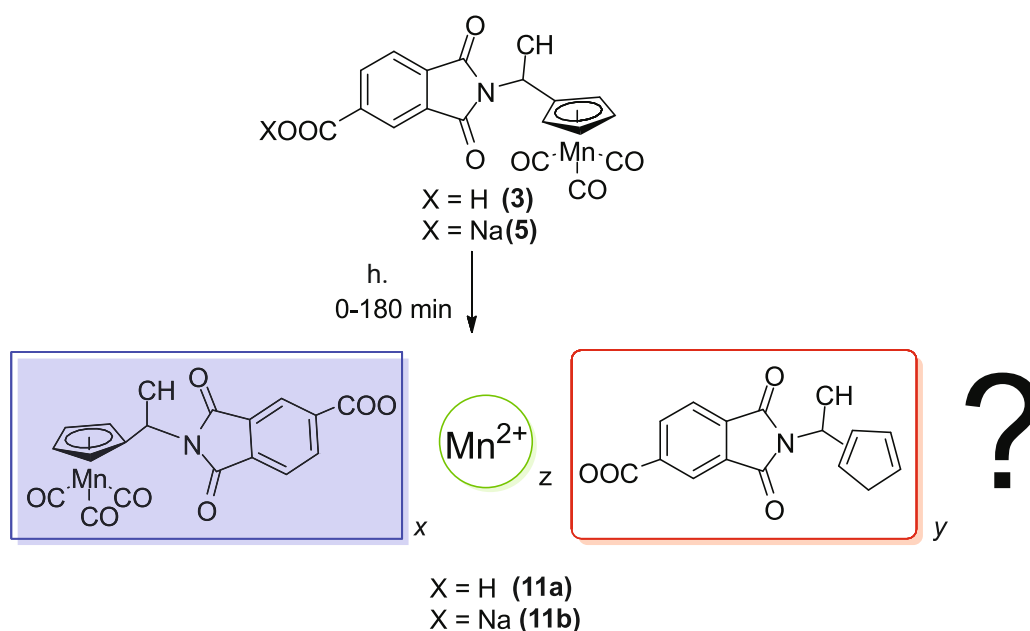
При облучении **3** и **4**, в ходе которого происходит лигандный обмен у Mn с первоначальным элиминированием СО лиганда и последующим образованием дикарбонильных комплексов с различными лигандами, наблюдаются различия в вольтамперограммах. В случае образования хелатов восстановление протекает при меньших значениях потенциалов, чем для исходных комплексов **3** и **4**, а дикарбонильные комплексы **7b**, **8b** (рис. 4) и **7c**, **8c** восстанавливаются с близкими к **3** и **4** (табл. S2, текст S10) значениями потенциалов.

В случае органических аналогов **4** и **6** прямого окисления до 2 В не наблюдалось. Окисление цимантренилалкильного фрагмента в **3** происходит необратимо с переносом одного электрона при потенциале 1.4 В во всех растворителях (табл. S2). Для **5** потенциал окисления изменяется в зависимости от природы растворителя (табл. S2). После облучения во всех случаях наблюдается появление пика окисления дикарбонильных комплексов, протекающего при более низких значениях потенциалов по сравнению с трикарбонильными соединениями. Потенциал окисления оказывается наименьшим для хелатных комплексов **7** и **8**.

Расчет электронных параметров электрохимических систем (табл. S2) показал, что сильное изменение величины  $E_g$  наблюдается не только при переходе от органических соединений к цимантренилалкильным производным, но и при изменении природы растворителя для трикарбонильных комплексов. Фотоиндуцированный лигандный обмен, как было описано ранее



**Рис. 4.** Циклические вольтамперограммы в 0.1 М растворе тетрафторбората тетраэтиламмония в  $\text{CH}_3\text{CN}$ : а – кислоты **4**, **3**, **7b**; б – соли **6**, **5**, **8b**. Скорость сканирования 100 мВ/с.



**Схема 4.** Продукты фотолиза **3** и **5**, протекающего более 20 мин.

[29, 30], оказывает существенное влияние на  $E_g$ , величина которой уменьшается в ряду кислот **3** > **7b** > **7c** > **7**, что позволяет легко настраивать электронные и электрохимические свойства.

#### Фотохимическая деструкция **3** и **5**

При облучении более 20 мин растворов **3** и **5** наблюдается выпадение светло-коричневого осадка (схема 4), что нехарактерно для данных

систем, так как при разложении цимантренилалкильных соединений часто наблюдается образование свободного марганца [32] (текст S11). При этом в растворе не зафиксированы соответствующие свободные диены, которые должны были образоваться при разрыве связи Mn–Cr. Выделенный осадок **11** не растворяется ни в органических, ни в водных растворах. Структуру нерастворимых частиц **11** (схема 4) определяли методами



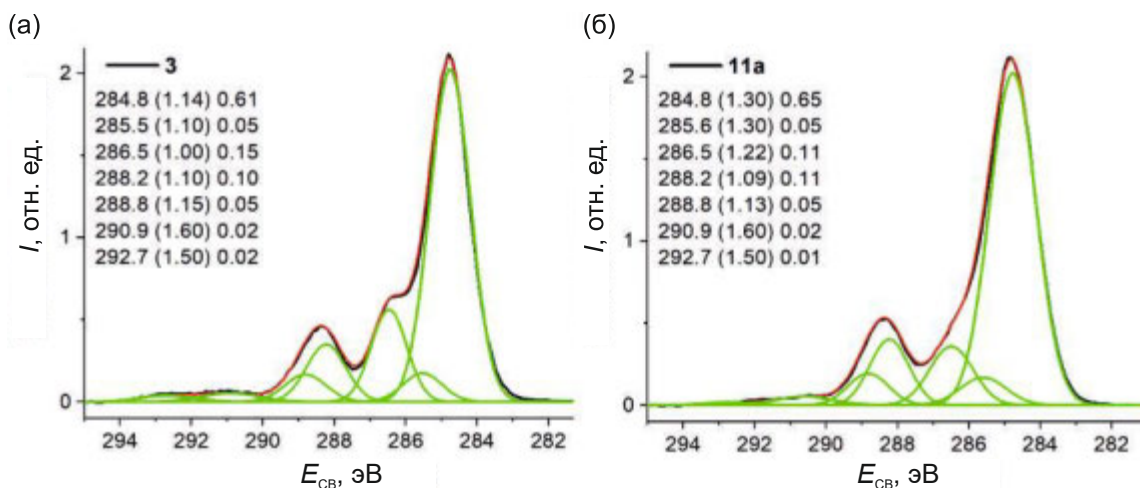


Рис. 5. Фотоэлектронные спектры C1s исследованных образцов.

ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

По данным ИК-спектроскопии, в выделенных частицах присутствуют цимантренилалкильный и имидный остатки (рис. S22, S23). Так, в случае фотоиндуцированной деструкции кислоты **3** присутствуют полосы при 2018 и 1923  $\text{см}^{-1}$ , которые относятся к характеристичным полосам СО лигандов, связанных с Mn; а полосы при 1772 и 1709  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям группы C=O имидного фрагмента; интенсивная полоса в области 1367  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о наличии  $\text{COO}^-$ -группы, связанной с металлом (текст S12).

Структура частиц **11a** также была изучена методом РФЭС в сравнении со структурой соединения **3**. Элементные составы поверхности исследованных образцов, полученные из обзорных спектров и спектров высокого разрешения, приведены в табл. S1 (текст S3).

На рис. 5 представлены фотоэлектронные спектры C1s высокого разрешения исследованных образцов, аппроксимацию которых гауссовыми профилями проводили на основе структурных химических формул и данных по химическим сдвигам [33]. Характеристики спектров и интерпретация фотоэлектронных пиков приведены в табл. S3. Пики сателлитов с энергиями связи 290.9 и 292.7 эВ характеризуют ароматичность соединений и присутствие групп с двойными связями. Уменьшение относительной доли сателлитов в спектре образца **11a** отражает различие в химических структурных формулах.

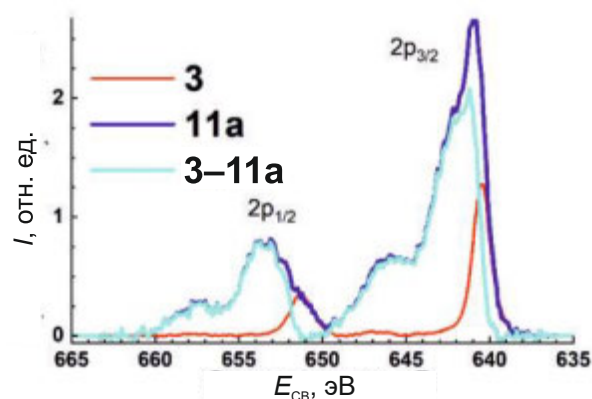


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры Mn2p исследованных образцов.

Наблюдается также заметное уменьшение сигнала с энергией связи 286.5 эВ, отражающего уменьшение доли  $\text{Mn}(\text{CO})_3$  (текст S14).

На рис. 6 представлены фотоэлектронные спектры Mn2p образцов **3** и **11a** и их разностный спектр. Спектр образца **3** характеризуется спин-орбитальным дублетом  $\text{Mn}2p_{1/2}-\text{Mn}2p_{3/2}$  с энергиями связи 651.3 и 640.5 эВ со спин-орбитальным расщеплением 10.8 эВ, характеризующим состояние  $\text{Mn}^+$ . В разностном спектре образцов **11a** и **3** основные пики имеют энергии связи 653.44 и 641.8 эВ, а сателлиты — 657.4 и 644.0 эВ. Сравнение этих величин и формы спектра с литературными данными [34–41] показало, что разностный спектр в наибольшей степени соответствует спектру MnO. Однако относительная доля сателлитов заметно больше, чем в спектрах MnO, что обусловлено отличиями в ближайшем окружении ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .

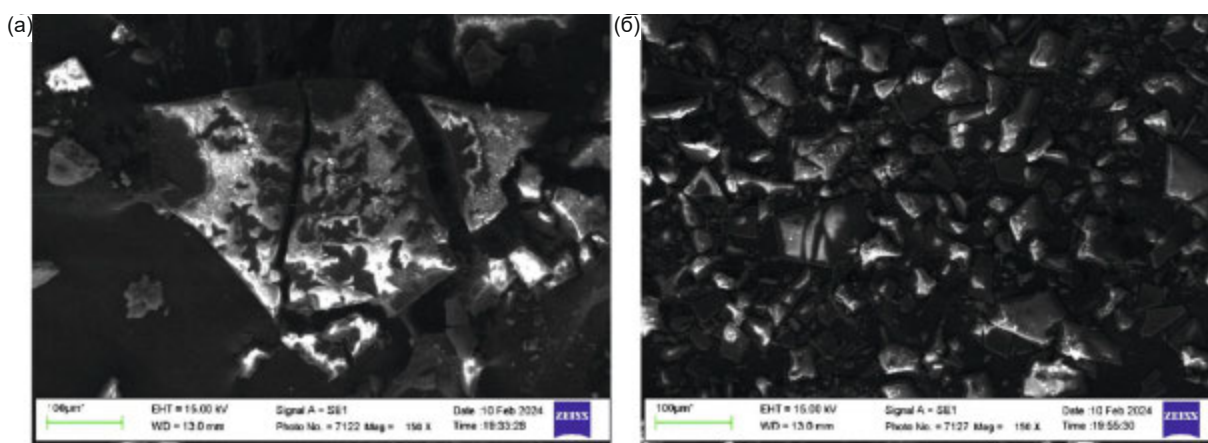


Рис. 7. РЭМ-изображение наночастиц: (а) – **11a**; (б) – **11b**.

Таким образом, из фотоэлектронных спектров следует, что **11a** представляет собой структуру, в которой марганец находится в двух степенях окисления, при этом не наблюдается потери фталимидных фрагментов, однако происходит некоторая потеря ароматичности циклопентадиенильного кольца за счет разрыва связи  $\text{Mn}-\text{Cr}$ . РФЭС подтверждает предложенную нами структуру **11a** (схема 4), где  $\text{Mn}^{2+}$  образует соли с кислотной функцией в положении 4 фталимидного кольца с сохранением непрореагировавшей цимантренилалкильной группы.

Физические характеристики образцов определяли методами динамического светорассеяния (ДСР) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Методом ДСР [42] изучена возможность формирования межмолекулярных стеков или агрегатов в результате образования нековалентных специфических взаимодействий в растворителях, имеющих разную полярность и вязкость. Метод ДСР может быть использован для идентификации сложных межмолекулярных взаимодействий малых молекул, которые могут приводить к образованию агрегатов [43] как в полярных, так и в неполярных растворителях [44].

В неполярной среде (толуол) размер исследуемых частиц **3** и **4** составляет 5 мкм (табл. S4). При этом облучение в случае **4** приводит к увеличению гидродинамического диаметра ( $d$ ) частиц, что, по-видимому, связано с агрегацией молекул за счет дополнительных межмолекулярных водородных связей. В случае как **3**, так и **5** размер частиц уменьшается из-за образования стабильных во времени наночастиц (текст S15). Динамический диаметр выделенных наночастиц в ИПС со-

ставляет 214 (для полученных из **3**) и 247 нм (для полученных из **5**).

Морфология поверхности полученных наночастиц была изучена методом РЭМ (рис. 7). Показано, что наночастицы, полученные из кислоты и соли, имеют разную морфологию: крупные агрегаты и мелкие остроугольные образования соответственно.

Изучение твердотельных образцов кислот **3** и **7**, солей **5** и **8** и наночастиц **11a** и **11b** методом УФ-видимой спектроскопии показало, что при облучении **3** и **5** плечо при 357 нм, связанное с поглощением цимантренилалкильного фрагмента, снижается и появляется полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 724$  нм для **7** и 681 нм для **8**. При дальнейшем облучении или в условиях термической реакции в течение 20 мин полоса, связанная с хелатными комплексами, исчезает и появляется полоса при 340 нм (рис. 8). При записи спектров наночастиц **11** также наблюдается только полоса при 340 нм, что свидетельствует о трансформации хелатов в наночастицы. Оптическая ширина запрещенной зоны для наночастиц **11a** (2.33 эВ) оказывается меньше, чем для **11b** (2.61 эВ), что говорит о зависимости электронных свойств полученных наночастиц **11a** и **11b** от природы исходных соединений.

Сравнительное изучение методом ЦВА электрохимических свойств систем соединений **3** и **5** и продуктов фотолиза **7** и **8**, **7b** и **8b**, **11a** и **11b** в ДМФА показало, что восстановление имидного фрагмента и карбоксилатной группы протекает во всех случаях. Для наночастиц **11a** и **11b** в восстановлении участвуют два электрона, что свидетельствует о депротонировании карбоксилатных

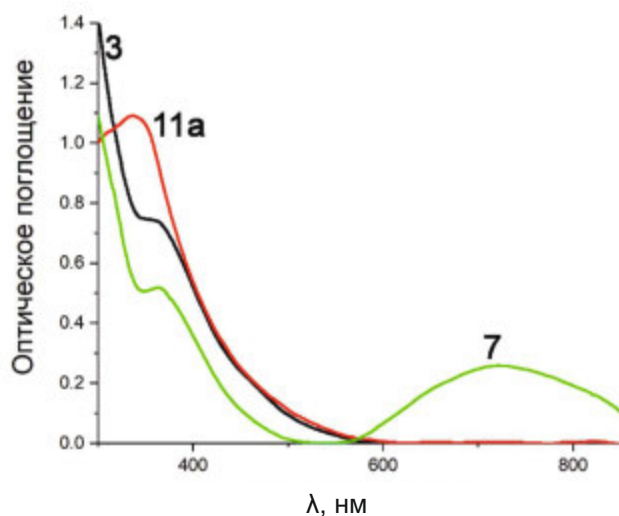


Рис. 8. УФ-видимые спектры твердотельных образцов соединений **3**, **7**, **11**.

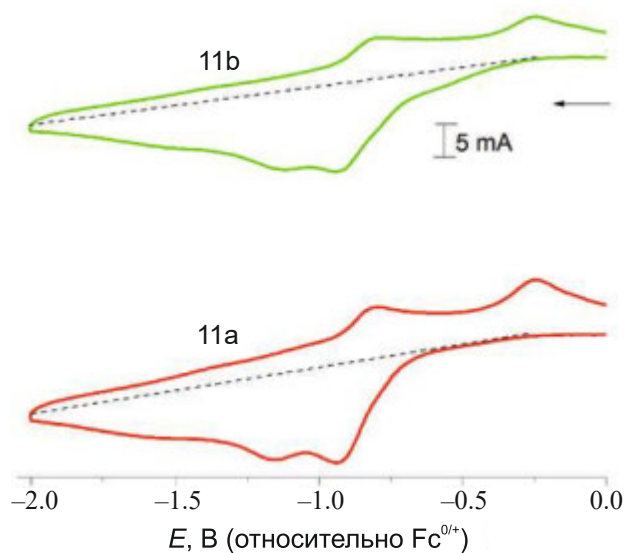


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы в 0.1 М растворе тетрафторбората тетраэтиламмония в  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Скорость сканирования 100 мВ/с.

групп, так как потенциалы наночастиц смещены в область меньших значений по сравнению с комплексами на основе цимантрена (рис. 9, табл. S2). По-видимому, в обоих случаях в процессе облучения происходит образование солей  $\text{Mn}^{2+}$  по карбоксилатной группе, что было подтверждено методом РФЭС. Наличие слабого пика окисления при 0.9 В для наночастиц доказывает присутствие в структуре цимантренилалкильного фрагмента с соотношением  $\text{Mn}^+$ : фталимидный фрагмент = 3.5 и 4.5 для наночастиц **11a**

и **11b** соответственно, что также согласуется с данными РФЭС (рис. S36, текст S16).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены органические и металло-органические фталимидные производные, содержащие в положении 4 бензольного кольца карбоксилатную группу или ее натриевую соль. Фотолиз **3** и **5** приводит к первоначальному образованию полулабильных хелатных комплексов со связью  $\text{Mn}-\text{O}=\text{C}$  имидного фрагмента. Введение внешних донорных лигандов при совместном облучении приводит к образованию дикарбонильных комплексов с этими лигандами. Дальнейшее облучение **3** и **5** приводит к образованию наночастиц, в которых  $\text{Mn}^{2+}$  имеет связь с карбоксилатной группой, а фталимидный фрагмент связан или с цикlopentadiенильным, или с цимантренилалкильным фрагментом. При образовании дикарбонильных комплексов наблюдается резкое изменение электронных, электрохимических и оптических свойств систем. Изучение оптических свойств **3** и **5**, **7** и **8** показало, что замена водорода на натрий приводит к bathochromic сдвигу полос поглощения, а увеличение полярности растворителя оказывает влияние на  $\lambda_{\text{max}}$  хелатных комплексов **7** и **8**. Природа растворителя также оказывает влияние на электрохимические характеристики и донорно-акцепторные свойства изученных соединений. По данным ДСР, выделенные наночастицы стабильны в жидких средах с различной полярностью, их электрохимические свойства отличаются от трикарбонильных и дикарбонильных комплексов за счет присутствия  $\text{Mn}^{2+}$ . Таким образом, различные модификации цимантренилалкильных фталимидов открывают путь к получению материалов, в том числе и наноразмерных, с легко настраиваемыми свойствами.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Спектральные исследования методами ИК- и ЯМР-спектроскопии выполнены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках исследования, поддержанного грантом Российского научного фонда (РНФ № 23-23-00192).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В дополнительных материалах представлены экспериментальные данные и характеристика полученных соединений методами ЯМР (рис. S1–S10), ИК (рис. S10–S23, табл. S1), УФ-видимые спектры (рис. S23–S27, табл. S1), ЦВА (рис. S28–S36, табл. S2), данные РФЭС (рис. S37–S40, табл. S3) и ДСР (табл. S4), а также дополнительная информация (текст S1–S16).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Payne A.J., Hendsbee A.D., McAfee S.M. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 14709. <https://doi.org/10.1039/c6cp01596d>
2. Suven Das // *New J. Chem.* 2021. V. 45. P. 20519. <https://doi.org/10.1039/d1nj03924e>
3. Taku Shoji, Nanami Iida, Akari Yamazaki et al. // *Org. Biomol. Chem.* 2020. V. 18. P. 2274. <https://doi.org/10.1039/d0ob00164c>
4. Weichao Zhang, Jianhua Huang, Jianqiu Xu et al. // *Adv. Energy Mater.* 2020. P. 2001436. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001436>
5. Hendsbee A.D., McAfee S.M., Sun J.-P. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. P. 8904. <https://doi.org/10.1039/c5tc01877c>
6. Guobing Zhang, Jinghua Guo, Jie Zhang et al. // *Polym. Chem.* 2015. V. 6. P. 418. <https://doi.org/10.1039/C4PY00916A>
7. Cavallari M.R., Pastrana L.M., Sosa C.D.F. et al. // *Materials.* 2021. V. 14. P. 3. <https://doi.org/10.3390/ma14010003>
8. Dumur F., Ibrahim-Ouali M., Gimes D. // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. P. 539. <https://doi.org/10.3390/app8040539>
9. Yuanyuan Qin, Guoping Li, Ting Qi et al. // *Mater. Chem. Front.* 2020. V. 4. P. 1554. <https://doi.org/10.1039/d0qm00084a>
10. Venkatramaiah N., Dinesh Kumar G., Chandrasekaran Y. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 3838. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11025>
11. Kushwaha N., Kaushik D. // *J. Appl. Pharm. Sci.* 2016. V. 6. P. 159. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2016.60330>
12. Mosallanejad B. // *Chem. Methodol.* 2019. V. 3. P. 261. <https://doi.org/10.22034/chemm.2018.155768.1109>
13. Chapran M., Lytvyn R., Begel C. et al. // *Dyes Pigm.* 2019. V. 162. P. 872. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.11.022>
14. Fernandez-Garcia M., de la Fuente J.L., Madruga E.L. // *Polym. Bull.* 2000. V. 45. P. 397. <https://doi.org/10.1007/s002890070013>
15. Salas-Lopez K., Garca-Castro M.A., Amador P. et al. // *Thermochim. Acta.* 2021. V. 697. P. 178861. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178861>
16. Seunghae Hwang, Hyun-seung Kim, Ji Heon Ryu et al. // *J. Power Sources.* 2018. V. 395. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.053>
17. Donghan Xu, Cuijuan Zhang, Yihan Zhen et al. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. V. 4. P. 8045. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01362>
18. Jun-ichi Nishida, Hokuto Ohura, Yasuyuki Kita et al. // *J. Org. Chem.* 2016. V. 81. P. 433. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b02191>
19. Blagoeva B., Stoilova A., Dimov D. et al. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2021. V. 20. P. 687. <https://doi.org/10.1007/s43630-021-00056-4>
20. Asiwal E.P., Shelar D.S., Gujja C.S. et al. // *New J. Chem.* 2022. V. 46. P. 12679. <https://doi.org/10.1039/D2NJ02263J>
21. Nanbedeh S., Faghihi K. // *J. Fluoresc.* 2021. V. 31. P. 517. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02680-2>
22. Tavakoli M., Ahmadvand H., Alaei M. et al. // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2021. V. 246. P. 118952. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118952>
23. Abdel-Aziz A.A.-M., Angeli A., El-Azab A.S. et al. // *Bioorg. Chem.* 2019. V. 84. P. 260. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.11.033>
24. Philoppes J.N., Lamie P.F. // *Bioorg. Chem.* 2019. V. 89. P. 102978. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.102978>
25. Ai-Ling Sun, Chao-Chao Wang, Hao Zhou et al. // *Lett. Drug Des. Discovery.* 2022. V. 19. P. 769. <https://doi.org/10.2174/1570180819666220301141149>
26. Rus A., Bolanos-Garcia V.M., Bastida A. et al. // *Catalysts.* 2022 V. 12. P. 503. <https://doi.org/10.3390/catal12050503>
27. Sahin K., Orhan M.D., Avsar T. et al. // *ACS Pharmacol. Transl. Sci.* 2021. V. 4. P. 1111. <https://doi.org/10.1021/acspstsci.0c00210>
28. Rani A., Sharma A., Legac J. et al. // *Bioorg. Med. Chem.* 2021. V. 39. P. 116159. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2021.116159>
29. Келбышева Е.С., Стрелкова Т.В., Езерницкая М.Г. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2023. Т. 68. P. 1265. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600949>
30. Kelbysheva E.S., Ezernitskaya M.G., Aysin R.R. et al. // *Molecules.* 2023. V. 28. P. 7098. <https://doi.org/10.3390/molecules28207098>

31. Łyszczek R., Mazur L., Rzaczyn´ska Z. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2008. V. 11. P. 1091.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.05.031>
32. Гунзбург А.Г. // Успехи химии. 2009. V. 78. P. 211.
33. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. Chichester: Wiley, 1992. C. 280.
34. Stranick M.A. // Surf. Sci. Spectra. 1999. V. 6. P. 31.  
<https://doi.org/10.1116/1.1247888>
35. Stranick M.A. // Surf. Sci. Spectra. 1999. V. 6. P. 39.  
<https://doi.org/10.1116/1.1247889>
36. Militello M.C., Gaarenstroom S.W. // Surf. Sci. Spectra. 2001. V. 8. P. 200.  
<https://doi.org/10.1116/11.20020401>
37. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 2717.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
38. Qin X., Sun H., Zaera F. // J. Vac. Sci. Technol., A. 2012. V. 30. P. 01A112.  
<https://doi.org/10.1116/1.3658373>
39. Ilton E.S., Post J.E., Heaney P.J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 366. P. 475.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.159>
40. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data. Perkin-Elmer, 1995.
41. Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W. et al. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (SRD 20), Version 5.0. 2023.  
<http://srdata.nist.gov/xps/>,  
<https://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>
42. Sedláček M. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 4329.  
<https://doi.org/10.1021/jp0569335>
43. Wishard A., Gibb B.C. // Beilstein J. Org. Chem. 2018. V. 14. P. 2212.  
<https://doi.org/10.3762/bjoc.14.195>
44. Chakrabarty K., Weiss R.A., Sehgal A. et al. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 7390.  
<https://doi.org/10.1021/ma980604b>

## PHOTOLYSIS AND PHOTODEGRADATION OF N-SUBSTITUTED PHTHALIMIDES WITH A CYMANTRENYL MOIETY

E. S. Kelbysheva<sup>a, \*</sup>, T. V. Strelkova<sup>a</sup>, A.V. Babaytsev<sup>b</sup>,  
A.V. Naumkin<sup>a</sup>, L. N. Telegina<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow 119334 Russia*

<sup>b</sup> *Moscow Aviation Institute, National Research University, Moscow 125080 Russia*

*\*e-mail: kellen80@mail.ru*

The photochemical behavior of substituted phthalimides with carboxylate groups associated with the cymantrenyl fragment was studied by infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, UV-visible spectroscopy and cyclic voltammetry (CVA). During the formation of hemilabile dicarbonyl chelate complexes, a sharp change in the electronic, electrochemical and optical properties of compounds is observed. According to the dynamic light scattering (DLS) method, further irradiation of solutions of these complexes leads to the formation of previously undescribed stable nanoparticles in liquid media containing manganese in two degrees of oxidation  $Mn^{2+}/Mn^{1+}$  and a phthalimide fragment associated with a Cp-ring coordinated or uncoordinated with manganese(I).

**Keywords:** phthalimide, cymantrene, complexes, photochemistry, nanoparticle



СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546+549.325.2

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ИЕРАРХИЧЕСКИ  
ОРГАНИЗОВАННОГО MoS<sub>2</sub> И ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК  
НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2024 г. Т. Л. Симоненко<sup>а, \*</sup>, Н. П. Симоненко<sup>а</sup>, А. А. Землянухин<sup>б</sup>,  
Ф. Ю. Горобцов<sup>а</sup>, Е. П. Симоненко<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: egorova.offver@mail.ru

Поступила в редакцию 06.09.2024 г.

После доработки 23.09.2024 г.

Принята к публикации 23.09.2024 г.

Показано влияние условий гидротермального синтеза на кристаллическую структуру и морфологию частиц MoS<sub>2</sub>. Согласно результатам синхронного термического анализа, при концентрации катионов молибдена 0.05 моль/л рост длительности гидротермальной обработки приводит к уменьшению суммарной потери массы ( $\Delta m$ ), а увеличение  $c(\text{Mo})$  — к существенному росту этой величины. Определена зависимость положения максимума экзотермического эффекта, относящегося к окислению MoS<sub>2</sub> с образованием MoO<sub>3</sub>, от условий синтеза. По данным рентгенофазового анализа, при минимальных значениях концентрации Mo и времени термообработки образуется фаза 1T-MoS<sub>2</sub>. Увеличение длительности термообработки приводит к трансформации 1T-фазы в 2H-MoS<sub>2</sub>. При увеличении  $c(\text{Mo})$  2H-фаза переходит в 1T-MoS<sub>2</sub> и далее в 1T/2H-MoS<sub>2</sub>. Трансформация структуры MoS<sub>2</sub> также изучена с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Из результатов растровой электронной микроскопии (РЭМ) следует, что все образцы представляют собой цветкоподобные (flower-like) наноструктуры, состоящие из изогнутых нанолистов. По данным просвечивающей электронной микроскопии, после деляминации частиц дисульфида молибдена формируются отдельные нанолисты протяженностью 50–500 нм. Микроструктура полученной пленки MoS<sub>2</sub> изучена с помощью РЭМ и атомно-силовой микроскопии. Анализ поверхности пленки методом Кельвин-зондовой силовой микроскопии показал, что материал обладает высокой электропроводностью, рассчитано также значение работы выхода электрона с поверхности пленки.

**Ключевые слова:** гидротермальный синтез, дисульфид молибдена, нанолисты, иерархические структуры, пленки, метод вращения подложки, электрод, суперконденсатор

DOI: 10.31857/S0044457X24120035, EDN: IXKTME

ВВЕДЕНИЕ

В ходе стремительного развития микроэлектроники габариты современных устройств становятся все меньше, в то время как их потребность в электроэнергии (в том числе длительной автономной работе) возрастает, что обуславливает повышенный спрос на эффективные системы хранения энергии, способные поддерживать высокую плотность мощности, а также обеспечивать высокие скорости заряда при сохранении компактных размеров [1, 2]. Решением обозначенной проблемы могут стать суперконденсаторы — устройства, занимающие промежуточное положение между традиционными (электроли-

тическими) конденсаторами и литий-ионными аккумуляторами, демонстрирующие повышенные значения плотности энергии по сравнению с первым типом устройств и более высокие величины удельной мощности по сравнению со вторым типом. В качестве дополнительных преимуществ суперконденсаторов стоит отметить высокую кулоновскую эффективность (85–98%), скорость заряда–разряда (от нескольких секунд до нескольких минут), длительный срок эксплуатации (до 500 000 рабочих циклов), а также широкий диапазон рабочих температур с сохранением заявленной величины удельной емкости (от –50 до 50°C) [3]. В последние годы наблю-

дается устойчивая тенденция к миниатюризации указанных устройств хранения энергии с целью создания микросуперконденсаторов [4, 5], что может способствовать дополнительному развитию портативной электроники, в том числе гибкой и носимой [6–8], решив проблему поиска компромисса между массой, размерами и мощностью устройства [9, 10]. Несмотря на значительные успехи в данной области, на сегодняшний день поиск и создание электродных материалов суперконденсаторов являются актуальной задачей электрохимического материаловедения в связи с важностью данного компонента с точки зрения рабочих характеристик всего устройства в целом [11, 12]. Так, эффективные электроды суперконденсаторов должны обладать высокой электропроводностью, высокой удельной площадью поверхности, окислительной стойкостью, термической и химической стабильностью, а также смачиваемостью выбранным типом электролита. Токсичность и стоимость разрабатываемых электродных материалов также должны приниматься во внимание [13, 14].

Интерес исследователей к использованию слоистых материалов в качестве перспективных электродов устройств хранения энергии неуклонно возрастает, отражаясь в ежегодно растущем количестве публикаций на данную тему [15]. В первую очередь это связано с тем, что при деламинации подобных материалов и формировании одно- или малослойных структур на их основе, толщина которых может лежать в субнанометровом диапазоне, проявляются необычные (существенно отличающиеся от свойств исходных объемных материалов) физико-химические свойства. В частности, изменяются их электронные свойства (ширина запрещенной зоны, подвижность и концентрация носителей заряда), значительно возрастает удельная площадь поверхности, обеспечивая наличие большего количества активных центров для взаимодействия с различными катионами, например с литием и натрием, а также протекание окислительно-восстановительных реакций; сокращается путь электропереноса и диффузии ионов, способствуя высокой плотности мощности батарей и суперконденсаторов на основе таких 2D-материалов [15–17].

Среди широкого спектра слоистых материалов необходимо выделить класс дихалькогенидов пе-

реходных металлов (с общей структурной формулой MX<sub>2</sub>, где М — слой переходного металла, расположенный между двумя слоями атомов халькогена X), из которых MoS<sub>2</sub>, MoSeX<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> и WSeX<sub>2</sub> являются наиболее востребованными с точки зрения устройств накопления энергии [18]. Данные соединения имеют три основных структурных поли типа: 1T, 2H и 3R, где буквы T, H и R означают тригональную, гексагональную и ромбоэдрическую кристаллические структуры соответственно, а числа 1, 2 и 3 отвечают количеству MoS<sub>2</sub>-слоев в элементарной кристаллической решетке. В случае 2H- и 3R-политипов металл имеет тригональную призматическую координацию, а сами структуры характеризуются полупроводниковым типом проводимости. В отличие от них 1T-структура не встречается в природе и демонстрирует металлическую проводимость, а атомы металла в ней находятся в тригональной антипризматической координации [18]. Как было отмечено выше, процесс расслаивания дисульфида молибдена дает возможность изменять его зонную структуру (сдвигать границы валентной зоны и зоны проводимости), превращая исходный непрямозонный полупроводник MoS<sub>2</sub> (ширина запрещенной зоны  $E_g$  составляет ~1.29 эВ) в прямозонный ( $E_g \sim 1.8–1.9$  эВ) при переходе к монослоям [15, 19]. Кроме того, монослой дисульфида молибдена характеризуется высокой подвижностью носителей заряда (~700 см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>), значительным поглощением излучения (10<sup>7</sup> м<sup>-1</sup> в видимом диапазоне) [15], а также демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию, что делает указанные материалы перспективными кандидатами на роль функциональных компонентов устройств микро- и оптоэлектроники, в частности, солнечных элементов [20], фотодетекторов [21], светодиодов [22] и фототранзисторов [23].

В настоящее время для получения наиболее практически значимых кристаллических 1T- и 2H-фаз дисульфида молибдена существует ряд подходов как “сверху вниз”, так и “снизу вверх”. К первой группе относятся методы механического расслоения (чаще всего с использованием скотча [24]), химической жидкофазной деламинации [18], а также измельчение с помощью шаровой мельницы [25], ко второй — наиболее востребованные гидро- [26] и сольвотермальный [27] методы, а также газофазные мето-



дики синтеза: химическое осаждение из газовой фазы [28], атомно-слоевое осаждение [29], осаждение металлоорганических соединений из газообразной фазы [30]. В рамках данной работы предлагается комбинировать преимущества гидротермального метода, а также метода химической деламинации при получении анизотропных наноструктур дисульфида молибдена. К преимуществам гидротермального синтеза можно отнести высокую воспроизводимость метода, возможность формировать различные типы наноматериалов, а также задавать требуемую кристаллическую структуру и степень микроструктурной самоорганизации целевого продукта за счет варьирования параметров синтеза [31–33]. Жидкофазная деламинация представляет собой удобный метод, позволяющий за относительно короткое время осуществлять расслоение исходных слоистых материалов при формировании одно- или малослойных наноструктур  $\text{MoS}_2$  с достаточно высокой производительностью [34, 35].

Цель настоящей работы – изучение влияния условий гидротермального синтеза на кристаллическую структуру, морфологию и характер самоорганизации частиц  $\text{MoS}_2$ , а также разработка эффективного подхода к их деламинации для формирования устойчивых дисперсных систем на основе анизотропных наноструктур дисульфида молибдена. Дополнительно была рассмотрена возможность применения полученных дисперсий для нанесения пленок  $\text{MoS}_2$  с применением метода вращения подложки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение нанопорошков дисульфида молибдена проводили в гидротермальных условиях. На первом этапе были приготовлены водные реакционные системы (табл. 1) на основе парамолибдата аммония  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$  и тиомочевины  $((\text{NH}_2)_2\text{CS})$ , каждую из которых объемом 12 мл

загружали в стальной автоклав с тефлоновой вставкой (объем 25 мл) для проведения гидротермального синтеза целевого продукта при температуре  $220^\circ\text{C}$  (скорость нагрева  $2.5$  град/мин), при этом длительность термообработки варьировалась от 2 до 6 ч, а концентрация катионов молибдена – от 0.05 до 0.40 моль/л. После этого образовавшийся осадок отделяли и несколько раз промывали дистиллированной водой путем циклического центрифугирования, а затем сушили в режиме конвекции при температуре  $50^\circ\text{C}$  в течение 3.5 ч.

Термическое поведение нанопорошков дисульфида молибдена, сформировавшихся в процессе синтеза, исследовали с помощью синхронного термического анализа в ходе нагрева в диапазоне температур  $25\text{--}700^\circ\text{C}$  (со скоростью  $10$  град/мин) в потоке сухого воздуха ( $250$  мл/мин) с использованием термоанализатора SDT Q-600.

Кристаллическую структуру полученных образцов изучали с помощью рентгенофазового анализа в диапазоне углов  $2\theta$   $5^\circ\text{--}80^\circ$  на дифрактометре Bruker D8 Advance с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр,  $E = 40 \text{ кВ}$ ,  $I = 40 \text{ мА}$ ) и разрешением  $0.02^\circ$ , время накопления сигнала в точке  $0.3 \text{ с}$ .

Спектры комбинационного рассеяния полученных нанопорошков были записаны с использованием конфокального рамановского микроскопа Confotec NR500. SOL Instruments (длина волны излучения лазера  $532 \text{ нм}$ , микрообъектив  $40 \times \text{NA-0.75}$ ). С целью предотвращения окисления анализируемых образцов  $\text{MoS}_2$  при локальном повышении температуры под воздействием лазерного излучения мощность лазера при съемке образцов не превышала  $1 \text{ мВт}$ .

Для получения устойчивой дисперсной системы был выбран образец 5, характеризующийся оптимальным соотношением микроструктурных свойств и производительности используемой ме-

**Таблица 1.** Условия проведения гидротермального синтеза  $\text{MoS}_2$

Параметр	№ образца					
	1	2	3	4	5	6
$c(\text{Mo})$ , моль/л	0.05	0.05	0.05	0.1	0.2	0.4
$c((\text{NH}_2)_2\text{CS})$ , моль/л	0.5	0.5	0.5	1	2	4
Длительность, ч	2	4	6	6	6	6

тодики синтеза. С этой целью была проведена жидкофазная деламинация указанного материала. В качестве дисперсионной среды использовали смесь дистиллированной воды и диметилсульфоксида ( $\varphi = 10\%$ ), где диспергировали необходимую массу образца для достижения концентрации частиц твердой фазы  $\sim 5$  мас. %. Процесс деламинации проводили в течение 40 мин путем ультразвуковой (УЗ) обработки с помощью УЗ-установки ИЛ100-6/1 (рабочая мощность 315 Вт), оснащенной погружным титановым волноводом диаметром 25 мм. После этого с помощью циклического центрифугирования отделяли твердую фазу, промывали материал этиловым спиртом, а затем диспергировали его в среде н-пропанола. Полученную дисперсную систему использовали для нанесения соответствующей пленки на поверхность стеклянной подложки с помощью метода вращения подложки.

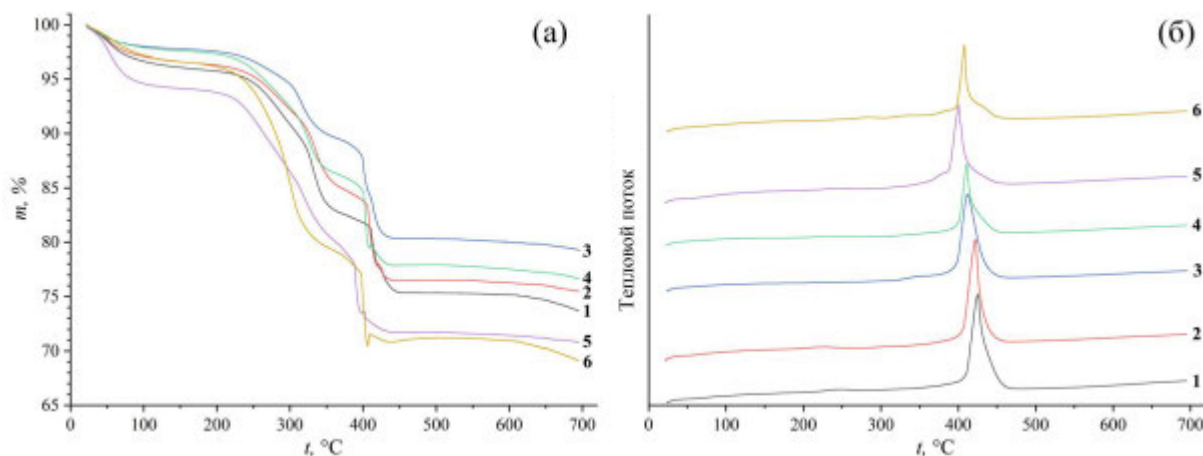
Микроструктурные особенности полученных материалов были изучены с помощью растровой (двулучевой растровый электронно-ионный микроскоп FIB-SEM Tescan Amber, ускоряющее напряжение 2 кВ) и просвечивающей электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп Jeol Jem-1011 с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W; ускоряющее напряжение 80 кВ).

Морфологию поверхности пленки дисульфида молибдена, нанесенной на предметное стекло методом вращения подложки, изучали методом атомно-силовой микроскопии с помощью микроскопа Solver PRO-M (NT-MDT, Зеленоград,

Россия) в полуконтактном режиме. С применением двухпроходной Кельвин-зондовой силовой микроскопии были построены карты распределения поверхностного потенциала по поверхности сульфидной пленки, а также рассчитано значение работы выхода электрона с поверхности материала. Все измерения проводили на воздухе с использованием зонда серии ETALON с проводящим покрытием на основе W<sub>2</sub>C (ScanSens, Bremen, Germany) с радиусом скругления острия  $< 35$  нм, резонансная частота составляла 210 кГц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

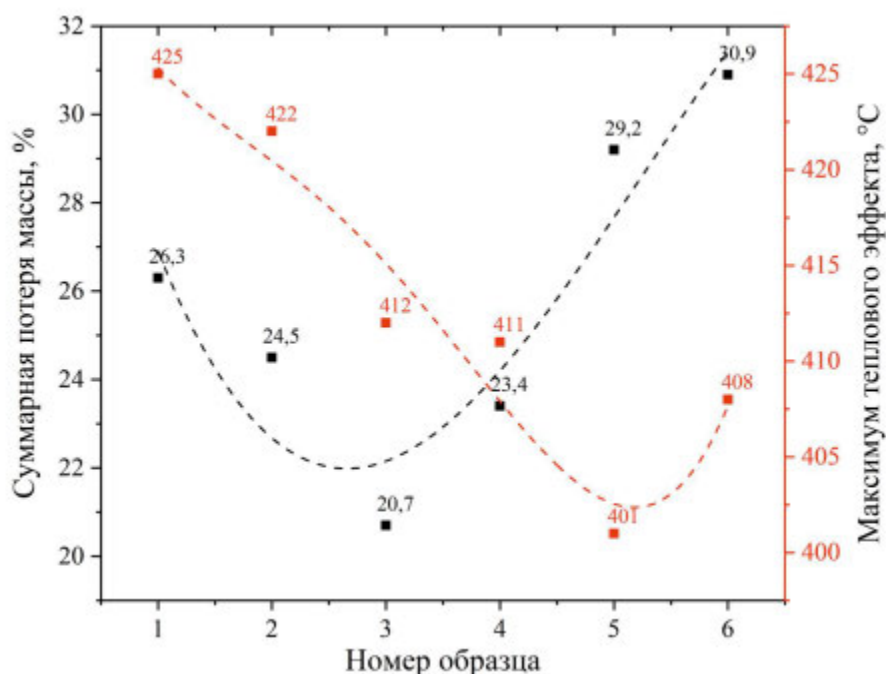
Полученные порошки MoS<sub>2</sub> на первом этапе были изучены с помощью синхронного термического анализа. Из кривых ТГА (рис. 1а) видно, что при нагревании порошков в диапазоне температур 25–700 °С в токе воздуха все они характеризуются однотипным поведением: имеется пять ступеней потери массы в температурных интервалах 25–200, 200–300, 300–400, 400–450 и 450–700 °С, положение которых несколько смещается в зависимости от условий синтеза материалов. Первая ступень потери массы связана с удалением остаточного растворителя и сорбированных атмосферных газов с поверхности порошков. Наименьшая величина  $\Delta m$  в данном температурном интервале относится к образцу 3 (2.2%), полученному при максимальной длительности гидротермальной обработки (6 ч) и минимальной концентрации катионов молибдена (0.05 моль/л). Образец 5 характеризуется наибольшей потерей массы в области 25–200 °С (6.2%). Вторая (3–8%) и



**Рис. 1.** Результаты синхронного термического анализа полученных порошков MoS<sub>2</sub> ((а) – ТГА, (б) – ДСК); нумерацию образцов см. в табл. 1.

третья (6–9%) ступени потери массы, вероятно, связаны с удалением функциональных групп, более прочно связанных с поверхностью сульфидных частиц. В интервале 400–450°C для всех образцов наблюдается резкое уменьшение массы (на 6–8%), сопровождаемое интенсивным выделением энергии (рис. 1б), что связано с окислением дисульфида молибдена и образованием  $\text{MoO}_3$ . Такое термическое поведение исследуемых порошков хорошо согласуется с литературой [36] и косвенно подтверждает образование  $\text{MoS}_2$  в выбранных условиях гидротермального синтеза. Для образца 6, полученного с использованием наиболее концентрированного раствора реагентов, при дальнейшем нагревании вплоть до 510°C наблюдается прирост массы на 0.4%, свидетельствующий о продолжении процесса окисления катионов молибдена, что проявляется и в появлении плеча на соответствующем тепловом эффекте. По-видимому, при нагревании данного порошка в области 400–450°C формируется композит  $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ , а процесс окисления материала завершается при более высоких температурах. Подобное поведение дисульфида молибдена наблюдалось и авторами работы [37], хотя прирост массы на кривой ТГА в их случае начинался при 300°C, а завершался при более вы-

сокой температуре (~550°C), что может объясняться более низкой температурой (200°C) или более длительным процессом гидротермального синтеза (21 ч), а также отличающимся составом реакционной системы (использование в качестве источника молибдена  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и добавление лимонной кислоты). Сравнительный анализ полученных результатов ТГА/ДСК позволил установить зависимость суммарной потери массы и положения максимума экзотермического эффекта, связанного с окислением  $\text{MoS}_2$ , от условий синтеза (рис. 2). Как видно из рисунка, при концентрации катионов молибдена 0.05 моль/л рост длительности гидротермальной обработки реакционной системы с 2 до 6 ч приводит к уменьшению суммарной потери массы с 26.3 до 20.7%, что может свидетельствовать о снижении количества поверхностных функциональных групп, сорбированных на поверхности материала атмосферных газов и остаточного растворителя. Подобные изменения также могут быть следствием формирования материалов с более развитой поверхностью при уменьшении длительности гидротермальной обработки. Увеличение же концентрации катионов молибдена в составе реакционной системы в 8 раз (с 0.05 до 0.40 моль/л) при сохранении условий гидротер-



**Рис. 2.** Величина суммарной потери массы и положение максимума экзотермического эффекта, связанного с окислением  $\text{MoS}_2$ , для образцов, полученных при разных условиях синтеза; нумерацию образцов см. в табл. 1.

мальной обработки (220°C, 6 ч), напротив, приводит к существенному росту значения суммарной потери массы с 20.7 до 30.9%. Таким образом, рост длительности гидротермальной обработки и концентрации парамолибдата аммония, вероятно, имеет противоположное влияние на концентрацию поверхностных функциональных групп, а также на микроструктуру и сорбционную активность формируемого дисульфида молибдена. В результате минимальное значение суммарной потери массы имеет место при нагревании образца 3. При рассмотрении положения максимума экзоэффекта, относящегося к окислению MoS<sub>2</sub> с образованием MoO<sub>3</sub>, также можно наблюдать нелинейную зависимость с минимумом для образца 5, характеризующегося максимальной потерей массы на первой ступени (в области температур 25–200°C). Так, с ростом длительности гидротермальной обработки реакционной системы с 2 до 6 ч и повышением концентрации катионов молибдена с 0.05 до 0.20 моль/л максимум соответствующего теплового эффекта смещается в область более низких температур (с 425 до 401°C). Повышение концентрации молибдена до 0.40 моль/л (образец 6), как видно из рисунка, приводит к смещению максимума экзоэффекта в область более высоких температур (до 408°C). Таким образом, при варьировании указанных условий синтеза можно в достаточно широком диапазоне варьировать термическую устойчивость формируемого дисульфида молибдена.

Кристаллическая структура полученных порошков была изучена методом рентгенофазового анализа, в результате обнаружена ее наглядная зависимость от условий гидротермального синтеза (рис. 3). Как видно из рентгенограмм, на фазовый состав продукта влияют как условия гидротермальной обработки реакционной системы (длительность процесса), так и концентрация парамолибдата аммония. В частности, для образца 1, полученного при минимальной концентрации катионов молибдена (0.05 моль/л) и наименьшей длительности термообработки (2 ч), наблюдается набор рефлексов, расположенных по оси 2θ при 9.6°, 18.3°, 33.2° и 57.7°, которые соответствуют кристаллографическим плоскостям (002), (004), (100) и (110) фазы 1T-MoS<sub>2</sub>. Малоинтенсивный рефлекс около 29.0°, вероятно, также относится к указанной фазе [38]. Увеличение длительности гидротермальной обработ-

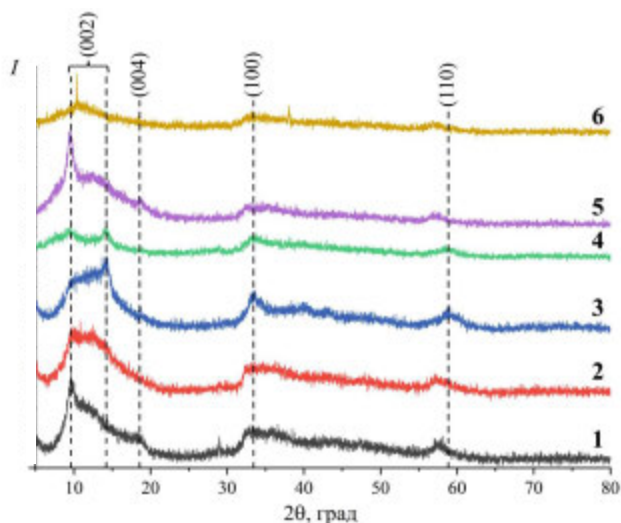


Рис. 3. Рентгенограммы полученных порошков MoS<sub>2</sub>; нумерацию образцов см. в табл. 1.

ки до 4 ч (образец 2) и 6 ч (образец 3) приводит к постепенной трансформации 1T-фазы с образованием гексагональной фазы 2H-MoS<sub>2</sub> (JCPDS №37-1492), что сопровождается смещением рефлексов (002), (100) и (110) в область больших углов (до 14.2°, 33.4° и 59.0° соответственно), а также исчезновением рефлекса (004) [39]. Как можно видеть, повышение концентрации парамолибдата аммония в составе реакционной системы оказывает противоположное влияние — при увеличении концентрации катионов молибдена с 0.05 (образец 3) до 0.20 моль/л (образец 5) имеет место переход от 2H-фазы к 1T-MoS<sub>2</sub>, что проявляется как в смещении рефлексов (002), (100) и (110) в область меньших углов, так и в появлении отражения (004). Дальнейшее повышение концентрации катионов молибдена до 0.40 моль/л (образец 6), вероятно, приводит к образованию гибридной фазы 1T/2H-MoS<sub>2</sub>, так как наблюдается смещение широкого рефлекса (002) до 10.4° и значительное снижение его интенсивности, а сигналы (100) и (110) находятся около 33.2° и 56.9° [40]. На рентгенограмме данного образца также присутствуют узкие рефлексы при 10.4° (совпадает с максимумом широкого сигнала) и 38.0°, которые могут относиться к фракции крупнокристаллического или объемного (bulk) MoS<sub>2</sub>. Таким образом, полученная зависимость кристаллической структуры порошков дисульфида молибдена от условий синтеза достаточно хорошо согласуется с результатами синхронного термического анализа. Так, при увели-

чении длительности гидротермальной обработки с 2 до 6 ч при концентрации катионов молибдена в реакционной системе 0.05 моль/л имеет место переход от 1Т- к 2Н-MoS<sub>2</sub> с уменьшением суммарной потери массы при нагревании образцов до 700°C. Переход 2Н-фазы в 1Т-MoS<sub>2</sub> с ростом концентрации катионов молибдена от 0.05 до 0.20 моль/л (при длительности гидротермальной обработки ~6 ч), напротив, сопровождается ростом величины суммарной  $\Delta m$ . В случае образца 6, для которого характерна структура гибридной фазы 1Т/2Н-MoS<sub>2</sub>, суммарная потеря массы является максимальной по сравнению с остальными образцами. С учетом этого можно предположить, что более высокое значение суммарной потери массы для 1Т- и 1Т/2Н-MoS<sub>2</sub> при их нагревании может свидетельствовать об их более высокой способности к интеркаляции ионов из реакционной системы и сорбции атмосферных газов.

Трансформация кристаллической структуры дисульфида молибдена при варьировании условий гидротермального синтеза также контролировалась с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 4). Так, спектр образца 3, полученного при наименьшей концентрации (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> и длительности гидротермальной обработки 6 ч, содержит две мо-

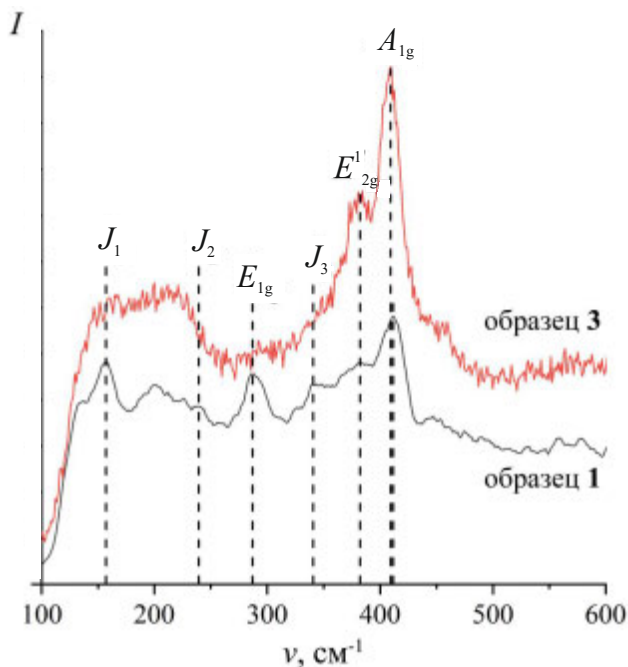


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния образцов 1 и 3.

ды:  $E'_{2g}$  (плоскостные колебания, in-plane) и  $A_{1g}$  (внеплоскостные колебания, out-of plane), расположенные при 382 и 409 см<sup>-1</sup> соответственно. Данный набор сигналов соответствует фазе 2Н-MoS<sub>2</sub> [38], что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Как было показано авторами [41], по разности между расположением максимумов указанных полос можно оценить количество слоев, из которых состоят образовавшиеся наноструктуры MoS<sub>2</sub>. В указанной работе отмечается, что для монослоев дисульфида молибдена данная величина должна иметь значение  $\leq 20$  см<sup>-1</sup>. В нашем случае для образца 3 разница между максимумами указанных мод составляет 27 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о формировании структур, состоящих из 3–4 слоев дисульфида молибдена [42, 43]. При рассмотрении спектра образца 1 можно видеть сигналы около 156, 239 и 341 см<sup>-1</sup>, относящиеся к модам  $J_1$ ,  $J_2$  и  $J_3$  соответственно. Данные полосы являются характеристичными для фазы 1Т-MoS<sub>2</sub>, что также согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Присутствующая в спектре при 287 см<sup>-1</sup> мода  $E_{1g}$  также относится к 1Т-фазе дисульфида молибдена и свидетельствует об октаэдрической координации атомов молибдена [39]. Следует отметить, что в спектре образца 1, как и в спектре образца 3, присутствуют моды  $E'_{2g}$  и  $A_{1g}$ , характеристичные для 2Н-MoS<sub>2</sub>. Таким образом, можно предположить, что в составе указанного образца помимо 1Т-фазы присутствует фаза 2Н-MoS<sub>2</sub>, которая не была зафиксирована методом рентгенофазового анализа.

Микроструктура полученных сульфидных порошков была изучена с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 5, 6). Как видно из рисунков, все образцы представляют собой иерархически организованные цветкоподобные (flower-like) наноструктуры размером 0.5–5.0 мкм, состоящие из изогнутых нанолистов, что характерно для дисульфида молибдена, формируемого гидротермальным методом при взаимодействии парамолибдата аммония и тиомочевины [44]. При изучении влияния на микроструктуру материалов длительности гидротермального синтеза (рис. 5) установлено, что в течение 2 ч (рис. 5а) при концентрации катионов молибдена 0.05 моль/л формируются относительно плотные агломераты, состоящие из нанолистов протяженностью 100–200 нм, образующих меж-



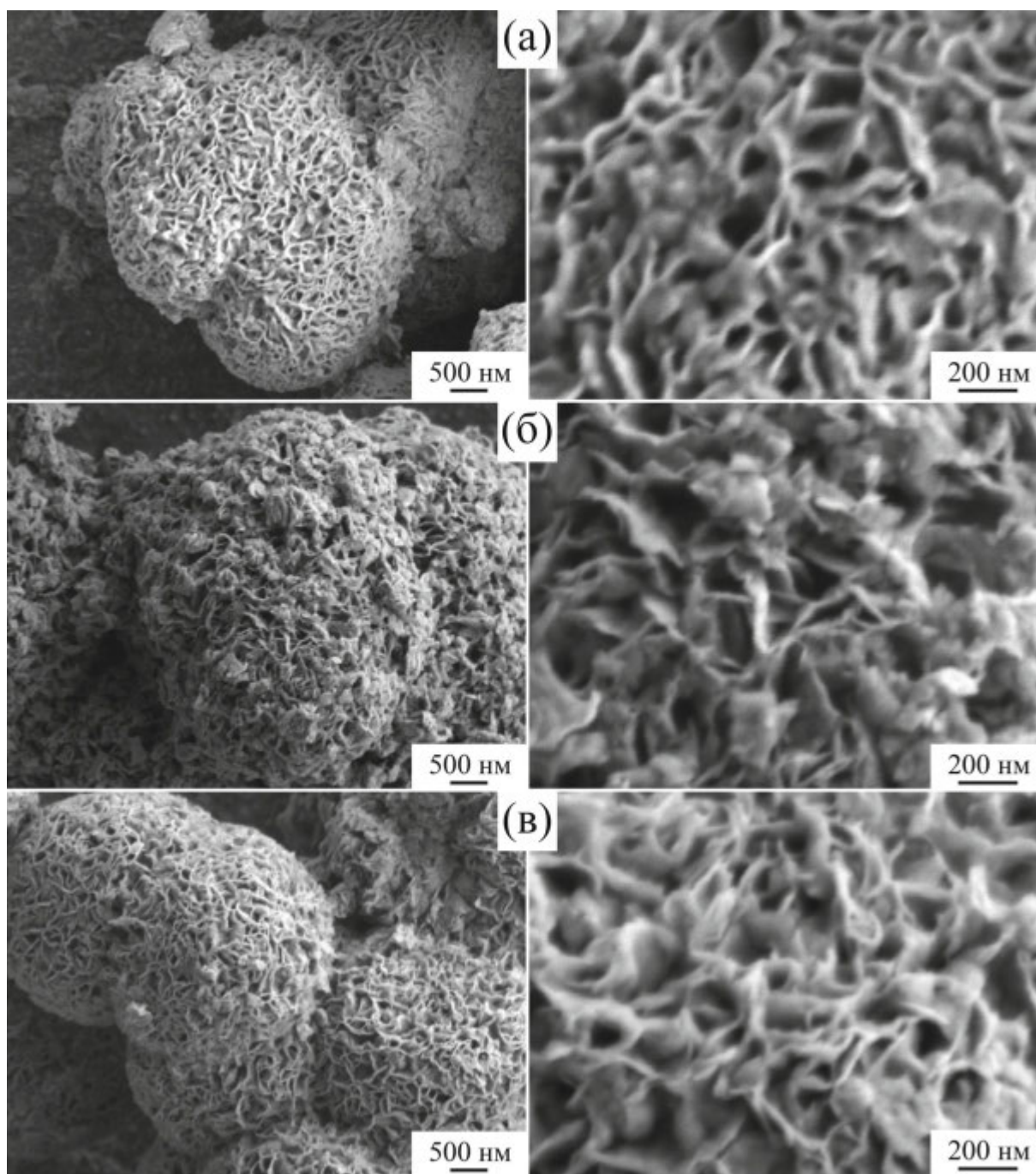


Рис. 5. Микроструктура образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) по данным РЭМ.

ду собой поры длиной 50–200 нм и шириной от 20 до 150 нм. В составе агломератов также наблюдаются нуль-мерные частицы диаметром ~50 нм. При увеличении длительности термообработки до 4 ч концентрация нуль-мерных частиц увеличивается (рис. 5б), что может быть связано с образованием смеси 1Т- и 2Н-MoS<sub>2</sub>. Дальнейший рост длительности процесса синтеза (до 6 ч) приводит к формированию более однородных агломератов, состоящих из более тонких нанолитов,

характеризующихся более широким их распределением по протяженности (50–300 нм). Содержание нуль-мерных частиц для данного образца является минимальным по сравнению с остальными порошками, полученными при  $c(\text{Mo}) = 0.05$  моль/л (рис. 5в). Рост концентрации катионов молибдена до 0.10 моль/л при сохранении условий гидротермальной обработки приводит к формированию материала с наиболее однородной микроструктурой (рис. 6а) — практи-

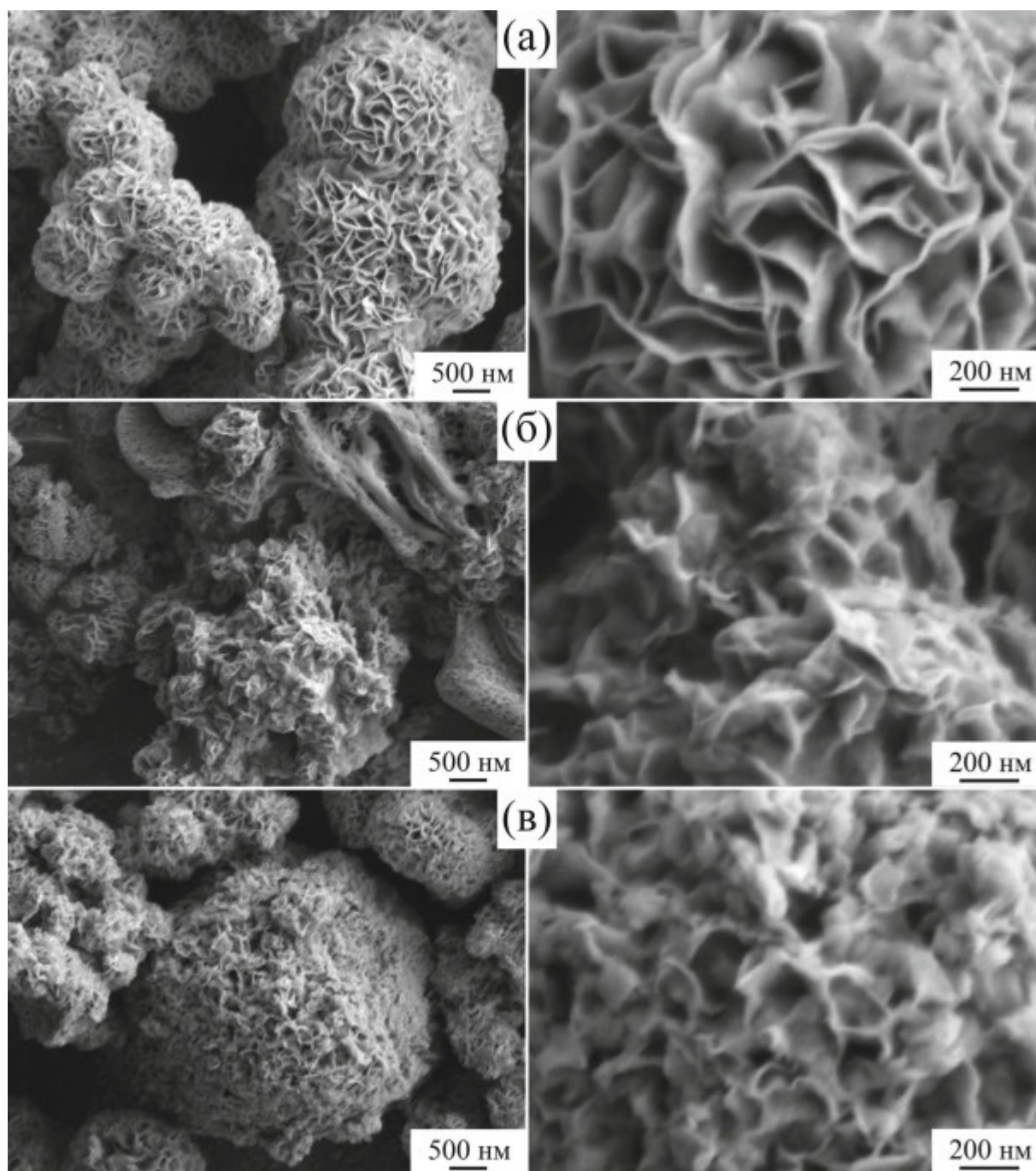


Рис. 6. Микроструктура образцов 4 (а), 5 (б) и 6 (в) по данным РЭМ.

чески отсутствуют нуль-мерные частицы, а средняя протяженность наноллистов растет до 300 нм (максимальная — до 1 мкм). При этом с увеличением концентрации катионов молибдена до 0.20 (рис. 6б) и 0.40 моль/л (рис. 6в) происходит последовательный рост плотности агломератов и уменьшение протяженности сульфидных наноллистов до 200 и 150 нм соответственно. Тем не менее при концентрации молибдена в составе реакционной системы в диапазоне 0.10–0.40 моль/л

формируются порошки, практически не содержащие примесь нуль-мерных частиц, которые наблюдались в составе всех образцов, полученных при  $c(\text{Mo}) = 0.05$  моль/л. Кроме того, увеличение концентрации реагентов позволяет существенно повысить производительность процесса синтеза.

Дисперсная система, полученная с применением образца 5, характеризующегося оптимальным соотношением микроструктурных свойств

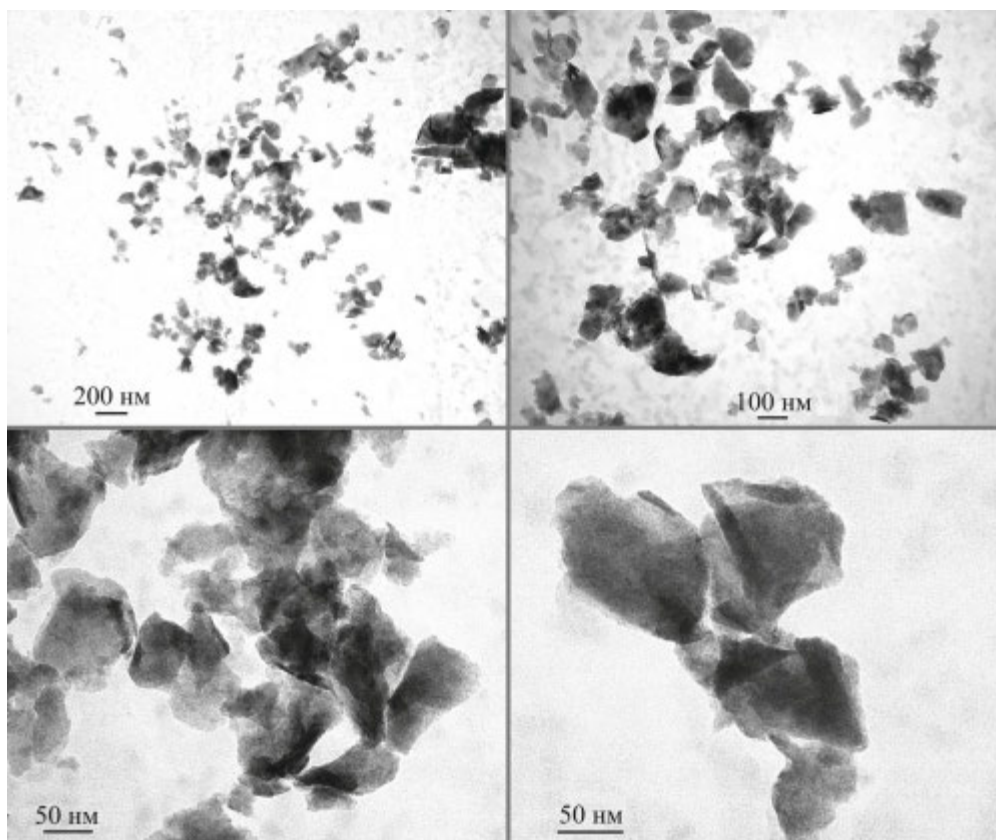


Рис. 7. Микроструктура частиц  $\text{MoS}_2$  (образец 5) после деляминации по данным ПЭМ.

и производительности методики синтеза, была использована для более подробного изучения микроструктурных особенностей частиц твердой фазы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 7). Как видно из микрофотографий, после проведения процедуры деляминации многослойных частиц дисульфида молибдена в составе устойчивой фракции присутствуют отдельные наноллисты, протяженность которых варьирует от 50 до 500 нм. При рассмотрении отдельных наноллистов  $\text{MoS}_2$  можно также заметить, что зачастую они сворачиваются по краям, повторяя микроструктуру исходных наноллистов, из которых состояли цветкоподобные агломераты. Таким образом, результаты микроскопии позволили подтвердить эффективность процесса деляминации частиц дисульфида молибдена и сохранение характера микроструктуры для отдельных монослоев.

Поверхность пленки  $\text{MoS}_2$ , нанесенной на поверхность стеклянной подложки с применением полученной дисперсной системы, также была изучена с помощью растровой электронной микроскопии. Как видно из рис. 8, в составе материа-

ла присутствует некоторое количество агломератов размером до 2 мкм, но основная часть пленки состоит из отдельных наноллистов дисульфида молибдена протяженностью в среднем  $\sim 150$  нм, что сопоставимо с микроструктурными характеристиками исходных наноллистов, организованных в относительно плотные сферические агломераты. По результатам анализа полученного материала, нанесенная пленка перекрывает  $\sim 90\%$  поверхности подложки (наблюдаются открытые участки подложки диаметром до 1 мкм), что обеспечивает контакт между частицами  $\text{MoS}_2$  по всей площади. Можно заметить области, где сульфидные частицы нанесены в 1 слой, но на основной площади пленка имеет многослойную структуру — в среднем можно наблюдать  $\sim 5$  слоев из наноллистов дисульфида молибдена. Для формирования более сплошной и равномерной по толщине пленки, по-видимому, целесообразно снижение концентрации твердой фазы в составе используемой дисперсной системы, а также нанесение нескольких слоев материала, что будет способствовать расположению наноллистов  $\text{MoS}_2$  плоскопараллельно поверхности подложки.



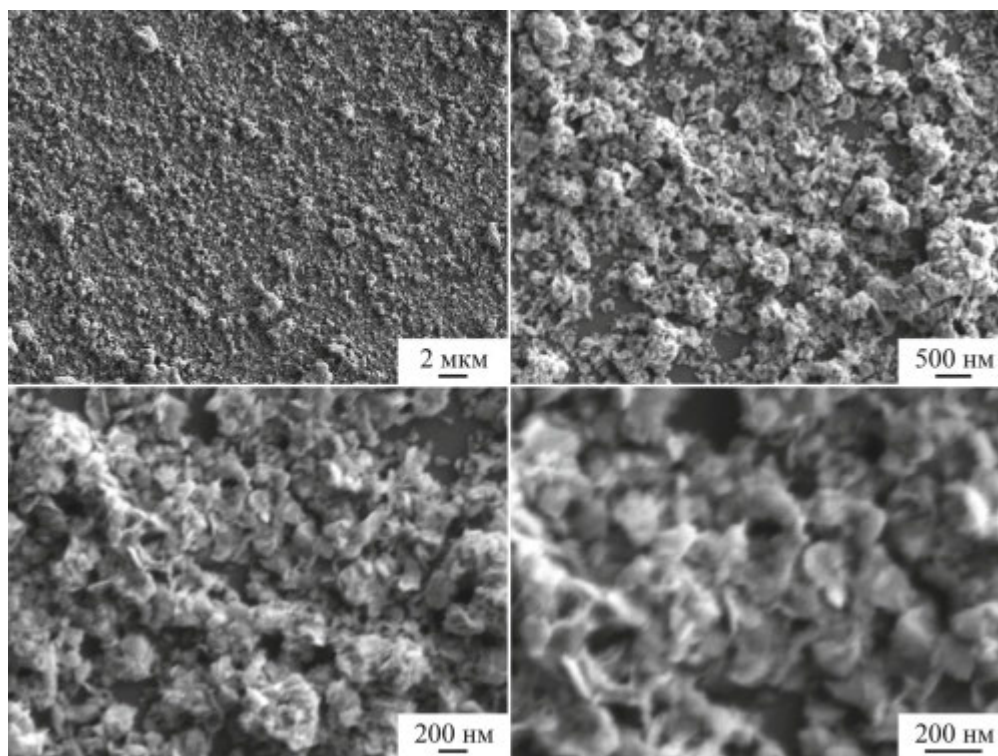


Рис. 8. Микроструктура нанесенной на поверхность стеклянной подложки пленки  $\text{MoS}_2$  по данным РЭМ.

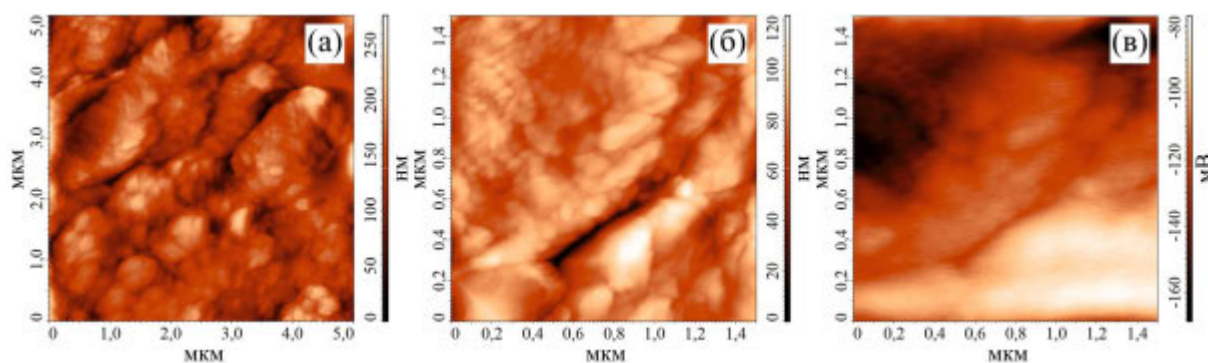


Рис. 9. Микроструктура нанесенной на поверхность стеклянной подложки пленки  $\text{MoS}_2$  ((а), (б) — по данным АСМ) и соответствующая карта распределения поверхностного потенциала ((в) — КЗСМ).

Результаты АСМ поверхности нанесенной пленки  $\text{MoS}_2$  согласуются с данными растровой электронной микроскопии: материал сформирован из нанолистов протяженностью  $\sim 200$  нм, часть из которых расположена вертикально или под углом к плоскости подложки, отображаясь на микрофотографиях как частицы вытянутой формы (рис. 9а, 9б). Данные о перепаде высот на изученных участках также указывают на вертикальное положение многих нанолистов, так как максимальный перепад высот составляет  $\sim 250$  нм на участке площадью  $25 \text{ мкм}^2$  и близок к величине протяженности нанолистов. Анализ

поверхности пленки методом КЗСМ позволил установить, что полученный материал обладает относительно высокой электропроводностью: поверхностный потенциал распределен достаточно равномерно по площади исследованного участка, а разброс в значениях потенциала составляет всего  $\sim 80$  мВ при максимальном перепаде высот 120 нм (рис. 9в). Кроме того, на поверхности материала отсутствует статический заряд, так как при его наличии наблюдались бы значительно большие значения потенциала, а также разброс в его величинах. Поскольку стеклянная подложка является диэлектриком

и статические заряды не могут стекать с нее при проведении КЗСМ, очевидно, что заряд стекает непосредственно с самой пленки MoS<sub>2</sub>. Стекание заряда с пленки происходило через подведенный к исследуемому материалу металлический зажим, причем соответствующая зона контакта находилась на значительном (~5 мм) удалении от места сканирования в режиме КЗСМ. Следовательно, пленка также обладает достаточно хорошим контактом между сульфидными частицами. С использованием данных КЗСМ было рассчитано значение работы выхода электрона с поверхности пленки MoS<sub>2</sub>, которое составило 5.08 эВ, что согласуется с данными [45, 46], где указанный параметр варьирует в диапазоне 4.53–5.5 эВ. В работе [45] показано, что величина работы выхода во многом определяется содержанием в материале вакансий по сере. Так, работа выхода электрона для MoS<sub>2</sub> увеличивается с ростом концентрации данных дефектов. Таким образом, можно предположить, что в нашем случае дисульфид молибдена обладает заметным количеством вакансий по сере.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования показано влияние условий гидротермального синтеза на кристаллическую структуру, морфологию и характер самоорганизации частиц MoS<sub>2</sub>. В частности, установлена зависимость указанных характеристик от концентрации парамолибдата аммония и длительности термообработки. Результаты ТГА/ДСК показали, что при концентрации катионов молибдена 0.05 моль/л рост длительности гидротермальной обработки реакционной системы с 2 до 6 ч приводит к уменьшению суммарной потери массы с 26.3 до 20.7%, что может свидетельствовать о снижении количества поверхностных функциональных групп, сорбированных на поверхности материала атмосферных газов и остаточного растворителя. Увеличение концентрации катионов молибдена в составе реакционной системы в 8 раз (с 0.05 до 0.40 моль/л) при сохранении условий гидротермальной обработки (220°C, 6 ч), напротив, приводит к существенному росту суммарной потери массы (с 20.7 до 30.9%). С ростом длительности гидротермальной обработки реакционной системы с 2 до 6 ч и повышением концентрации катионов молибдена от 0.05 до 0.20 моль/л максимум экзoeffекта, относящегося к

окислению MoS<sub>2</sub> с образованием MoO<sub>3</sub>, смещается в область более низких температур (с 425 до 401°C), а дальнейшее повышение концентрации молибдена до 0.40 моль/л приводит к смещению максимума экзoeffекта в область более высоких температур (до 408°C). По данным РФА, при минимальной концентрации катионов молибдена и наименьшей длительности термообработки наблюдается образование фазы 1T-MoS<sub>2</sub>. Увеличение длительности гидротермальной обработки до 4 и 6 ч приводит к постепенной трансформации 1T-фазы с образованием гексагональной 2H-MoS<sub>2</sub>. Повышение концентрации парамолибдата аммония в составе реакционной системы оказывает противоположное влияние — при увеличении концентрации катионов молибдена с 0.05 до 0.20 моль/л имеет место переход от 2H-фазы к 1T-MoS<sub>2</sub>, а рост данного параметра до 0.40 моль/л, вероятно, приводит к образованию гибридной фазы 1T/2H-MoS<sub>2</sub>. Трансформация кристаллической структуры дисульфида молибдена при варьировании условий гидротермального синтеза также была подтверждена с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Из результатов РЭМ следует, что все образцы представляют собой иерархически организованные цветкоподобные (flower-like) наноструктуры размером 0.5–5.0 мкм, состоящие из изогнутых наноллистов. Установлено, что рост концентрации катионов молибдена до 0.10 моль/л приводит к формированию материала с наиболее однородной микроструктурой — практически отсутствующим нуль-мерными частицами, а средняя протяженность наноллистов растет до 300 нм (максимальная — до 1 мкм). При увеличении концентрации катионов молибдена до 0.20 и 0.40 моль/л происходит последовательный рост плотности агломератов и уменьшение протяженности сульфидных наноллистов до 200 и 150 нм соответственно. По данным ПЭМ, после проведения процедуры деламинации многослойных частиц дисульфида молибдена в составе устойчивой фракции присутствуют отдельные наноллисты, протяженность которых варьирует от 50 до 500 нм. Результаты РЭМ для полученной пленки MoS<sub>2</sub> показали, что основная часть материала состоит из отдельных сульфидных наноллистов протяженностью в среднем ~150 нм. Данные АСМ для исследуемой пленки указывают на вертикальное положение многих наноллистов, так как

максимальный перепад высот составляет ~250 нм на участке площадью 25 мкм<sup>2</sup> и близок к величине протяженности нанолентов. Анализ поверхности пленки методом КЗСМ позволил установить, что полученный материал обладает относительно высокой электропроводностью. С использованием полученных данных было рассчитано значение работы выхода электрона с поверхности пленки MoS<sub>2</sub>, составившее 5.08 эВ, что согласуется с литературными данными, согласно которым указанный параметр варьирует в диапазоне 4.53–5.5 эВ.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

А.А. Землянукhin выражает благодарность Фонду содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере за финансовую поддержку.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muhammad Saqib Q., Mannan A., Noman M. et al.* // Chem. Eng. J. 2024. V. 490. P. 151857. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151857>
2. *Bu F., Zhou W., Xu Y. et al.* // npj Flex. Electron. 2020. V. 4. № 1. P. 31. <https://doi.org/10.1038/s41528-020-00093-6>
3. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 18. P. 6133. <https://doi.org/10.3390/ma16186133>
4. *Sun X., Chen K., Liang F. et al.* // Front. Chem. 2022. V. 9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.807500>
5. *Xie Y., Zhang H., Hu H. et al.* // Chem. A Eur. J. 2024. V. 30. № 21. <https://doi.org/10.1002/chem.202304160>
6. *Khan Y., Ostfeld A.E., Lochner C.M. et al.* // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 22. P. 4373. <https://doi.org/10.1002/adma.201504366>
7. *Lu Y., Lou Z., Jiang K. et al.* // Mater. Today Nano. 2019. V. 8. P. 100050. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100050>
8. *Jia R., Shen G., Qu F. et al.* // Energy Storage Mater. 2020. V. 27. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.01.030>
9. *Hepel M.* // Electrochem. Sci. Adv. 2023. V. 3. № 3. <https://doi.org/10.1002/elsa.202100222>
10. *Han X., Wu X., Zhao L. et al.* // Microsystems Nanoeng. 2024. V. 10. № 1. P. 107. <https://doi.org/10.1038/s41378-024-00742-0>
11. *Reenu, Sonia, Phor L. et al.* // J. Energy Storage. 2024. V. 84. P. 110698. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.110698>
12. *Czagany M., Hompoth S., Keshri A.K. et al.* // Materials (Basel). 2024. V. 17. № 3. P. 702. <https://doi.org/10.3390/ma17030702>
13. *Das H.T., Dutta S., T. E.B. et al.* // Handb. Biodegrad. Mater. Springer International Publishing. Cham, 2023. P. 1569. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-09710-2\\_41](https://doi.org/10.1007/978-3-031-09710-2_41)
14. *Forouzandeh P., Kumaravel V., Pillai S.C.* // Catalysts. 2020. V. 10. № 9. P. 969. <https://doi.org/10.3390/catal10090969>
15. *Choi W., Choudhary N., Han G.H. et al.* // Mater. Today. 2017. V. 20. № 3. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2016.10.002>
16. *Tao H., Fan Q., Ma T. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2020. V. 111. P. 100637. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100637>
17. *Kumar P., Abuhimd H., Wahyudi W. et al.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2016. V. 5. № 11. P. Q3021. <https://doi.org/10.1149/2.0051611jss>
18. *Joseph N., Shafi P.M., Bose A.C.* // Energy & Fuels. 2020. V. 34. № 6. P. 6558. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00430>
19. *Mohan M., Shetti N.P., Aminabhavi T.M.* // Mater. Today Chem. 2023. V. 27. P. 101333. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101333>
20. *Al-Ghiffari A.D., Ludin N.A., Davies M.L. et al.* // Mater. Today Commun. 2022. V. 32. P. 104078. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104078>
21. *Hu T., Zhang R., Li J.-P. et al.* // Chip. 2022. V. 1. № 3. P. 100017. <https://doi.org/10.1016/j.chip.2022.100017>
22. *Ji S., Bae S., Hu L. et al.* // Adv. Mater. 2024. V. 36. № 2. <https://doi.org/10.1002/adma.202309531>
23. *Yin Z., Li H., Li H. et al.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 1. P. 74. <https://doi.org/10.1021/nn2024557>
24. *Li H., Wu J., Yin Z. et al.* // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. № 4. P. 1067. <https://doi.org/10.1021/ar4002312>
25. *Cantarella M., Gorrasi G., Di Mauro A. et al.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 974. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37798-8>
26. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Zemlyanukhin A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 12. P. 1875. <https://doi.org/10.1134/S003602362360212X>
27. *Li J., Listwan A., Liang J. et al.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 422. P. 130100. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130100>
28. *Wang T., Guo J., Zhang Y. et al.* // Cryst. Growth Des. 2024. V. 24. № 7. P. 2755. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c01369>

29. Cadot S., Renault O., Fregnaux M. et al. // *Nanoscale*. 2017. V. 9. № 2. P. 538.  
<https://doi.org/10.1039/C6NR06021H>
30. Park C., Shim G.W., Hong W. et al. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2023. V. 6. № 10. P. 8981.  
<https://doi.org/10.1021/acsanm.3c01622>
31. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 4. P. 459.  
<https://doi.org/10.1134/S003602362004018X>
32. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobitsov P.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 9. P. 1292.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090193>
33. Simonenko T.L., Dudorova D.A., Simonenko N.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 12. P. 1865.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023623602131>
34. Han J.T., Jang J.I., Kim H. et al. // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. № 1. P. 5133.  
<https://doi.org/10.1038/srep05133>
35. Lukianov M.Y., Rubekina A.A., Bondareva J.V. et al. // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 13. P. 1982.  
<https://doi.org/10.3390/nano13131982>
36. Qiu H., Zheng H., Jin Y. et al. // *Ionics (Kiel)*. 2020. V. 26. № 11. P. 5543.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-020-03734-y>
37. Yan H., Song P., Zhang S. et al. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 89. P. 72728.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA13036K>
38. Wang X., Li H., Li H. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 15.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201910302>
39. Reddy Inta H., Biswas T., Ghosh S. et al. // *ChemNanoMat*. 2020. V. 6. № 4. P. 685.  
<https://doi.org/10.1002/cnma.202000005>
40. Zhao W., Liu X., Yang X. et al. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 6. P. 1124.  
<https://doi.org/10.3390/nano10061124>
41. Feng J., Fan Y., Zhao H. et al. // *Brazilian J. Phys.* 2021. V. 51. № 3. P. 493.  
<https://doi.org/10.1007/s13538-021-00863-1>
42. Kaur J., Gravagnuolo A.M., Maddalena P. et al. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 36. P. 22400.  
<https://doi.org/10.1039/C7RA01680H>
43. Pierucci D., Henck H., Naylor C.H. et al. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 26656.  
<https://doi.org/10.1038/srep26656>
44. Yu H., Xu J., Liu Z. et al. // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. № 21. P. 15271.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2687-4>
45. Shakya J., Kumar S., Kanjilal D. et al. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 9576.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09916-5>
46. Zhou P., Song X., Yan X. et al. // *Nanotechnology*. 2016. V. 27. № 34. P. 344002.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/34/344002>

## HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF HIERARCHICALLY ORGANIZED MoS<sub>2</sub> AND THE FORMATION OF FILMS BASED ON IT

T. L. Simonenko<sup>a, \*</sup>, N. P. Simonenko<sup>a</sup>, A. A. Zemlyanukhin<sup>a</sup>,  
Ph. Yu. Gorobtsov<sup>a</sup>, E. P. Simonenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: egorova.offver@mail.ru*

The influence of hydrothermal synthesis parameters on the crystal structure and morphology of MoS<sub>2</sub> particles has been shown. The results of synchronous thermal analysis showed that at the concentration of molybdenum cations of 0.05 mol/L, the increase in the duration of hydrothermal treatment leads to a decrease in the total mass loss ( $\Delta m$ ), and the increase in  $c(\text{Mo})$ , on the contrary, results in a significant increase in the total  $\Delta m$  value. The dependence of the exo-effect maximum position, related to the MoS<sub>2</sub> oxidation with the formation of MoO<sub>3</sub>, on the synthesis conditions was determined. According to X-ray diffraction analysis (XRD) data, the 1T-MoS<sub>2</sub> phase is formed at minimum  $c(\text{Mo})$  and duration of heat treatment. Increasing the time duration leads to the transformation of 1T-phase into 2H-MoS<sub>2</sub>. With increasing  $c(\text{Mo})$ , the 2H-phase transforms to 1T-MoS<sub>2</sub> and further to 1T/2H-MoS<sub>2</sub>. The transformation of MoS<sub>2</sub> structure was also analyzed by Raman spectroscopy. From the results of scanning electron microscopy (SEM), all samples represent flower-like nanostructures consisting of twisted nanosheets. According to transmission electron microscopy data, individual nanosheets with a length of 50-500 nm are formed after delamination of molybdenum disulfide structures. The microstructure of the obtained MoS<sub>2</sub> film was studied by SEM and atomic force microscopy. Analysis of the film surface by Kelvin-probe force microscopy allows to establish the material has high electrical conductivity, and the work function value of the film surface was calculated.

**Keywords:** hydrothermal synthesis, molybdenum disulfide, nanosheets, hierarchical structures, films, substrate rotation method, electrode, supercapacitor

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.650+546.661

### СЛОИСТЫЕ ГИДРОКСОХЛОРИДЫ ЕВРОПИЯ И ИТТРИЯ: ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И РЕГИДРАТАЦИЯ

© 2024 г. М. А. Теплоногова<sup>а, \*</sup>, А. С. Коваленко<sup>а</sup>, А. Д. Япрынцева<sup>а</sup>,  
Н. П. Симоненко<sup>а</sup>, А. А. Козлова<sup>а</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>а</sup>, В. К. Иванов<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119234 Россия

\*e-mail: ma\_teplonogova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 04.09.2024 г.

После доработки 25.09.2024 г.

Принята к публикации 27.09.2024 г.

Процесс дегидратации-регидратации слоистых гидроксидов является примером обратимой химической реакции, происходящей с перестройкой кристаллической структуры. Известно, что продукты термического разложения слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) в определенных условиях способны взаимодействовать с водными растворами солей и восстанавливать исходную слоистую структуру. В настоящей работе впервые изучено влияние условий (температуры и продолжительности) отжига слоистых гидроксохлоридов РЗЭ при 100–1150°C на последующее взаимодействие продуктов термического разложения с водным раствором хлорида натрия с восстановлением слоистой структуры. Методом термогравиметрического анализа определены основные стадии термического разложения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. С помощью рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа установлен фазовый и элементный состав продуктов отжига слоистых гидроксидов и продуктов последующего взаимодействия с раствором NaCl. Показано, что для восстановления слоистой структуры критическим фактором является присутствие фазы оксохлорида РЗЭ в продукте термообработки.

**Ключевые слова:** эффект памяти, термическая стабильность, слоистые гидроксиды РЗЭ, отжиг, топохимические реакции

DOI: 10.31857/S0044457X24120042, EDN: IXJOBQ

#### ВВЕДЕНИЕ

Обратимость физико-химических процессов — широко распространенное явление, охватывающее самые разнообразные реакции и широко применяющееся на практике в различных областях: сенсорике, катализе, электрохимических устройствах, сорбции и др. Особый интерес вызывают обратимые процессы в твердофазных системах, протекающие с изменением кристаллической структуры, такие как явление эффекта памяти формы в сплавах NiTi [1] или топохимические реакции гидратации-дегидратации кристаллогидратов различного строения [2, 3]. Интересным примером последнего типа реакций является способность некоторых гидроксо соединений к обратимой дегидратации и восстановлению кристаллической структуры после ее разрушения в результате отжига. Такой способностью

обладают, например, даусониты [4, 5] и слоистые гидроксиды [6–10].

Слоистые гидроксиды — класс анионообменных соединений, кристаллическая структура которых представляет собой положительно заряженные металл-гидроксидные слои и расположенные в межслоевом пространстве анионы. Благодаря такому строению и присутствию ионов переходных или редкоземельных элементов (РЗЭ), слоистые гидроксиды, в частности слоистые двойные гидроксиды, рассматриваются в качестве перспективных сорбентов [11], катализаторов [12, 13] и материалов для электродов электрохимических ячеек [14]. Процесс регидратации слоистых двойных гидроксидов важен для их практического применения, поскольку в результате регидрации в слоистых гидроксидах образуются активные центры: вакансии, основные



центры Бренстеда и др. [12–14]. Точечные дефекты и активные центры играют важную роль в процессах сорбции, катализа и в электрохимических процессах. Например, использование регидратированных слоистых двойных гидроксидов в качестве электродных материалов позволяет достичь низких значений перенапряжения (вплоть до 87 мВ при 10 мА/см<sup>2</sup>) благодаря образованию в процессе регидратации катионных и анионных вакансий [14]. Роль основных центров Бренстеда, образующихся в результате регидратации слоистых гидроксидов, проявляется в повышении каталитической активности регидратированных материалов [12, 13]. Например, установлено, что регидратированные слоистые двойные гидроксиды, в отличие от полученных обычными методами синтеза и продуктов их отжига, способны катализировать реакцию альдольной конденсации [12].

Под регидратацией обычно понимают восстановление металл-гидроксидной структуры в результате взаимодействия продуктов термического разложения слоистых гидроксидов с водными растворами. Кроме термина “регидратация” в англоязычной литературе используют понятия “reconstruction” (восстановление) или чаще “memory effect” (эффект памяти), поскольку подразумевается, что слоистые гидроксиды восстанавливаются благодаря “памяти” продуктов термического разложения о существовавшей в слоистом гидроксиде слоистой структуре [8]. Однако слоистые двойные гидроксиды могут быть также получены в водных растворах из смешанных оксидов переходных металлов независимо от предыстории получения оксидов [15, 16]. Критический анализ существующей литературы показал, что процесс регидратации представляет собой химическую реакцию между основными или амфотерными оксидами, водой и растворенными анионами, т.е. в действительности является прямым синтезом слоистых гидроксидов [6]. По этой причине далее мы будем придерживаться термина “регидратация”.

Слоистые гидроксиды РЗЭ являются ближайшими аналогами слоистых двойных гидроксидов [17], но их химические и физические свойства в значительной степени определяются особенностями катионов РЗЭ (большими координационными числами, способностью к люминесценции и др.). У слоистых гидроксидов РЗЭ, так

же как у слоистых двойных гидроксидов, обнаружена способность к регидратации в водных растворах, однако на сегодняшний день изучению регидратации слоистых гидроксидов РЗЭ посвящено всего две работы [9, 10]. В этих работах установлено, что продукты термического разложения слоистого гидроксохлорида гадолиния способны к регидратации после отжига при температурах не выше 600°C [9], а продукты разложения слоистого гидроксохлорида самария — после отжига при температурах не выше 700°C [10]. Регидратация слоистых гидроксидов гадолиния и самария возможна в растворах 1 М хлорида натрия, 1 М нитрата натрия либо 0.1 М октансульфоната натрия при 60°C [9, 10]. Слоистый гидроксид самария способен регидратироваться в этих же растворах и при комнатной температуре [10]. В отличие от слоистых двойных гидроксидов, слоистый гидроксохлорид самария в дистиллированной воде не регидратируется, вместо него образуется тригидроксид  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  [10]. Данный результат согласуется с фактом образования тригидроксидов РЗЭ из оксохлоридов в водных растворах [18]. В присутствии хлорида натрия равновесие в водном растворе сдвинуто в сторону образования слоистых гидроксохлоридов РЗЭ [18, 19].

На возможность восстановления слоистой структуры после отжига слоистых гидроксидов влияет ряд факторов. Наиболее изученным фактором как для слоистых двойных гидроксидов [7, 20–22], так и для слоистых гидроксидов РЗЭ [9, 10] является температура отжига. Установлено, что более склонны к регидратации продукты низкотемпературного отжига [20, 22, 23]. Другим важным фактором, влияющим на возможность регидратации, является число циклов отжига-регидратации [13, 23]. Условия проведения регидратации (температура и концентрация раствора, продолжительность взаимодействия с раствором) также влияют на эффективность восстановления кристаллической структуры слоистых гидроксидов [7, 10, 24, 25]. Например, регидратацию не наблюдали для продуктов отжига слоистых двойных гидроксидов, допированных катионами самария [26], возможно, из-за низкой концентрации (~0.05 М) солевого раствора. Однако совершенно неизученным остается влияние такого важного параметра, как продолжительность отжига, существенно влияющего на состав продуктов отжига и воз-

можность регидратации как слоистых двойных гидроксидов, так и слоистых гидроксидов РЗЭ.

Цель настоящей работы — установление факторов, влияющих на возможность взаимодействия продуктов отжига слоистых гидроксохлоридов РЗЭ с водными растворами хлорида натрия (регидратации) с восстановлением слоистой структуры.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез слоистых гидроксохлоридов РЗЭ*

Для синтеза использовали следующие реагенты: NaCl (х. ч., Химмед), гексаметиленetetрамин (>99%, AlfaAesar),  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99%, Ланхит),  $\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (99.99%, Ланхит). Предварительно готовили 0.1 М растворы хлоридов РЗЭ в дистиллированной воде. Концентрацию растворов хлоридов РЗЭ определяли методом обратного комплексонометрического титрования с использованием ЭДТА.

Синтез проводили методом гомогенного осаждения в присутствии гексаметилентетрамина. В деионизованной воде готовили 4.5 М раствор NaCl (26.325 г, 100 мл) и 0.64 М раствор гексаметилентетрамина (9.009 г, 100 мл). Раствор гексаметилентетрамина приливали к раствору NaCl при перемешивании. К полученному раствору добавляли такое количество раствора хлорида РЗЭ, чтобы соотношение  $\text{RE}^{3+} : \text{NaCl} : \text{гексаметилентетрамин}$  в реакционной смеси составляло 1 : 10 : 1.4. Реакционную смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 мин для удаления растворенного  $\text{CO}_2$  [27]. Общий объем растворов доводили до 1.5 л деионизованной водой. Реакционную смесь нагревали в круглодонной колбе с обратным холодильником при постоянном перемешивании и температуре 90–95°C в течение 40 мин. После окончания синтеза колбу охлаждали до комнатной температуры, белый осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием (относительная центробежная сила 40695g, 5 мин), промывали три раза дистиллированной водой с повторным центрифугированием (40695g, 5 мин) и высушивали в эксикаторе при 50°C и влажности 75%. Выход продуктов составил ~70 мас. %. Образцы полученных слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия далее обозначены как LNEu и LNY соответственно.

Отжиг слоистых гидроксохлоридов РЗЭ проводили в муфельной печи Plavka.Pro ПМ-4 при тем-

пературах 100–1150°C с изотермической выдержкой в течение 2 и 24 ч. Скорость нагрева до заданной температуры составляла 5 град/мин. После отжига образцы оставляли остывать в печи.

Взаимодействие продуктов отжига с 1 М водными растворами NaCl проводили следующим образом: 0.1 г продукта отжига слоистого гидроксохлорида иттрия или европия суспендировали в 30 мл раствора NaCl, полученную суспензию перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Полученный продукт промывали дистиллированной водой и отделяли центрифугированием (5 мин, относительная центробежная сила 40695g). Полученные порошки высушивали при 50°C.

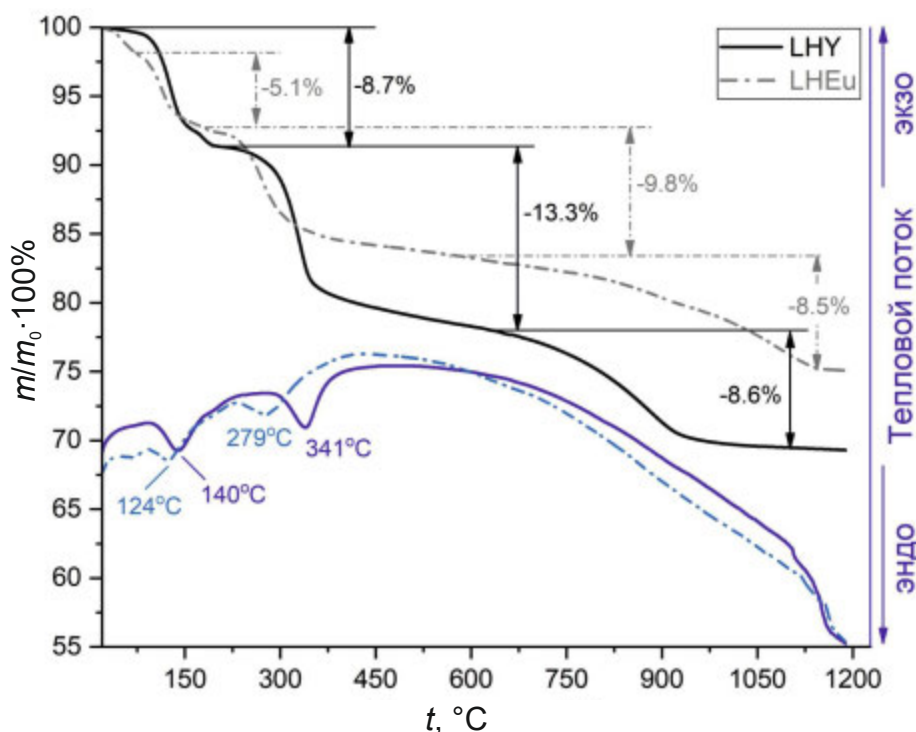
### *Методы анализа*

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на порошковом рентгеновском дифрактометре Naoya DX-2700BH ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  от 5° до 70° с шагом 0.02° и временем накопления 0.5–1.0 с/точку. Параметры элементарной ячейки уточняли методом Ле Бейля с помощью программы TOPAS 4.2.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) выполняли на микроскопе Tescan Amber GMH. Изображения накапливали с помощью детектора вторичных электронов Эверхарда–Торнли при увеличениях  $\times 10\,000$  и  $\times 100\,000$  и ускоряющем напряжении 1 кВ. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с использованием EDS-детектора Ultim MAX (Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении 20 кВ с предварительной калибровкой на кобальтовом стандарте. Результаты РСМА обрабатывали в программе AZtec 5.0.

Термогравиметрический анализ (ТГА), совмещенный с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), проводили на термоанализаторе TA Instruments SDT Q600 в корундовых тиглях. Навеска образца составляла 10–30 мг. Нагрев до 1200°C осуществляли со скоростью 20 град/мин в токе сухого воздуха (250 мл/мин).

ИК-спектры порошков записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИнфРАЛЮМ ФТ-08 в режиме нарушенного полного внутреннего отражения с использованием алмазной приставки в диапазоне 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры накапливали в течение 1 мин со спектральным разрешением 4  $\text{cm}^{-1}$ .

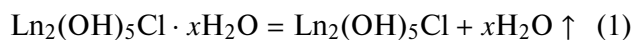


**Рис. 1.** Результаты ТГА/ДСК слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY, сплошные линии) и слоистого гидроксохлорида европия (LHEu, пунктирные линии).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Основные стадии термического разложения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ

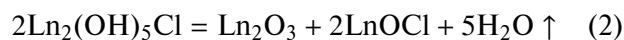
Для установления закономерностей термического разложения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ на первом этапе работы был проведен синхронный термический анализ (ТГА/ДСК) слоистых гидроксохлоридов иттрия и европия (рис. 1). По данным ТГА, для слоистого гидроксохлорида европия наблюдается небольшая потеря массы (~2%) при нагревании до 70 °С, связанная с удалением физически сорбированной воды. Расчеты потери массы для слоистого гидроксохлорида европия проводили с поправкой на указанное количество сорбированной воды. Основные стадии термического разложения слоистого гидроксохлорида иттрия LHY и слоистого гидроксохлорида европия LHEu одинаковы. На первой стадии (до 150 °С) слоистые гидроксохлориды РЗЭ разлагаются с удалением кристаллизационной воды (символом “Ln” обозначен Eu или Y):



Согласно данным ТГА, содержание кристаллизационной воды составляет 5.1 мас. % в слоистом

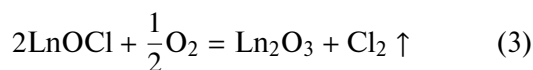
гидроксохлориде европия и 8.7 мас. % в слоистом гидроксохлориде иттрия. Следовательно, в случае слоистого гидроксохлорида европия  $x = 1.27$  и соответствующий состав этого соединения можно записать как  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1.27\text{H}_2\text{O}$ ; для слоистого гидроксохлорида иттрия  $x = 1.58$  и состав описывается формулой  $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1.58\text{H}_2\text{O}$ .

На второй стадии разложения (150–700 °С) слоистые гидроксохлориды разлагаются до смеси оксида и оксохлорида:



Вычисленные потери массы для слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Поскольку атомный вес иттрия ( $M = 89$  г/моль) почти в два раза меньше атомного веса европия ( $M = 152$  г/моль), потеря массы слоистого гидроксохлорида иттрия (13.3%) заметно превышает потерю массы слоистого гидроксохлорида европия (9.8%).

Третья стадия разложения соответствует удалению хлора из оксохлорида:



Потеря массы на третьей стадии разложения слоистого гидроксохлорида европия и слоистого гидроксохлорида иттрия соотносится с расчетными значениями. Температура разложения на данной стадии растет с увеличением радиуса катиона РЗЭ, что согласуется с литературными данными [18, 28]. Наблюдаемое термическое поведение синтезированных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ в целом совпадает с ранее опубликованными результатами для соединений этого класса [18, 28] и подтверждает предполагаемый состав.

Таким образом, результаты синхронного термического анализа указывают на то, что разложение слоистых гидроксохлоридов РЗЭ состоит из трех основных стадий: до 150°C в системе существует индивидуальный слоистый гидроксохлорид; в интервале между 150 и ~700°C сосуществуют, предположительно, оксохлорид и оксид РЗЭ; после третьего этапа разложения в системе остается только оксид РЗЭ. Границы третьего температурного диапазона заметно отличаются для разных РЗЭ: оксохлорид иттрия полностью разрушается уже к 950°C; оксохлорид европия сохраняется до температур 1150–1200°C.

*Влияние температуры и продолжительности отжига слоистых гидроксохлоридов РЗЭ на возможность взаимодействия продуктов отжига с раствором хлорида натрия*

Слоистые гидроксохлориды РЗЭ кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр.  $P2_12_12$ ) [29, 30]. Параметры элементарных ячеек синтезированных слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия были уточнены по данным РФА методом Ле Бейля (табл. 1). Полученные значения хорошо согласуются с данными [31]. Из результатов полнопрофильного описания следует, что полученные слоистые гидроксохлориды являются однофазными (рис. S1). Дифрактограммы слоистых гидроксохлоридов РЗЭ содержат серию рефлексов 00l, характеризующих межслоевое расстояние [31]. Наиболее интенсивный рефлекс серии 00l располагается при  $2\theta \sim 10^\circ$ .

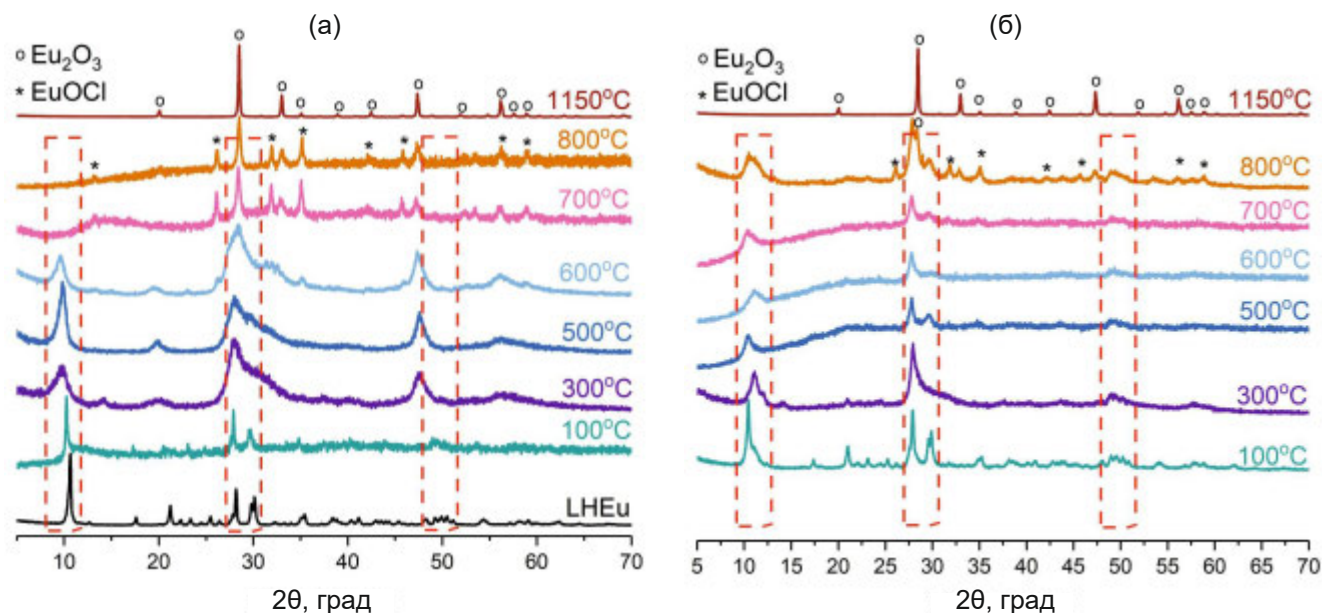
После отжига слоистого гидроксохлорида европия в течение 2 ч при 100–600°C на дифрактограммах продуктов присутствуют рефлексы в области  $2\theta \sim 10^\circ$  (рис. 2а), что свидетельствует о сохранении слоистой структуры. Смещение данного рефлекса в область меньших значений  $2\theta$  с увеличением температуры отжига указывает

на незначительное изменение межслоевого расстояния, связанное с удалением кристаллизационной воды. Уширение рефлексов на дифрактограммах продуктов отжига при 300–600°C по сравнению с дифрактограммой исходного слоистого гидроксохлорида европия может свидетельствовать о возникновении микронапряжений в кристаллитах и искажении кристаллической структуры, вызванном удалением кристаллизационной воды. В результате отжига при температурах  $>300^\circ\text{C}$  формируются продукты, на дифрактограммах которых, помимо рефлексов исходного слоистого гидроксохлорида, присутствуют рефлексы кубического оксида европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (PDF2 № 34-392, пр. гр.  $Ia3$ ) в интервалах углов  $2\theta$  20°–22°, 27°–29° и 47°–48°. При температурах отжига  $\geq 700^\circ\text{C}$  получены продукты, на дифрактограммах которых отсутствует рефлекс в области  $2\theta \sim 10^\circ$ , что свидетельствует о коллапсе слоистой структуры. После отжига при 700 и 800°C слоистая фаза гидроксохлорида европия полностью исчезает и в системе остаются только оксид европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и тетрагональный оксохлорид европия  $\text{EuOCl}$  (PDF2 № 85-842, пр. гр.  $P4/nmm$ ). Оксохлорид европия, в свою очередь, окисляется кислородом воздуха при температуре 1150°C, в результате отжига образуется однофазный хорошо закристаллизованный кубический  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

В результате взаимодействия с раствором NaCl продуктов термического разложения слоистого гидроксохлорида европия, подвергнутого отжигу при температурах вплоть до 800°C, были получены образцы, дифрактограммы которых содержат рефлекс при  $2\theta \sim 10^\circ$  (рис. 2б). Наличие указанного рефлекса может свидетельствовать о формировании слоистого гидроксохлорида европия, т.е. о восстановлении слоистой структуры. На дифрактограммах образцов, подвергнутых отжигу при 300–600°C и взаимодействию с раствором NaCl при комнатной температуре, присутствуют только рефлексы слоистого гидроксохлорида.

**Таблица 1.** Результаты уточнения параметров элементарной ячейки слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY) и слоистого гидроксохлорида европия (LHEu)

Образец	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
LHY	12.678(6)	7.155(3)	8.432(5)
LHEu	12.909(1)	7.326(5)	8.449(9)



**Рис. 2.** Диффрактограммы: (а) — слоистого гидроксохлорида европия (LHEu) и продуктов его отжига при 100–1150°C в течение 2 ч; (б) — продуктов взаимодействия водного раствора NaCl с продуктами отжига слоистого гидроксохлорида европия. Пунктирными рамками выделены области, в которых находятся рефлексы фазы слоистого гидроксохлорида европия.

В образцах, отожженных при 700–800°C с последующим взаимодействием с раствором NaCl, в качестве примеси присутствует оксохлорид европия. Следовательно, взаимодействие этих образцов с раствором NaCl протекает не полностью. В результате отжига при 1150°C получен однофазный оксид европия, который не взаимодействует с раствором NaCl, т.е. после разложения слоистого гидроксохлорида европия при высоких температурах продукт становится химически инертным. Таким образом, восстановление слоистой структуры в результате регидратации возможно для слоистого гидроксохлорида европия, подвергнутого отжигу в течение 2 ч только до температур, не превышающих 800°C, когда в системе сохраняется оксохлорид европия.

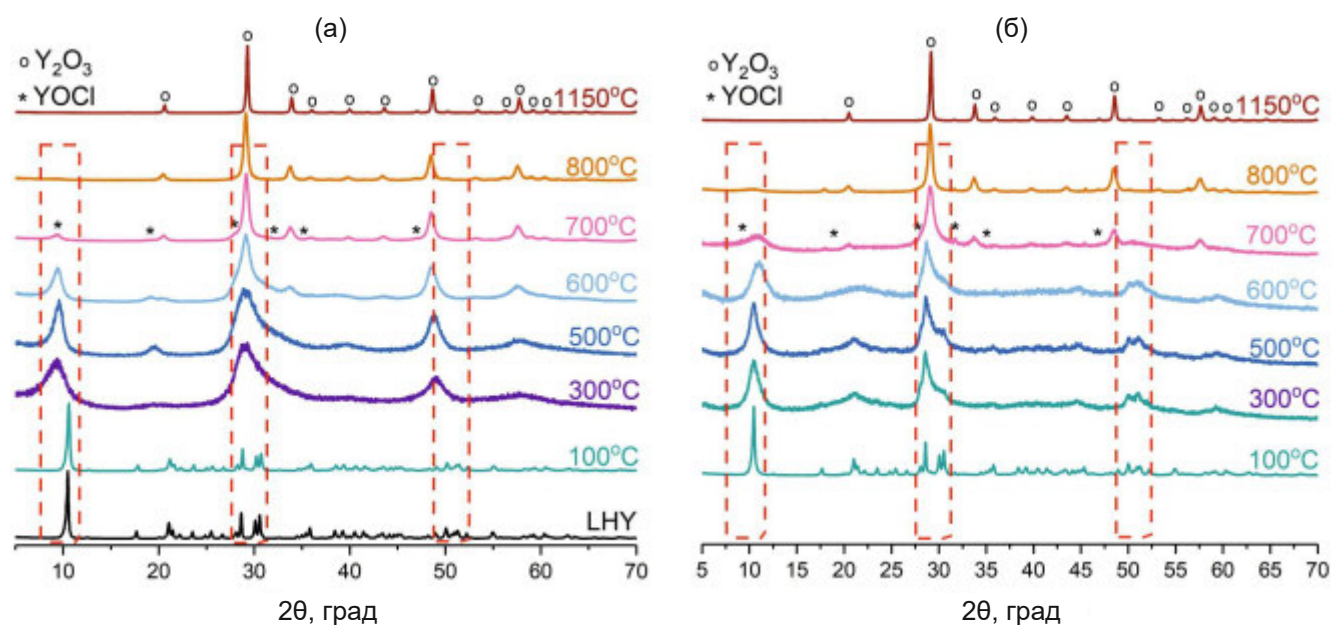
Изменение состава слоистого гидроксохлорида РЗЭ в результате отжига и последующей регидратации подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. S2). ИК-спектр слоистого гидроксохлорида европия содержит полосы колебаний молекул воды около 1660 см<sup>-1</sup> и гидроксогрупп в области 3000–3700 см<sup>-1</sup> [32], связи Eu–O в области до 800 см<sup>-1</sup>, а также карбонатных групп около 1500 см<sup>-1</sup>. Полосы около 1100 см<sup>-1</sup> могут отвечать колебаниям карбонатных групп или связи Eu–ОН [32]. В ИК-спектре продукта отжига слоистого гидроксохлорида европия при 600°C отсутствуют колебания, соответствующие

гидроксогруппам и молекулам воды, что свидетельствует о полной дегидратации гидроксохлорида. Набор полос в ИК-спектре продукта взаимодействия с раствором NaCl соответствует полосам в спектре исходного слоистого гидроксохлорида европия, что подтверждает регидратацию продукта отжига до слоистого гидроксохлорида.

Как показано выше (рис. 1), температуры различных стадий термического разложения слоистого гидроксохлорида иттрия несколько отличаются от температур разложения слоистого гидроксохлорида европия. В связи с этим отдельная серия экспериментов была посвящена установлению фазового состава продуктов термического разложения слоистого гидроксохлорида иттрия при различных температурах отжига.

Диффрактограммы продуктов отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при 300–600°C соответствуют смеси слоистого гидроксохлорида иттрия, ромбоэдрического оксохлорида иттрия YOCl (PDF2 № 77-2268, пр. гр. *R3m*) и кубического оксида иттрия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF2 № 41-1105, пр. гр. *Ia3*), рис. 3а. Идентификация полученных фаз затруднена из-за перекрывания рефлексов исходного слоистого гидроксохлорида иттрия и образующегося ромбоэдрического оксохлорида иттрия в области углов 2θ 9°–10°. Отметим, что наличие у оксохлорида иттрия двух по-





**Рис. 3.** Дифрактограммы: (а) — слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY) и продуктов его отжига при 100–1150°C в течение 2 ч; (б) — продуктов взаимодействия водного раствора NaCl с продуктами отжига слоистого гидроксохлорида иттрия. Пунктирными рамками выделены области, в которых находятся рефлексы фазы слоистого гидроксохлорида европия.

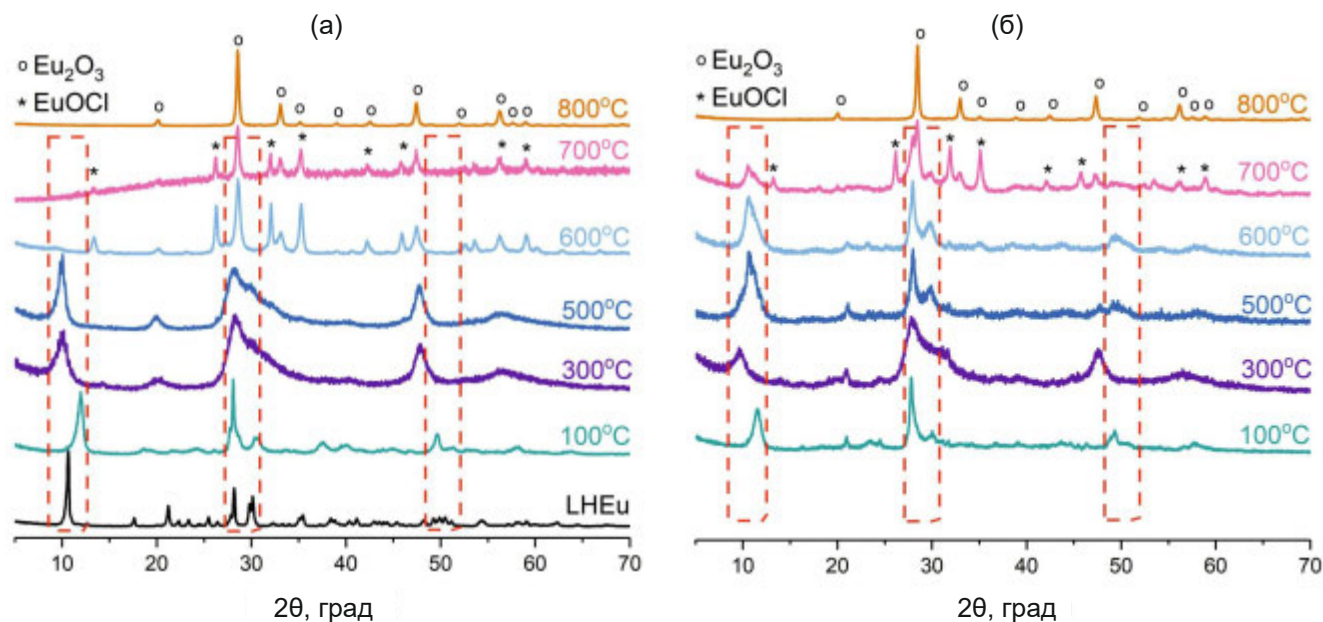
лиморфных модификаций (тетрагональной (пр. гр.  $P4/nmm$ ) и ромбоэдрической (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) [33]) отличает его от оксохлорида европия, который существует только в тетрагональной модификации (пр. гр.  $P4/nmm$ ) [34]. Слоистый гидроксохлорид иттрия, подвергнутый отжигу при 700°C, по-видимому, не содержит фазы слоистого гидроксохлорида иттрия, и в системе присутствуют только оксохлорид YOCl и оксид  $Y_2O_3$ . В отличие от оксохлорида европия, оксохлорид иттрия полностью разлагается до оксида уже при 800°C. Продукт отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при 800–1150°C представляет собой чистый оксид  $Y_2O_3$  без примесей оксохлорида YOCl. Результаты РФА продуктов отжига слоистого гидроксохлорида иттрия согласуются с нашими предположениями о стадиях разложения по данным ТГА и подтверждают тот факт, что слоистый гидроксохлорид иттрия разлагается при более низких температурах, чем слоистый гидроксохлорид европия.

В результате взаимодействия с раствором NaCl слоистого гидроксохлорида иттрия, подвергнутого отжигу при температурах вплоть до 700°C, получены продукты, на дифрактограммах которых присутствует рефлекс в области  $2\theta \sim 10^\circ$ , что свидетельствует о наличии фазы слоистого гидроксохлорида иттрия (рис. 3б). После отжига при более высоких температурах взаимодействие

с NaCl не наблюдается, по-видимому, из-за полного разложения оксохлорида иттрия, присутствие которого необходимо для образования слоистого гидроксохлорида [18]. Следует отметить, что температура отжига, после которой не происходит взаимодействие продукта отжига слоистого гидроксохлорида иттрия с раствором NaCl, на 100°C ниже (700°C) аналогичной температуры отжига слоистого гидроксохлорида европия (800°C).

Для установления влияния продолжительности отжига на возможность регидратации слоистых гидроксохлоридов РЗЭ была проведена серия экспериментов с отжигами в течение 24 ч. По данным РФА, при увеличении продолжительности отжига до 24 ч фаза слоистого гидроксохлорида европия отсутствует в продуктах термического разложения >500°C (рис. 4а), в то время как при продолжительности отжига 2 ч слоистая фаза сохраняется вплоть до 600°C (рис. 2а).

На дифрактограммах образцов после взаимодействия с раствором NaCl продуктов отжига при 100–700°C в течение 24 ч слоистого гидроксохлорида европия присутствуют рефлексы, отвечающие фазе слоистого гидроксохлорида европия (рис. 4б). Взаимодействие оказывается возможным, поскольку в продуктах отжига присутствует оксохлорид европия (рис. 4а). Образование чистого оксида европия (реакция (3)) в ре-



**Рис. 4.** Дифрактограммы: (а) — слоистого гидроксохлорида европия (LHEu) и продуктов его отжига при 100–800°C в течение 24 ч; (б) — продуктов взаимодействия водного раствора NaCl с продуктами отжига слоистого гидроксохлорида европия. Пунктирными рамками выделены области, в которых находятся рефлексы фазы слоистого гидроксохлорида европия.

зультате отжига при 800°C в течение 24 ч делает невозможным формирование слоистого гидроксохлорида в процессе регидратации. Это означает, что увеличение продолжительности отжига с 2 до 24 ч приводит к снижению температуры отжига, после которого еще возможно восстановление слоистой структуры, от 800 до 700°C (рис. 26).

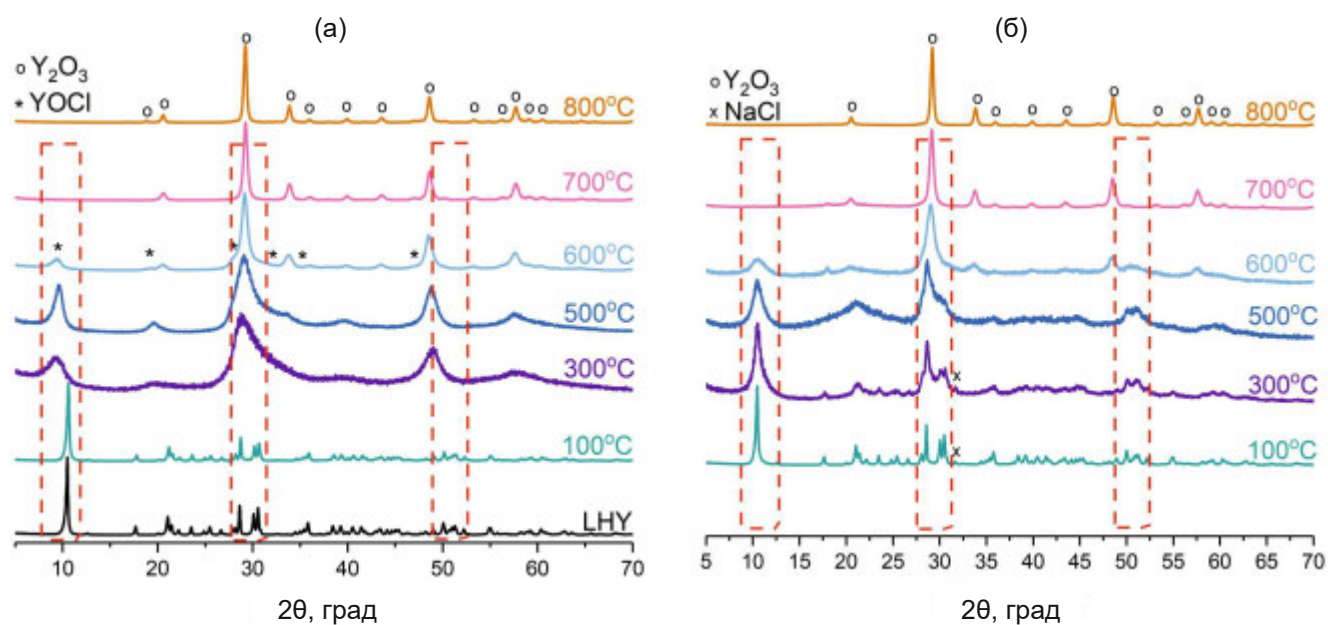
Аналогичная серия экспериментов с увеличенной продолжительностью отжига была проведена и для слоистого гидроксохлорида иттрия. Дифрактограммы продуктов отжига при 300–500°C в течение 24 ч содержат рефлексы слоистого гидроксохлорида иттрия, ромбоэдрического оксохлорида иттрия и кубического оксида иттрия (рис. 5а). Как и в случае отжигов в течение 2 ч, совпадение положения основных рефлексов слоистого гидроксохлорида и оксохлорида иттрия затрудняет фазовый анализ. Отжиг при 600°C в течение 24 ч приводит к образованию смеси оксида и оксохлорида иттрия. Продукты отжигов слоистого гидроксохлорида иттрия при 700–800°C представляют собой кубический (*Ia3*) оксид  $Y_2O_3$ . Таким образом, увеличение продолжительности отжига от 2 до 24 ч приводит к снижению температуры образования оксида иттрия с 800 до 700°C.

На дифрактограммах образцов, подвергнутых отжигу при 300–600°C с последующим взаимо-

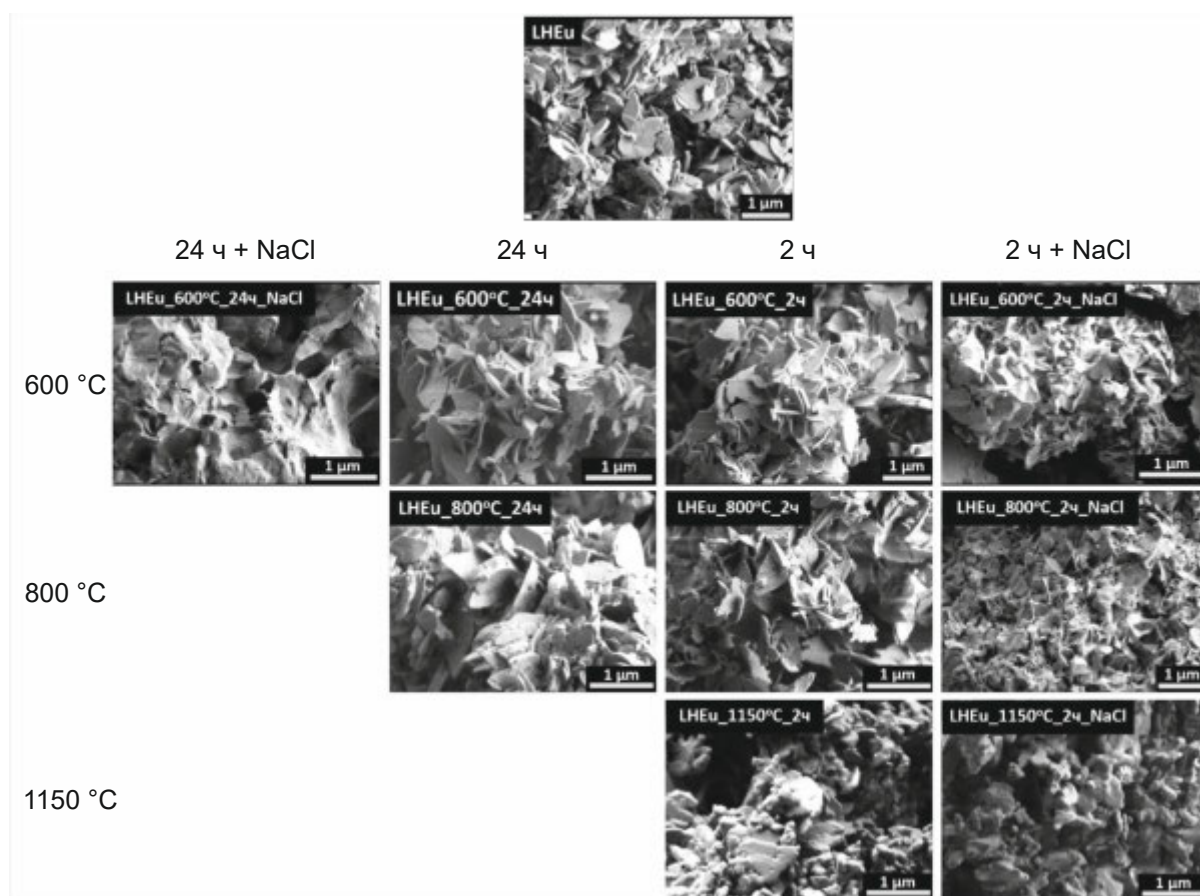
действием с раствором NaCl, присутствует рефлекс в области  $2\theta \sim 10^\circ$ , что свидетельствует о восстановлении слоистой структуры (рис. 5б). Продукты отжигов при 700–800°C в течение 24 ч не образуют слоистого гидроксохлорида иттрия в процессе регидратации. Следовательно, при увеличении продолжительности отжига от 2 до 24 ч температура отжига, после которого еще возможно образование слоистого гидроксохлорида иттрия, снижается с 700 до 600°C.

#### *Влияние температуры и продолжительности отжига на морфологию частиц слоистых гидроксохлоридов РЗЭ*

Согласно данным РЭМ, частицы слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия имеют схожую пластинчатую морфологию, характерную для слоистых гидроксидов (рис. 6, 7). Латеральный размер полученных частиц составляет 1–3 мкм, толщина — 10–30 нм. Продукты отжига слоистого гидроксохлорида европия при температурах до 800°C включительно (при выдержке 2 ч) состоят из пластинчатых частиц и в целом сохраняют морфологию исходных слоистых гидроксохлоридов. Повышение температуры до 1150°C приводит к протеканию процессов спекания. Увеличение продолжительности отжига от 2 до 24 ч приводит к тому, что спекание становится

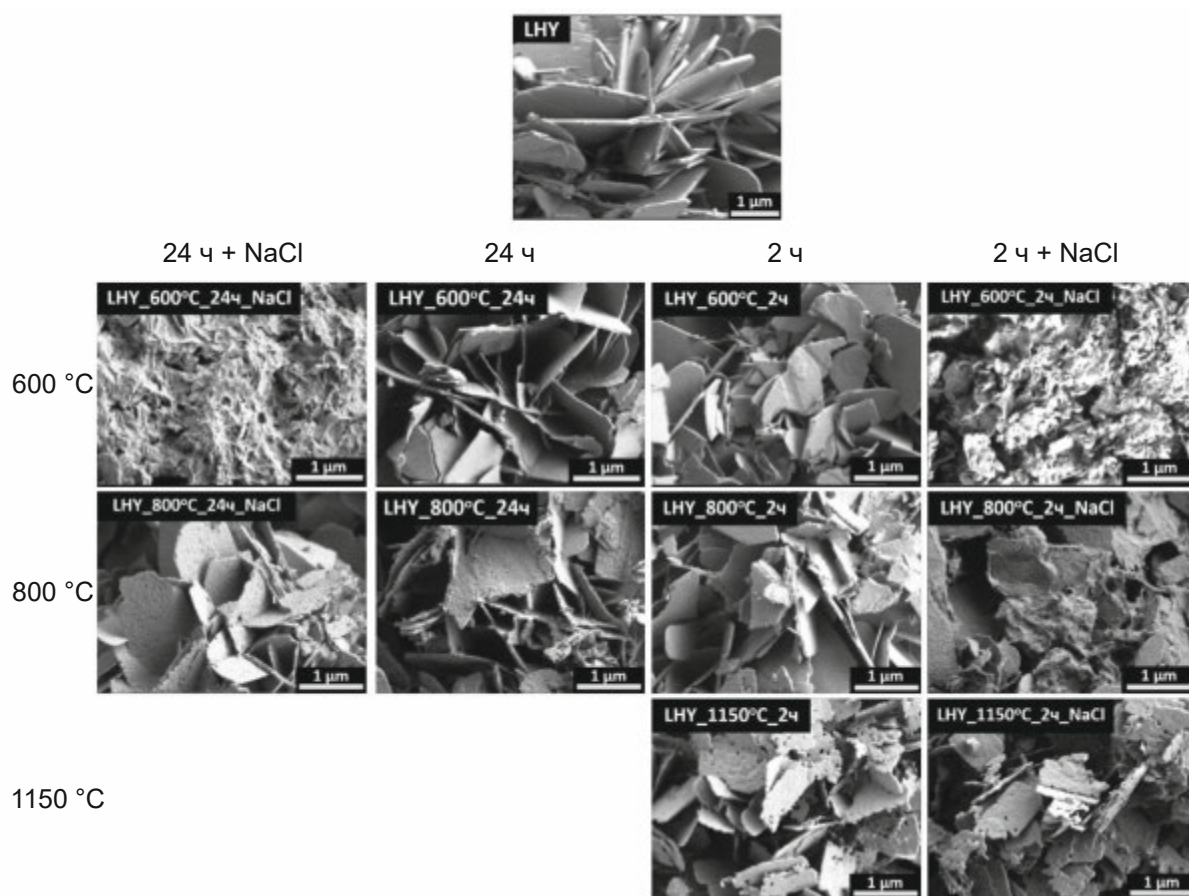


**Рис. 5.** Дифрактограммы: а – слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY) и продуктов его отжига при 100–800 °С в течение 24 ч; б – продуктов взаимодействия водного раствора NaCl с продуктами отжига слоистого гидроксохлорида иттрия. Пунктирными рамками выделены области, в которых находятся рефлексы фазы слоистого гидроксохлорида европия.



**Рис. 6.** РЭМ-изображения слоистого гидроксохлорида европия (LHEu), продуктов его отжига и последующего взаимодействия с раствором NaCl.





**Рис. 7.** РЭМ-изображения слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY), продуктов его отжига и последующего взаимодействия с раствором NaCl.

заметным уже при 800°C. Отметим, что спекание пластинчатых частиц может являться дополнительным препятствием к образованию слоистого гидроксохлорида европия в ходе взаимодействия с раствором NaCl, что подтверждается результатами РФА: отжиг при 800°C в течение 24 ч приводит к получению оксида европия, слоистый гидроксохлорид не образуется. По данным РЭМ, в результате взаимодействия с раствором NaCl частицы продуктов отжига слоистого гидроксохлорида европия разрушаются и агрегируют, их пластинчатая морфология становится менее выраженной.

Морфология частиц слоистого гидроксохлорида иттрия в результате отжига и взаимодействия с раствором NaCl меняется схожим образом (рис. 7). Продукты отжига при температурах до 600°C состоят из пластинчатых частиц и сохраняют морфологию слоистого гидроксохлорида. При нагреве до 700°C и выдержке в течение 2 ч в частицах образуются поры. Как и в случае слоистого гидроксохлорида европия, после вза-

имодействия с раствором NaCl слоистого гидроксохлорида иттрия, подвергнутого отжигу до 600°C, пластинчатая морфология продукта становится менее выраженной, частицы выглядят сильно агрегированными. Морфология частиц, подвергшихся отжигу при высоких температурах (800–1150°C), в результате взаимодействия с раствором NaCl не изменяется, что согласуется с данными РФА (рис. 3, 5), согласно которым продукт взаимодействия с раствором NaCl не отличается по составу от продукта отжига и представляет собой оксид иттрия.

#### *Химический анализ продуктов отжига слоистых гидроксохлоридов РЗЭ*

Согласно данным РСМА, соотношение Eu : Cl в исходном слоистом гидроксохлориде европия соответствует составу  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1.27\text{H}_2\text{O}$  (табл. 2). В образцах, подвергнутых отжигу при 500–600°C в течение 2 ч, соотношение Eu : Cl отвечает либо слоистому гидроксохлориду  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ , который еще может существовать

**Таблица 2.** Результаты РСМА слоистого гидроксохлорида европия (LHEu), продуктов его отжига и последующего взаимодействия с раствором NaCl

Температура отжига, °C	Продолжительность отжига, ч	Соотношение Eu : Cl			
		до взаимодействия с раствором NaCl		после взаимодействия с раствором NaCl	
		по данным РСМА	расчетное	по данным РСМА	расчетное
(LHEu)	—	2.4 : 1	2 : 1	—	2 : 1
500	2	2.3 : 1		2.5 : 1	
	24	—		2.8 : 1	
600	2	2.2 : 1	~2 : 1	2.2 : 1	~2 : 1
	24	2.6 : 1		2.9 : 1	
700	2	—		2.9 : 1	
800	2	5.0 : 1		3.8 : 1	
	24	57.3 : 1		—	
1150	2	∞	∞	—	∞

в этом диапазоне температур (рис. 2), либо стехиометрической смеси  $\text{Eu}_2\text{O}_3 : 2\text{EuOCl}$ , которая образуется в результате разложения слоистого гидроксохлорида европия. В результате окисления хлорид-анионов кислородом воздуха и удаления газообразного хлора из системы при 800°C (реакция (3)) происходит значительное увеличение соотношения Eu : Cl в продукте отжига. При 1150°C происходит полное удаление хлора, т.е. полное разложение оксохлорида европия до оксида, что хорошо согласуется с результатами РФА (рис. 2) и ТГА (рис. 1).

В результате взаимодействия с раствором NaCl продуктов отжига слоистого гидроксохлорида европия при 500–700°C соотношение Eu : Cl практически не изменяется. В образце, полученном в результате взаимодействия продукта отжига слоистого гидроксохлорида европия при 800°C с раствором NaCl, соотношение Eu : Cl несколько снижается, что косвенно свидетельствует об образовании слоистого гидроксохлорида европия и согласуется с данными РФА о фазовом составе продуктов взаимодействия с раствором NaCl.

В результате отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при температурах >600°C зафиксировано увеличение соотношения Y : Cl, что свидетельствует о начале стадии удаления хлорид-анионов (табл. 3). Значительное увеличение со-

отношения Y : Cl при температурах >800°C происходит вследствие полного разложения оксохлорида иттрия до оксида, что хорошо согласуется с данными РФА (рис. 3а). В продукте отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при 1150°C хлор не обнаружен, что подтверждает формирование индивидуального оксида иттрия при этой температуре, установленное по данным РФА (рис. 3а).

Соотношение Y : Cl в образцах после взаимодействия продуктов отжига при 600–800°C с раствором NaCl незначительно уменьшается. В продукте взаимодействия с раствором NaCl образца, подвергнутого отжигу при 1150°C, хлор отсутствует. Этот результат согласуется с тем, что продукт отжига при 1150°C не вступает в реакцию регидратации и, по данным РФА, представляет собой оксид иттрия (рис. 3б).

Результаты РФА, РСМА и ТГА, характеризующие химический и фазовый состав продуктов отжига и взаимодействия с раствором NaCl слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия, обобщены в табл. 4, 5. Образование слоистых гидроксохлоридов РЗЭ при взаимодействии с раствором NaCl возможно только в том случае, если в продуктах отжига присутствует оксохлорид РЗЭ. Отметим, что принципиальная возможность получения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ путем



**Таблица 3.** Результаты РСМА слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY), продуктов его отжига и последующего взаимодействия с раствором NaCl

Температура отжига, °С	Продолжительность отжига, ч	Соотношение Y : Cl			
		до взаимодействия с раствором NaCl		после взаимодействия с раствором NaCl	
		по данным РСМА	расчетное	по данным РСМА	расчетное
(LHY)	—	2.1 : 1	2 : 1	—	2 : 1
500	2	2.1 : 1	~2 : 1	—	~2 : 1
600	24	11.5 : 1		5.5 : 1	
800	2	29.4 : 1	∞	3.8 : 1	∞
	24	428 : 1		383 : 1	
1150	2	∞		—	

**Таблица 4.** Фазовый состав продуктов отжига слоистого гидроксохлорида европия (LHEu) и слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY)

Образец	Продолжительность отжига, ч	Температура отжига, °С						
		100	300	500	600	700	800	1150
LHEu	2	$\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$	$\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{EuOCl} + \text{Eu}_2\text{O}_3$			$\text{EuOCl} + \text{Eu}_2\text{O}_3$		$\text{Eu}_2\text{O}_3$
	24					$\text{Eu}_2\text{O}_3$		—
LHY	2	$\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$	$\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{YOCl} + \text{Y}_2\text{O}_3$					
	24					$\text{Y}_2\text{O}_3$		—

**Таблица 5.** Фазовый состав образцов после регидратации продуктов отжига слоистого гидроксохлорида европия (LHEu) и слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY)

Образец	Продолжительность отжига, ч	Температура отжига, °С						
		100	300	500	600	700	800	1150
LHEu	2	$\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$					$\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + (\text{EuOCl}) + \text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
	24					$\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{EuOCl} + \text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	—
LHY	2	$\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$			$\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{YOCl} + \text{Y}_2\text{O}_3$			
	24				$\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{YOCl} + \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$		—

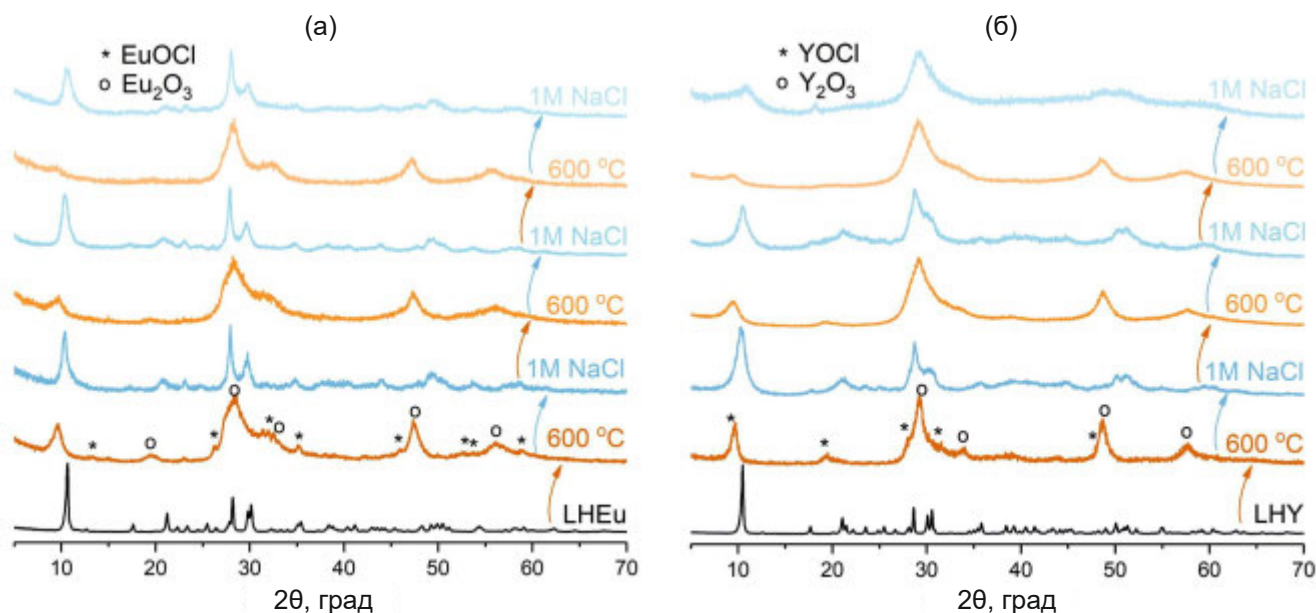
взаимодействия соответствующих оксохлоридов с водой при комнатной температуре была ранее показана авторами [18]. Таким образом, описанный в литературе “эффект памяти” слоистых гидроксидов РЗЭ заключается в химическом взаимодействии оксохлорида РЗЭ с водой, что согласуется с выводами, приведенными в работах, посвященных регидратации продуктов отжига слоистых двойных гидроксидов [6].

Для подтверждения определяющей роли оксохлорида РЗЭ в процессе взаимодействия продуктов отжига с раствором NaCl были проведены дополнительные эксперименты по регидратации продуктов отжига слоистых гидроксонитратов европия и иттрия. Согласно данным РФА, в результате термического разложения слоистых гидроксонитратов европия и иттрия при 600 °С в течение 2 ч были получены однофазные оксид европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (PDF2, № 34-1392) и оксид иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (PDF2, № 41-1105) соответственно (рис. S3). Взаимодействие полученных оксидов с 1 М раствором нитрата натрия не приводит к восстановлению исходной слоистой структуры. Как было показано выше, в аналогичных условиях отжига слоистые гидроксохлориды европия и иттрия разлагаются до смеси соответствующих оксидов и оксохлоридов и способны восстанавливать слоистую структуру в результате взаимодействия с раствором NaCl (рис. 2, 3). Наблюдаемое различие в способности к взаимодей-

ствию с растворами неорганических солей между продуктами термического разложения слоистых гидроксонитратов и гидроксохлоридов РЗЭ подтверждает наше предположение о том, что для успешного восстановления слоистой структуры слоистого гидроксида РЗЭ важно присутствие в составе продуктов разложения оксохлоридов РЗЭ.

*Возможность многократной  
дегидратации-регидратации слоистых  
гидроксохлоридов РЗЭ*

Циклирование реакций дегидратации-регидратации используется для регенерации сорбентов на основе слоистых гидроксидов [35]. С целью изучения возможности многократной дегидратации-регидратации слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия был проведен эксперимент, который включал три цикла отжига и регидратации (взаимодействие с раствором NaCl). Согласно результатам РФА, после отжига продукта регидратации (т.е. после термического разложения в ходе второго цикла) интенсивность рефлекса в области  $2\theta \sim 10^\circ$  на дифрактограммах обоих слоистых гидроксохлоридов снижается, но повторная регидратация позволяет восстановить слоистую структуру и гидроксохлорида европия, и гидроксохлорида иттрия (рис. 8). При последующем отжиге (третий цикл) рефлекс при  $2\theta \sim 10^\circ$  практически исчезает, в каче-



**Рис. 8.** Дифрактограммы продуктов многократных отжига (600 °С, 2 ч) и взаимодействия с раствором NaCl для слоистого гидроксохлорида европия (а) и слоистого гидроксохлорида иттрия (б).

стве продуктов образуются оксиды европия и иттрия. После регидратации в ходе третьего цикла все еще возможно получение слоистого гидроксохлорида европия (рис. 8а), однако слоистый гидроксохлорид иттрия практически не образуется (рис. 8б).

Снижение способности к регенерации после нескольких циклов дегидратации-регидратации в случае слоистого гидроксохлорида иттрия можно объяснить постепенным разложением оксохлорида, в отсутствие которого невозможна реакция образования слоистого гидроксохлорида в процессе взаимодействия с раствором NaCl. Отметим, что слоистые двойные гидроксиды демонстрируют схожую способность к циклированию, т.е. выдерживают три цикла отжига-регидратации, в ходе которых доля оксида в продукте отжига и регидратации увеличивается [13].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Восстановление слоистой структуры слоистых гидроксохлоридов РЗЭ при взаимодействии продуктов их отжига с водным раствором NaCl возможно лишь при условии сохранения оксохлорида РЗЭ в составе продуктов термической обработки слоистых гидроксохлоридов. Это принципиально отличает слоистые гидроксиды РЗЭ от их аналогов – слоистых двойных гидроксидов, которые могут быть получены взаимодействием смешанных оксидов металлов с водными растворами солей [15], а также объясняет описанный в литературе “эффект памяти” для слоистых гидроксидов РЗЭ [9, 10].

В ходе нагрева до 1150°С слоистые гидроксохлориды европия и иттрия претерпевают термическое разложение с последовательным образованием соответствующих оксохлоридов и оксидов. Способность к взаимодействию с раствором NaCl продуктов термического разложения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ зависит от температуры и продолжительности отжига. Выявлены условия отжига, после которого все еще возможно восстановление структуры путем регидратации слоистого гидроксохлорида европия: термообработка до 800°С в течение 2 ч или до 700°С в течение 24 ч. Аналогичные граничные условия для слоистого гидроксохлорида иттрия – 700°С при выдержке в течение 2 ч и 600°С при выдержке в течение 24 ч.

При циклировании процессов отжига и взаимодействия с раствором NaCl слоистый гидроксохлорид европия продемонстрировал возможность восстановления слоистой структуры даже после трех циклов отжига-регидратации.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24120042>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang X., Ackland G.J., Rabe K.M. // Nat. Mater. 2003. V. 2. № 5. P. 307.  
<https://doi.org/10.1038/nmat884>
2. Selvidge M., Miaoulis I.N. // Sol. Energy. 1990. V. 44. № 3. P. 173.  
[https://doi.org/10.1016/0038-092X\(90\)90081-M](https://doi.org/10.1016/0038-092X(90)90081-M)
3. Leguy A.M.A., Hu Y., Campoy-Quiles M. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 9. P. 3397.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00660>
4. Stoica G., Perez-Ramirez J. // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 19. P. 4783.  
<https://doi.org/10.1021/cm071351g>
5. Knorpp A.J., Allegri P., Huangfu S. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. № 12. P. 4999.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00179>
6. Mascolo G., Mascolo M.C. // Microporous Mesoporous Mater. 2015. V. 214. P. 246.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.024>
7. Perez-Ramirez J., Abello S., Van Der Pers N.M. // Chem. - A Eur. J. 2007. V. 13. № 3. P. 870.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200600767>
8. Jin L., Zhou X., Wang F. et al. // Nat. Commun. 2022. V. 13. № 1. P. 6093.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-33912-7>
9. Lee S.S., Lee B. II, Kim S.J. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 19. P. 10222.  
<https://doi.org/10.1021/ic301143r>

10. *Lee B.H., Byeon S.H.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2015. V. 36. № 3. P. 804.  
<https://doi.org/10.1002/bkcs.10149>
11. *Rojas R.* // Layered double hydroxides applications as sorbents for environmental remediation. Hydroxides Synth. Types Appl. Nova Science Publishers, Inc., 2012.
12. *Abello S., Medina F., Tichit D. et al.* // Chem. - A Eur. J. 2005. V. 11. № 2. P. 728.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200400409>
13. *Dubnova L., Danhel R., Meinhardova V. et al.* // Front. Chem. 2022. V. 9. № January. P. 1.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.803764>
14. *Yuan Z., Bak S.M., Li P. et al.* // ACS Energy Lett. 2019. V. 4. № 6. P. 1412.  
<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.9b00867>
15. *Davila V., Lima E., Bulbulian S. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2008. V. 107. № 3. P. 240.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.013>
16. *Mascolo G., Marino O.* // Mineral. Mag. 1980. V. 43. № 329. P. 619.  
<https://doi.org/10.1180/minmag.1980.043.329.09>
17. *Япрынецев А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.* // Успехи химии. 2020. V. 89. № 6. P. 629.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1070/RCR4920?locatt=label:RUSSIAN>
18. *Lee B.H., Jeong H., Byeon S.H.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 10. P. 5212.  
<https://doi.org/10.1021/ic500403v>
19. *Aksel'rud N.V.* // Russ. Chem. Rev. 1963. V. 32. № 7. P. 353.  
<https://doi.org/10.1070/RC1963v032n07ABEH001348>
20. *Marchi A.J., Apestegua C.R.* // Appl. Clay Sci. 1998. V. 13. № 1. P. 35.  
[https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00011-8)
21. *Kowalik P., Konkol M., Kondracka M. et al.* // Appl. Catal., A: Gen. 2013. V. 464–465. P. 339.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.048>
22. *Kooli F., Depège C., Ennaqadi A. et al.* // Clays Clay Miner. 1997. V. 45. № 1. P. 92.  
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450111>
23. *Hibino T., Tsunashima A.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 12. P. 4055.  
<https://doi.org/10.1021/cm980478q>
24. *Zavoianu R., Brjega R., Angelescu E. et al.* // Comptes Rendus Chim. 2018. V. 21. № 3–4. P. 318.  
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2017.07.002>
25. *Rocha J., Del Arco M., Rives V. et al.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 10. P. 2499.  
<https://doi.org/10.1039/a903231b>
26. *Golovin S.N., Yapyrintsev M.N., Lebedeva O.E.* // J. Aust. Ceram. Soc. 2022. V. 58. № 5. P. 1615.  
<https://doi.org/10.1007/s41779-022-00798-z>
27. *Tanaka K., Okawa H., Fujiwara T. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2015. V. 54. № 7S1. P. 07HE08.  
<https://doi.org/10.7567/JJAP.54.07HE08>
28. *Teplonogova M.A., Kozlova A.A., Yapyrintsev A.D. et al.* // Molecules. 2024. V. 29. № 7. P. 1634.  
<https://doi.org/10.3390/molecules29071634>
29. *Geng F., Matsushita Y., Ma R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 48. P. 16344.  
<https://doi.org/10.1021/ja807050e>
30. *Feng Z., Xiao D., Liu Z. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 13. P. 7251.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00086>
31. *Geng F., Matsushita Y., Ma R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 48. P. 16344.  
<https://doi.org/10.1021/ja807050e>
32. *Nakamoto K.* // Infrared and raman Spectra of inorganic and coordination compounds. Part A. Wiley, 2009.  
<http://library1.nida.ac.th/termpaper6/sd/2554/19755.pdf>
33. *Meyer G., Staffél T.* // ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem. 1986. V. 532. № 1. P. 31.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19865320106>
34. *Holsa J., Lahtinen M., Lastusaari M. et al.* // J. Solid State Chem. 2002. V. 165. № 1. P. 48.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9491>
35. *Benhiti R., Bahnariu T., Carja G. et al.* // Nano-Structures and Nano-Objects. 2023. V. 36. № May. P. 101043.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.101043>

## LAYERED EUROPIUM AND YTTRIUM HYDROXYCHLORIDES: THERMAL DECOMPOSITION AND REHYDRATION

M. A. Teplonogova<sup>a, \*</sup>, A. S. Kovalenko<sup>a</sup>, A. D. Yapryntsev<sup>a</sup>, N. P. Simonenko<sup>a</sup>,  
A. A. Kozlova<sup>a</sup>, A. E. Baranchikov<sup>a</sup>, V. K. Ivanov<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, 119991 Russia*

<sup>b</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119199 Russia*

*\*e-mail: ma\_teplonogova@igic.ras.ru*

The dehydration-rehydration process of layered hydroxides is an example of a reversible chemical reaction involving rearrangement of the crystal structure. Products of thermal decomposition of layered rare earth hydroxides are known to interact under certain conditions with aqueous salt solutions and restore their original layered structure. In the present work, the effect of the temperature and duration of thermal treatment of the layered rare earth hydroxychlorides at 100–1150°C on the interaction of the obtained products with aqueous sodium chloride solution was systematically studied for the first time. The main stages of the thermal decomposition of layered rare earth hydroxychlorides were determined by the thermogravimetric analysis. Powder X-ray diffraction analysis and energy-dispersive X-ray spectroscopy were used to determine the phase and the chemical composition of the products of thermal treatment and subsequent rehydration of the layered hydroxides. It was shown that the presence of the rare earth oxychloride phase in the products of thermal decomposition was a critical factor for the recovery of the layered structure.

**Keywords:** “memory effect”, thermal stability, layered rare earth hydroxides, calcination, topochemical reactions

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗО-ЭРБИЕВОГО ГРАНАТА МЕТОДОМ АНИОНООБМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2024 г. С. В. Сайкова<sup>a, b</sup>, Е. А. Киршнева<sup>b, \*</sup>, Н. П. Фадеева<sup>a</sup>, О. А. Баюков<sup>a</sup>,  
Ю. В. Князев<sup>c</sup>, М. Н. Волочаев<sup>c</sup>, А. С. Самойло<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

<sup>b</sup>Сибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>c</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036  
Россия

\*e-mail: eakirshneva@gmail.com

Поступила в редакцию 16.05.2024 г.

После доработки 18.07.2024 г.

Принята к публикации 27.07.2024 г.

Предложен метод получения наноструктурированных порошков  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , включающий совместное анионообменное осаждение ионов эрбия и железа(III) и дальнейшую температурную обработку полученных продуктов. Подобраны оптимальные условия анионообменного осаждения стехиометрического высокоактивного прекурсора и изучено влияние режимов термообработки на процесс образования и стабильность наночастиц феррита-граната эрбия. Полученные наноматериалы исследованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, термического анализа и мессбауэровской спектроскопии. Данный метод синтеза обеспечивает формирование железо-эрбиевого граната со средним размером частиц 25 нм при температуре 800°C. Установленные закономерности могут быть использованы для разработки новых способов синтеза соединений редкоземельных элементов со структурой граната.

**Ключевые слова:** анионообменный синтез, железо-эрбиевый гранат, нанопорошки

**DOI:** 10.31857/S0044457X24120055, **EDN:** IWVRPO

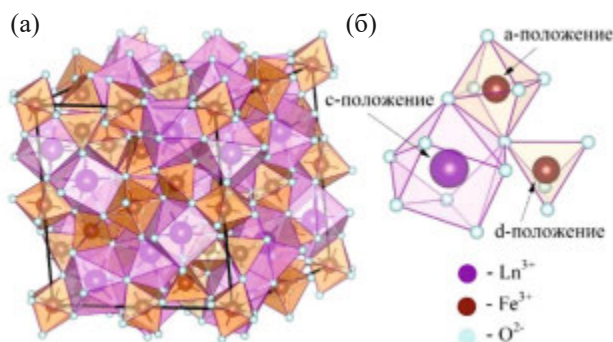
### ВВЕДЕНИЕ

Ферриты-гранаты редкоземельных элементов ( $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , где Ln — редкоземельный элемент или иттрий) являются важным классом высокочастотных ферромагнитных материалов и широко применяются в радиоэлектронике, вычислительной, лазерной и СВЧ-технике, поскольку сочетают высокую намагниченность с полупроводниковыми или диэлектрическими свойствами [1–6]. Они кристаллизуются в кубической решетке (пр. гр.  $Ia\bar{3}d$ ), элементарная ячейка которой включает в себя 160 атомов (8 формульных единиц, рис. 1) [7]. Анионы кислорода образуют плотную кубическую упаковку с тремя типами пустот: тетраэдрические, октаэдрические и додекаэдрические. Катионы железа имеют

два типа локального окружения: тетраэдрическое (*d*-положение) и октаэдрическое (*a*-положение), при этом отношение ионов железа, занимающих октаэдрические пустоты ( $\text{Fe}^{\text{окт}}$ ), к ионам железа, занимающим тетраэдрические пустоты ( $\text{Fe}^{\text{тет}}$ ), составляет 2 : 3 [8]. Ионы редкоземельных элементов располагаются в додекаэдрических пустотах (*c*-положение).

Большой интерес к ферритам со структурой граната, в особенности к эрбиевому  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (ЖЭГ), объясняется характерным для них избирательным поглощением энергии электромагнитного поля (ферромагнитный резонанс) в узком интервале частот. Такие материалы также характеризуются малыми значениями магнитных потерь, относительно высокой намагниченно-



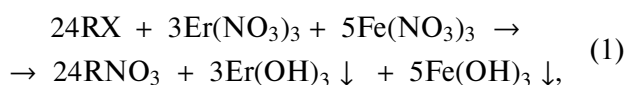


**Рис. 1.** Структура ферритов-гранатов редкоземельных металлов: а — элементарная кубическая ячейка; б — локальное окружение  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  ионами кислорода [9].

стью и высокой термостабильностью, вследствие чего они имеют высокий потенциал в таких областях, как спинтроника, спиновая калоритроника и магнотроника [10, 11].

Для получения ЖЭГ используют различные подходы: от традиционного керамического способа [12, 13] и метода химического соосаждения [14] до золь-гель синтеза [15–17] и гидротермального метода [18]. Одним из перспективных методов синтеза сложных оксидных соединений является метод анионообменного осаждения с использованием органических ионитов, позволяющий получать ультрадисперсные порошки, однородные по фазовому и химическому составу [19–23].

В основе метода лежит обменная реакция между анионитом, являющимся источником анионов (например,  $\text{OH}^-$  или  $\text{CO}_3^{2-}$ ), и раствором соли или смеси солей, в ходе которой формируется фаза малорастворимого соединения. Анионообменное осаждение смеси катионов железа(III) и эрбия можно описать следующим уравнением:

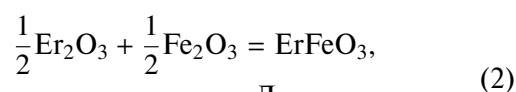


где R — матрица анионита;  $\text{X} = \text{OH}, \frac{1}{2}\text{CO}_3$ .

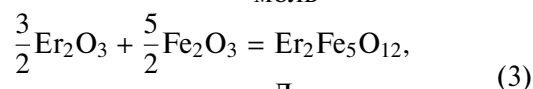
В ходе процесса происходит поглощение анионов исходных солей зерном анионита и связывание образующихся при обмене гидроксид- или карбонат-ионов и  $\text{Er}^{3+}$  в малорастворимый продукт, что сопровождается гидролизом и выделением  $\text{CO}_2$  в случае  $\text{CO}_3$ -формы анионита, при этом равновесие реакции оказывается смещенным в сторону продуктов. Это позволяет исключить стадию отмывки полученных осадков

от загрязняющих ионов маточного раствора и реагента-осадителя, а также снизить температуру прокаливания образовавшихся гидроксидов вследствие их эффективного взаимодействия уже на стадии формирования прекурсора [24, 25]. Кроме того, анионообменное осаждение протекает в стационарном режиме при постоянном значении pH, не требует тщательного контроля условий и корректировки кислотности среды.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных синтезу ЖЭГ, в литературе обнаруживаются разночтения, связанные с условиями образования и существования фазы граната. Как известно, в системе  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$  помимо феррита-граната  $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  возможно существование и других сложнооксидных фаз:  $\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  и др. [26]. Их термодинамическая устойчивость зависит от радиуса иона лантаноида. При большом радиусе  $\text{Ln}^{3+}$ , например у  $\text{Pr}^{3+}$ , при атмосферном давлении стабильна только фаза ортоферрита  $\text{LnFeO}_3$ , имеющего структуру перовскита, а для эрбия характерно образование фаз граната и перовскита (уравнения (2) и (3)), причем более стабильна фаза граната [27]:

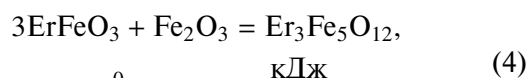


$$\Delta H_{298}^0 = -36 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$



$$\Delta H_{298}^0 = -84 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Согласно [26–28],  $\text{LnFeO}_3$  формируется при температурах 700–900°C, в то время как образование граната из исходных оксидов происходит при более высоких температурах (>1100°C). Также сообщается, что ортоферрит реагирует с оксидом железа(III) с образованием граната:



$$\Delta H_{298}^0 = -192.7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Авторы [29], напротив, утверждают, что при золь-гель синтезе сначала образуется гранат (при 800°C), который при повышении температуры до 1000°C переходит в фазу ортоферрита. В настоящей работе изучено влияние режимов термообработки продукта совместного анионообменного осаждения эрбия и железа(III) на процесс об-

разования и стабильность наночастиц феррита-граната эрбия, а также исследованы их размер и морфология.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат железа(III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (х. ч., Химреактивснаб), нитрат эрбия  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (х. ч., Химкрафт) и гелевый сильноосновный анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74, ПАО “Азот”), содержащий в качестве ионогенных групп четвертичные триметиламмониевые группы. Для проведения анионообменного осаждения исходный анионит переводили в карбонатную форму (АВ-17-8 ( $\text{CO}_3$ )) и ОН-форму (АВ-17-8 (ОН)) [20]. Карбонатную форму получали пятикратной обработкой исходной Cl-формы анионита 1 М раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (т : ж = 1 : 2, время на каждой стадии — 1 ч). Анионит в гидроксильной форме получали после обработки исходного анионита 1 М (1 раз) и 2 М (5–6 раз) растворами  $\text{NaOH}$  (т : ж = 1 : 3, время на каждой стадии — 1 ч). Далее аниониты тщательно отмывали от щелочи дистиллированной водой и хранили под слоем воды. Статическую обменную емкость полученных анионитов (СОЕ, ммоль-экв/мл) определяли по 0.1 М  $\text{HCl}$ , как описано в ГОСТ 20255.1-89.

Для проведения анионообменного осаждения водные растворы  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  с концентрацией 0.25 моль/л, взятые в молярном отношении, соответствующем стехиометрии граната ( $n_{\text{Er}} : n_{\text{Fe}} = 3 : 5$ ), приводили в контакт с рассчитанным по формуле (5) объемом набухшего анионита в течение 1 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании верхнеприводной мешалкой со скоростью 50 об/мин.

$$V_{\text{анионита}} = \frac{(C_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{Fe}} + C_{\text{Er}} \cdot V_{\text{Er}}) \cdot 1.5 \cdot a}{\text{СОЕ}}, \quad (5)$$

где  $C_{\text{Fe}}$ ,  $C_{\text{Er}}$  — концентрации исходных растворов железа(III) и Er;  $V_{\text{Fe}}$ ,  $V_{\text{Er}}$  — объемы исходных рас-

творов, мл; СОЕ — статическая обменная емкость анионита, ммоль-экв/мл.

По окончании процесса анионообменного осаждения контактный раствор с осадком отделяли от анионита при помощи сита с диаметром отверстий 0.25 мм. Для более полного выделения осадка слой анионита промывали дистиллированной водой. Отделенный анионит после его кислотного элюирования анализировали методом комплексометрического титрования на остаточное содержание ионов эрбия и железа [30]. Молярную долю металлов в фазе анионита (табл. 1) рассчитывали по формуле (6):

$$\chi = \frac{n_{\text{анионит}}}{n_{\text{исх}}} \times 100\%, \quad (6)$$

где  $n_{\text{анионит}}$  — суммарное количество молей эрбия и железа в анионите, определенное из анализа элюатов;  $n_{\text{исх}}$  — суммарное количество молей эрбия и железа в исходном растворе.

Кроме того, методами комплексометрического (совместное содержание ионов эрбия и железа) и йодометрического (индивидуальное содержание железа) титрования [31] были изучены контактные растворы и полученные осадки, которые отделяли от растворов центрифугированием. Ошибка определения не превышала 3%.

Определение остаточного содержания ионов металлов в контактном растворе после завершения процесса осаждения позволило рассчитать степень осаждения (С.о.) катионов эрбия и железа(III) по формуле:

$$\text{С.о.} = (n_{\text{к.р.}}/n_{\text{исх}}) \times 100\%, \quad (7)$$

где  $n_{\text{к.р.}}$  — суммарное количество молей эрбия и железа в контактном растворе,  $n_{\text{исх}}$  — суммарное количество металлов в исходном растворе. Исследование состава продуктов осаждения позволило оценить выход осадка (формула (8)) и соотношение катионов эрбия и железа(III) осадка ( $n_{\text{Er}^{3+}}/n_{\text{Fe}^{3+}}$ ) в фазе:

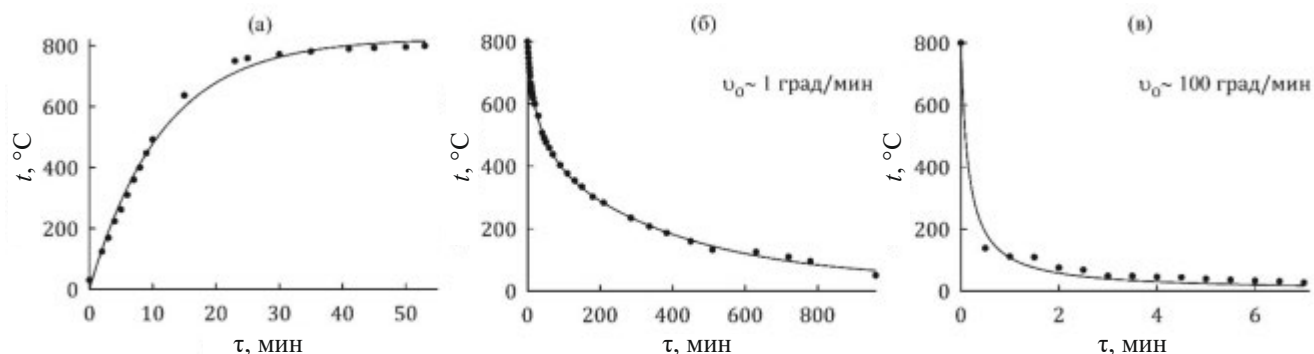
$$\eta = (n_{\text{осадка}}/n_{\text{исх}}) \times 100\%, \quad (8)$$

**Таблица 1.** Условия и результаты совместного анионообменного осаждения железа(III) и эрбия

Наименование образца	Форма анионита	Степень осаждения, %	Молярная доля катионов металлов в фазе анионита, %	pH	Выход осадка, %	$n_{\text{Er}} : n_{\text{Fe}}$
ЖЭГ-ОН	R-ОН	99.9	4	10.9	87	0.6
ЖЭГ- $\text{CO}_3$	$\text{R}_2\text{-CO}_3$	98.7	16	6.3	72	0.5

**Таблица 2.** Условия термической обработки образцов

Режим отжига	Время нагрева образца ( $\tau_n$ ), мин	Скорость нагрева образца ( $v_n$ ), град/мин	Время охлаждения образца ( $\tau_o$ ), мин	Скорость охлаждения образца ( $v_o$ ), град/мин	Время пребывания образца в печи, ч
I	50	15	700	1	18
II	50	15	8	100	5
III	1	800	700	1	17
IV	1	800	8	100	4

**Рис. 2.** Зависимость температуры образца от времени при нагревании в печи (а); охлаждении в печи (б); охлаждении на воздухе (в).

где  $n_{\text{осадка}}$  — суммарное количество молей эрбия и железа в полученном осадке;  $n_{\text{исх}}$  — суммарное количество молей эрбия и железа в исходном растворе.

Полученные осадки после высушивания при 60 °С прокаливали для формирования феррита-граната эрбия при температуре 800 °С. Отжиг осуществляли в различных режимах (табл. 2). В случае режимов I и II продукты анионообменного осаждения помещали в муфельную печь комнатной температуры (скорость нагрева 15 град/мин); отжиг вели в течение 4 ч (без учета времени нагревания), после чего образец либо оставляли в печи до полного остывания (режим I), либо извлекали из горячей печи и остужали на воздухе (режим II). На рис. 2 представлены кривые нагревания (рис. 2а) и охлаждения (рис. 2б, 2в) образцов в процессе температурной обработки.

В остальных случаях прекурсоры помещали в заранее нагретую до 800 °С печь на 4 ч, после чего образец оставляли остывать в печи (режим III) либо охлаждали на воздухе (режим IV).

Электропроводность системы измеряли на кондуктометре Мультитест КСЛ-101 (НПП “Семико”) по методике, описанной в [21].

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе SDT Q600, совмещенном с ИК-Фурье-спектрометром Nicolet 380 с интерфейсом TGA/FT-IR (приставка для анализа газовой фазы). Съемку термограмм выполняли при нагревании со скоростью 10 град/мин в атмосфере воздуха, скорость продувки воздуха составляла 50 мл/мин.

Рентгенограммы снимали на порошках в диапазоне углов  $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$  с шагом  $0.03^\circ$  и скоростью сканирования 1.5 град/мин на автоматизированном рентгеновском дифрактометрическом оборудовании фирмы Shimadzu XRD-7000S ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Исследование продуктов методом ПЭМ выполняли на просвечивающем электронном микроскопе HT-7700 (Hitachi, Япония). Подготовку к исследованию проводили следующим образом: к образцу добавляли этиловый спирт, после чего подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 5 мин. Каплю полученной суспензии наносили на медную сетку диаметром 3 мм и высушивали при комнатной температуре.

Мессбауэровские измерения проводили при комнатной температуре на спектрометре МС-

1104Ем с источником Co57(Rh) на порошковом поглотителе толщиной  $\sim 5$  мг/см<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Подбор оптимальных условий анионообменного осаждения железа и эрбия*

Поскольку в ходе анионообменного осаждения образуются малорастворимые соединения, электропроводность контактного раствора снижается, что позволяет оценить скорость процесса. Получение прекурсоров железо-эрбиевого граната проводили методом анионообменного осаждения с использованием анионитов в OH- и CO<sub>3</sub>-форме.

Ранее в наших работах [21, 22] было показано, что катион железа(III) полностью осаждается в течение первых 5 мин процесса независимо от формы анионита. На рис. 3 приведены зависимости электропроводности системы от времени для OH- и CO<sub>3</sub>-формы анионитов в случае осаждения иона Er<sup>3+</sup> (рис. 3а), а также смеси катионов эрбия и железа(III). Можно заметить, что скорость осаждения ионов эрбия(III) анионитом в OH-форме заметно выше, чем в CO<sub>3</sub>-форме, это связано с более высоким значением рН контактного раствора (10.9) при использовании гидроксильной формы анионита по сравнению с анионитом в карбонатной форме (рН 6.3). Снижение рН в последнем случае можно объяснить частичным гидролизом карбоната эрбия, приводящим к формированию гидроксо-

карбоната Er(OH)<sub>3-2x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> и углекислого газа [32, 33].

При совместном анионообменном осаждении эрбия и железа(III) в случае применения гидроксильной формы анионита степень осаждения достигает 99.9% менее чем за 10 мин, тогда как при использовании карбонатной формы 98.5% ионов металлов осаждается за  $\sim 20$  мин. Увеличение скорости совместного осаждения катионов металлов при использовании карбонатной формы анионита, возможно, является результатом того, что фаза гидроксида железа выступает коллектором эрбийсодержащей фазы.

Несмотря на практически полное извлечение катионов металлов из раствора, выход осадка заметно ниже 72–87% (табл. 1), это связано как с его потерями с промывными водами, так и с осаждением части осадка на зернах ионита [33]. При использовании анионита в карбонатной форме содержание катионов эрбия и железа(III) в фазе анионита составляет 16%. Подобное явление уже наблюдалось нами при осаждении Fe<sup>3+</sup> с катионами иттербия [20] и гадолиния [21] и является следствием формирования в этом случае осадков с повышенными адгезионными свойствами.

При применении АВ-17-8 (ОН) происходит образование осадка с меньшими адгезионными свойствами, что обеспечивает высокий выход продукта осаждения (87%) наряду с низким содержанием катионов металлов в фазе анионита (4%). Кроме того, формируется прекурсор стехиометрического состава, что обусловлено бли-

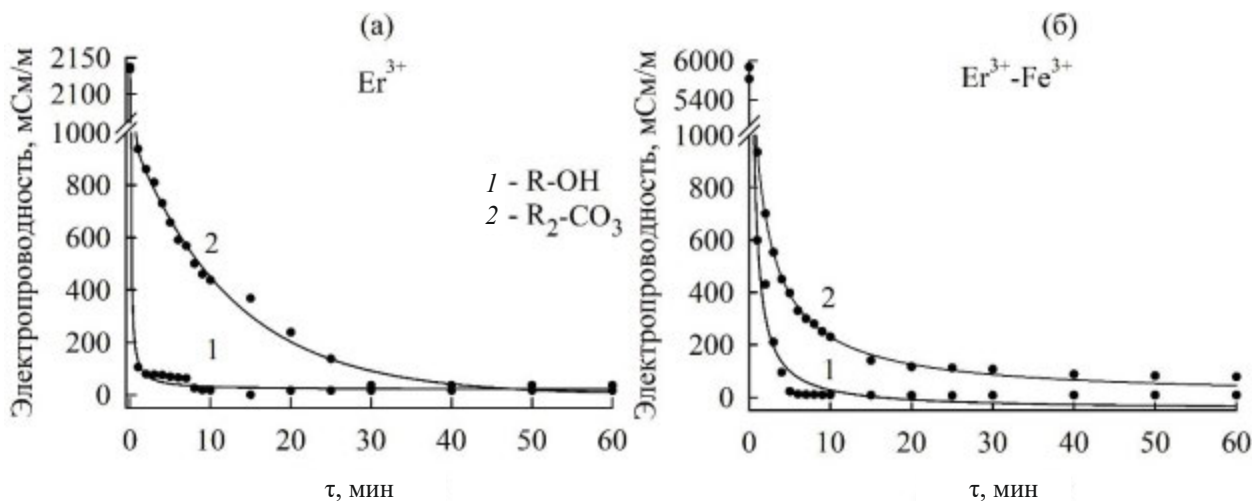


Рис. 3. Зависимость электропроводности реакционной смеси/контактного раствора от времени и формы анионита в процессе осаждения: (а) — иона эрбия; (б) — смеси катионов Fe<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>.

зостью скоростей анионообменного осаждения ионов эрбия и железа в данных условиях.

Определены оптимальные условия синтеза прекурсоров железо-эрбиевого граната (ЖЭГ-ОН): анионит в гидроксильной форме; концентрация растворов  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , взятых в молярном отношении, соответствующем стехиометрии граната ( $n_{\text{Er}} : n_{\text{Fe}} = 3 : 5$ ), 0.25 М; время 1 ч; перемешивание верхнеприводной мешалкой, температура 22–24 °С.

#### *Влияние условий термической обработки на выход фазы железо-эрбиевого граната*

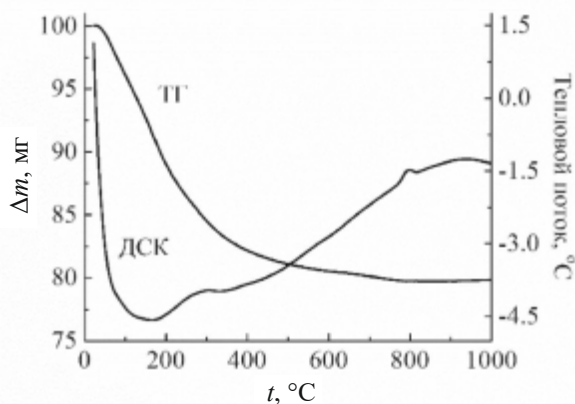
Для формирования фазы граната необходимым этапом является отжиг прекурсоров, причем температура отжига в значительной степени зависит от метода его синтеза [12, 14, 18]. С целью определения оптимальной температуры отжига продуктов анионообменного осаждения был проведен термический анализ образца ЖЭГ-ОН (рис. 4). Кривая ТГ демонстрирует плавное уменьшение массы образца при нагреве в температурном диапазоне 30–600 °С. Общая потеря массы составляет 20.1%, что хорошо согласуется с теоретическими значениями для стехиометрического состава прекурсора  $3\text{Er}(\text{OH})_3 \cdot 5\text{Fe}(\text{OH})_3$  (18.0%). Избыточная потеря массы может быть связана с удалением воды и углекислого газа, сорбированных образцом из воздуха.

Эндоэффекты на кривой ДСК в области 100–350 °С связаны с удалением сорбированной воды и разложением гидроксидов. При температуре 797 °С на кривой ДСК наблю-

дается небольшой экзоэффект, связанный, по-видимому, с началом кристаллизации фазы граната. На основании полученных данных отжиг продуктов анионообменного осаждения проводили при температуре 800 °С.

Взаимодействие гидроксидов эрбия и железа приводит к формированию как феррита-граната, так и перовскита  $\text{ErFeO}_3$ . Оба процесса являются термодинамически обусловленными, однако благодаря более низкому значению стандартной энтальпии образования ( $\Delta H_{298}^0 = -84$  кДж/моль) формирование железо-эрбиевого граната предпочтительно [27]. Кроме того, термодинамически обусловленным является переход ортоферрита эрбия в железо-эрбиевый гранат (уравнение (3),  $\Delta G^0 = -205.7$  кДж/моль), причем вследствие возрастания энтропии в ходе процесса его термодинамическая обусловленность с повышением температуры отжига немного увеличивается (при температуре 800 °С  $\Delta G^0 = -239$  кДж/моль, а при 900 °С  $\Delta G^0 = -244$  кДж/моль).

Таким образом, перовскит можно рассматривать как метастабильную фазу, формирующуюся при более низкой температуре и за более короткое время в системе  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  в ходе высокотемпературной обработки. Однако описание в литературе условий и механизма формирования фаз граната и перовскита эрбия, а также их взаимных переходов имеет противоречивый характер, поэтому мы предприняли исследование влияния параметров отжига образца ЖЭГ-ОН (табл. 2) на структуру и морфологию образующихся продуктов. Отжиг проводили в разных режимах (I–IV) при температуре 800 °С в течение 4 ч. Время нагрева и охлаждения образцов варьировалось, вследствие чего менялось и время пребывания образцов в печи от 4 до 18 ч. Образцы 1 и 2 (табл. 3) помещали в муфельную печь комнатной температуры, при этом скорость нагрева печи составляла ~15 град/мин (рис. 2). Образцы 3 и 4 (табл. 3) помещали в печь, заранее разогретую до целевой температуры. После завершения процесса отжига образцы 1 и 3 постепенно охлаждали в муфельной печи, в то время как образцы 2 и 4 извлекали из горячей печи и охлаждали при комнатной температуре (закалка продуктов отжига). Состав полученных образцов определяли при помощи рентгенофазового анализа. Результаты представлены на рис. 5а–5г и в табл. 3.

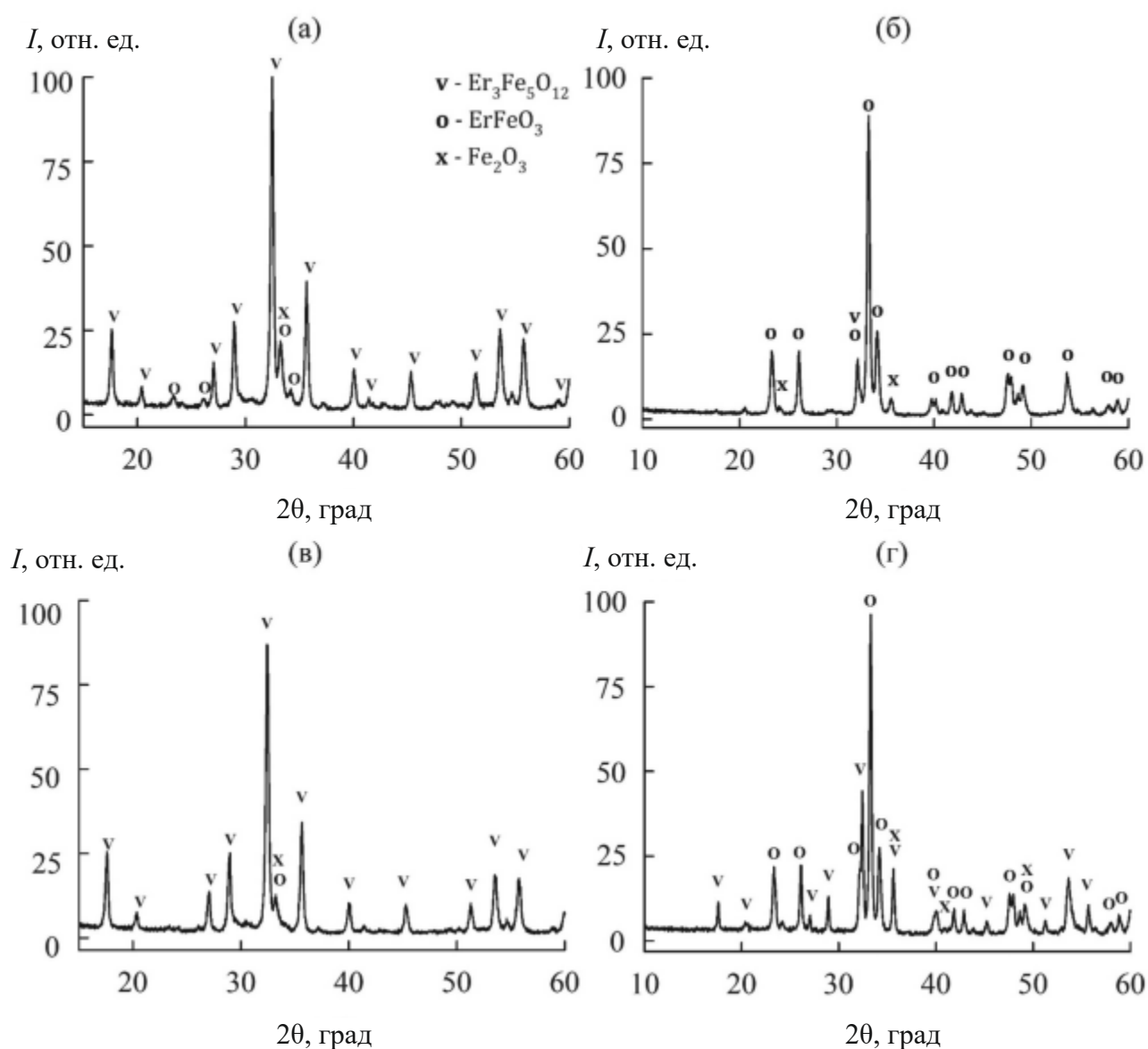


**Рис. 4.** Термограмма (кривые ТГ и ДСК) продукта анионообменного осаждения.



**Таблица 3.** Результаты отжига образца ЖЭГ-ОН при температуре 800°C в различных режимах

Номер образца	Режим отжига	Фазовый состав продукта, %			Размер ОКР, нм
		$\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$\text{ErFeO}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
1	I	92	5	3	$26 \pm 3$
2	II	2	91	6	—
3	III	95	4	1	$27 \pm 2$
4	IV	51	43	6	$31 \pm 5$

**Рис. 5.** Результаты рентгенофазового анализа продуктов отжига образцов ЖЭГ-ОН: (а) – образец 1; (б) – образец 2; (в) – образец 3; (г) – образец 4.



Установлено, что значительное влияние на формирование фазы граната оказывает время температурной обработки образца. Охлаждение продуктов отжига в муфельной печи (образцы 1 и 3, табл. 3) характеризуется медленным снижением температуры ( $\sim 1$  град/мин), что увеличивает общее время температурного воздействия на образец. При этом обеспечиваются необходимые условия для более полного перехода метастабильной фазы перовскита в более термодинамически обусловленное состояние — структуру граната (реакция (4)). Закалка образца путем извлечения его из горячей печи с последующим охлаждением при комнатной температуре, напротив, приводит к стабилизации фазы перовскита (образцы 2 и 4) [34].

В то же время при сравнении результатов, полученных при проведении обжига в режимах II и IV (образцы 2 и 4, табл. 3), можно заметить, что медленный нагрев образца, предшествующий стадии отжига, приводит к увеличению доли перовскита в конечном продукте. Это, вероятно, связано с тем, что фаза перовскита, образующаяся при более низкой температуре, формируется уже в ходе нагрева образца. В большинстве исследований, направленных на синтез ферритов-гранатов РЗМ, не учитывают режимы нагрева и охлаждения образцов. Однако, возможно, именно недооценка параметров температурной обработки прекурсоров является причиной противоречивых литературных данных.

По нашему мнению, в ходе обжига смеси гидроксидов эрбия и железа(III) сначала идет быстрое образование перовскита, поскольку для этого требуется более низкая температура [35]. При дальнейшем отжиге осуществляется медленный переход  $\text{ErFeO}_3$  в более термодинамически устойчивую фазу феррита-граната, что и является лимитирующей стадией всего процесса. Закалка образца стабилизирует метастабильную структуру перовскита.

Интересно, что размер области когерентного рассеяния (ОКР, табл. 3), рассчитанный на основании данных РФА по полуширине трех основных пиков фазы ЖЭГ ( $32.4^\circ$ ,  $35.6^\circ$ ,  $28.9^\circ$ ) с использованием формулы Шеррера, практически не зависит от режима отжига образцов и продолжительности их нахождения в печи. Вероятно, переход перовскит–гранат препятствует агломерации в результате спекания частиц.

На основании полученных данных был установлен оптимальный режим отжига гидроксидного прекурсора для получения высокого выхода фазы феррита-граната эрбия: быстрый нагрев ( $\sim 800$  град/мин) образца (образец помещается в нагретую печь), выдерживание при  $800^\circ\text{C}$  в течение 4 ч и медленное охлаждение (образец остается в печи до ее охлаждения).

Образец 3, полученный в оптимальных условиях, представляет собой в основном фазу феррита-граната (95%) с небольшой примесью перовскита (табл. 3). Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (рис. 6а), он состоит из частиц, имеющих близкую к сферической форму и средний размер 25 нм. На рис. 6б представлена гистограмма распределения частиц полученного граната по размерам. Данные, полученные путем обсчета более 100 частиц, свидетельствуют о том, что форма кривой распределения описывается функцией Гаусса, что подтверждает результаты РФА об отсутствии агломерации частиц.

Данные РФА образца 3 были подтверждены также мессбауэровской спектроскопией. Спектр, представленный на рис. 7а, включает несколько зеемановских секстетов. Для выявления неэквивалентных позиций и состояний железа вычислено распределение вероятности сверхтонких полей в экспериментальном спектре для двух различных состояний железа (рис. 7б). Пики на распределении  $P(H)$  свидетельствуют о возможных неэквивалентных позициях железа. В соответствии с этой информацией сформирован модельный спектр, состоящий из четырех секстетов с показанными на рисунке величинами химического сдвига и квадрупольного расщепления. Модельный спектр подогнан к экспериментальному спектру при варьировании всех параметров сверхтонкой структуры. Результат подгонки приведен в табл. 4.

Основная часть образца (95.3 мас. %) соответствует результатам рентгенофазового анализа. Интересно, что на мессбауэровском спектре, в отличие от данных РФА, отсутствуют даже следы фазы перовскита, но представлена компонента гематита (4.7 мас. %).

Локальная структура катионов  $^{57}\text{Fe}$  хорошо согласуется с данными [36, 37]. Железо находится в двух неэквивалентных кристаллографических позициях кристаллической решетки грана-

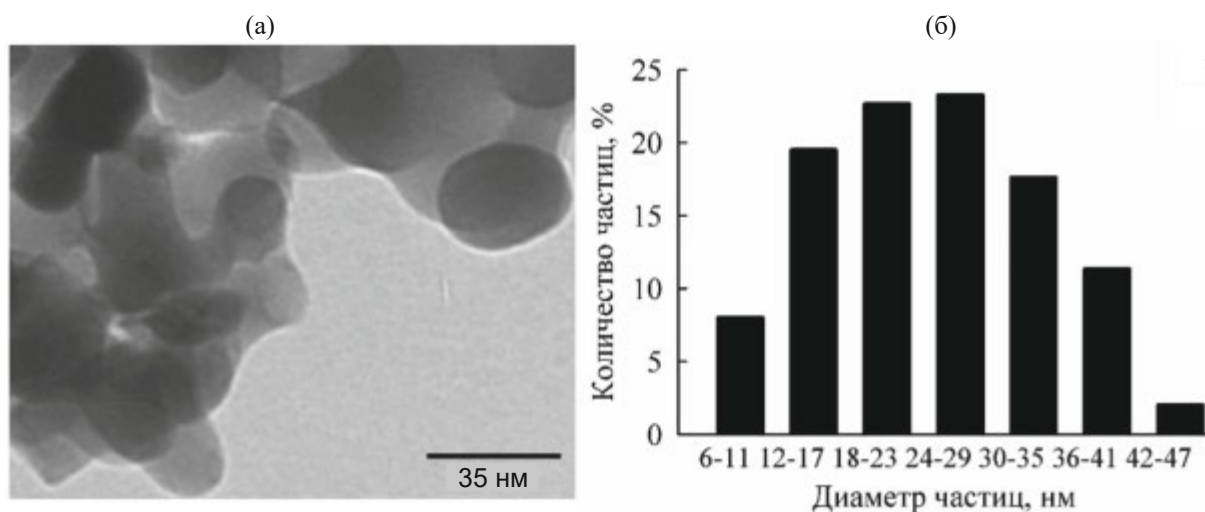


Рис. 6. Электронные микрофотографии (ПЭМ) (а) и гистограмма распределения по размерам (б) частиц образца, полученного в оптимальных условиях.

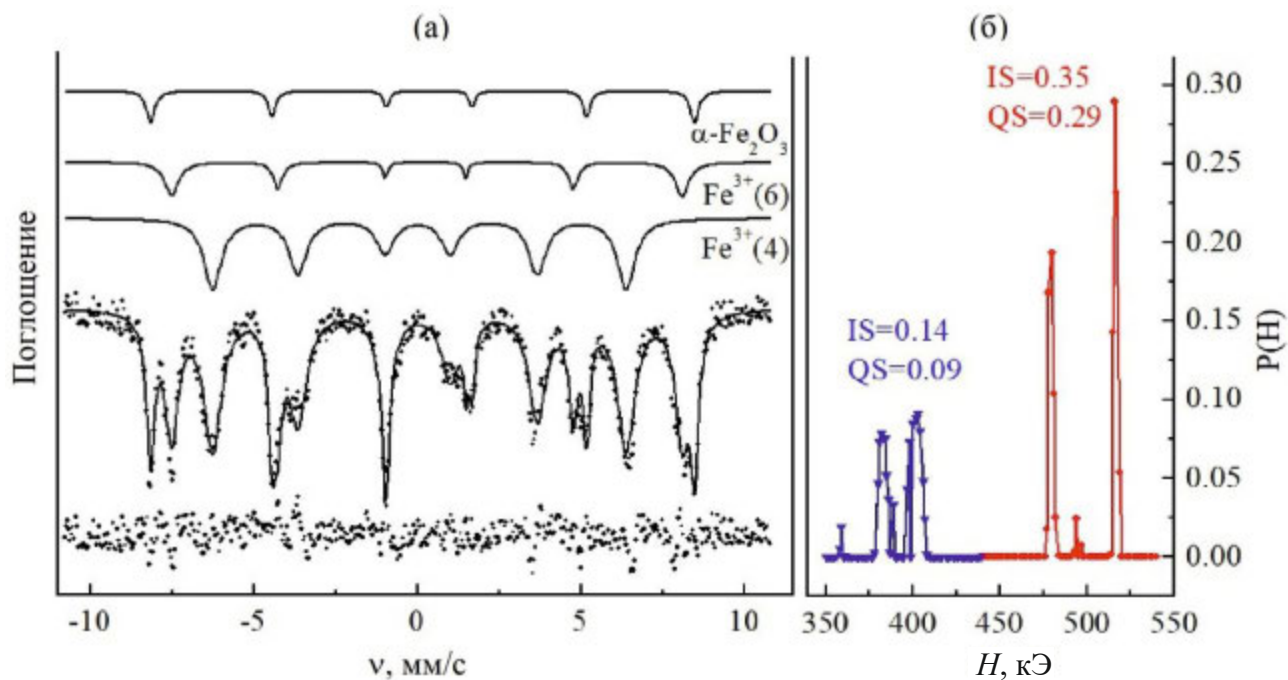


Рис. 7. Мессбауэровский экспериментальный спектр образца 3 (а), его компоненты (цветные линии) и спектр ошибки (разность вычисленного и экспериментального спектров); (б) – распределение вероятности сверхтонких полей в экспериментальном спектре.

Таблица 4. Мессбауэровские параметры образца 3

$IS$ , мм/с $\pm 0.01$	$H$ , кЭ $\pm 5$	$QS$ , мм/с $\pm 0.02$	$W_{34-16}$ , мм/с $\pm 0.02$	$A$ , дол. % $\pm 0.03$	Позиция
0.37	518	-0.41	0.19–0.29	0.23	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
0.38	485	0	0.24–0.48	0.31	$\text{Fe}^{3+}(\text{октаэдр})$
0.13	394	0.66	0.25–0.37	0.20	$\text{Fe}^{3+}(\text{тетраэдр})$
0.16	393	-0.58	0.49	0.26	$\text{Fe}^{3+}(\text{тетраэдр})$

Примечание.  $IS$  – изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $H$  – сверхтонкое поле на ядре железа;  $QS$  – квадрупольное расщепление;  $W_{34-16}$  – ширина линий поглощения внутренних 34 и внешних 16 линий секстета;  $A$  – долевая заселенность позиции.

та, образованных октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами. На это указывают характерные значения изомерного химического сдвига (табл. 4). Соотношение относительной заселенности этих позиций близко к результатам для объемных образцов железо-эрбиевого граната [37, 38], что подтверждает отсутствие в полученном материале существенных дефектов кристаллической решетки.

Можно отметить, что тетраэдрическая подрешетка распадается на две примерно равные по заселенности позиции, это может быть вызвано двумя факторами: разной степенью искажения тетраэдрического окружения железа и различным направлением магнитного момента в этих узлах. Однако близость структурных параметров полученных наночастиц к равновесной фазе и близкие значения сверхтонких полей в неэквивалентных тетраэдрических состояниях, скорее всего, указывают на второй фактор.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе для получения наноструктурированных порошков железо-эрбиевого граната со средним размером частиц 25 нм предложен метод анионообменного осаждения Er и Fe(III) с использованием отечественной ионообменной смолы АВ-17-8 в ОН-форме, который обеспечивает высокий выход стехиометрического, однородного по фазовому и химическому составу и активного прекурсора. Показано, что существенное влияние на формирование фазы граната оказывает режим отжига полученного продукта осаждения, в частности, время его термической обработки, условия нагрева и охлаждения.

Установлено, что процесс образования железо-эрбиевого граната протекает через быстрое формирование промежуточной фазы перовскита ( $\text{ErFeO}_3$ ), которая медленно переходит в более термодинамически устойчивую фазу феррита-граната ( $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ). Охлаждение образца до комнатной температуры в печи обеспечивает формирование практически чистой фазы граната, в то время как быстрое охлаждение (закалка) продукта отжига приводит к значительному увеличению доли перовскита и оксида железа(III).

Согласно данным мессбауэровской спектроскопии, полученные в оптимальных условиях наночастицы железо-эрбиевого граната содер-

жат незначительную примесь гематита и характеризуются высоким совершенством кристаллической структуры, соответствующей объемным образцам.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES 0287-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ristic M., Nowik I., Popovic S. et al. // Mater. Lett. 2003. V. 57. № 16–17. P. 2584.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01315-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01315-0)
2. Lataifeh M.S., Mahmood S., Thomas M.F. // Phys. B: Condens. Matter. 2002. V. 321. № 1–4. P. 143.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00840-2](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00840-2)
3. Pavasaryte L., Katelnikovas A., Momot A. et al. // J. Lumin. 2019. V. 212. P. 14.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.005>
4. Cornelissen L.J., Liu J., Duine R.A. et al. // Nat. Phys. 2015. V. 11. № 12. P. 1022.  
<https://doi.org/10.1038/nphys3465>
5. Boudiar T., Payet-Gervy B., Blanc-Mignon M.-F. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 284. P. 77.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.06.046>
6. Tholkappiyan R., Vishista K. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 351. P. 1016.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.193>
7. Petrov D. // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 87. P. 136.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.03.005>
8. Nakamoto R., Xu B., Xu C. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. № 2. P. 024434.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.024434>
9. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1272.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
10. Tomasello B., Mannix D., Geprags S. et al. // Ann. Phys. (NY). 2022. V. 447. P. 169117.  
<https://doi.org/10.1016/j.aop.2022.169117>
11. Maignan A., Singh K., Simon Ch. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 3.  
<https://doi.org/10.1063/1.4776716>
12. Zheng J., Fu Q., Chen X. et al. // J. Mater. Sci. - Mater. Electron. 2021. V. 32. № 1. P. 290.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-04775-9>

13. *Bsoul I., Olayaan R., Lataifeh M. et al.* // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 7. P. 076114.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab198b>
14. *Ristic M., Popovic S., Music S. et al.* // J. Alloys Compd. 1997. V. 256. № 1–2. P. 27.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02951-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02951-9)
15. *Patron L., Carp O., Mindru I. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. № 1. P. 307.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-007-8839-4>
16. *Xu H., Yang H., Lu L.* // J. Mater. Sci. - Mater. Electron. 2008. V. 19. № 6. P. 509.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-007-9372-8>
17. *Shaiboub R.E., Ibrahim N.B.* // J. Nanosci. 2014. V. 2014. P. 158946.  
<https://doi.org/10.1155/2014/158946>
18. *Tsidaeva N., Nakusov A., Khaimanov S. et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 4. P. 972.  
<https://doi.org/10.3390/nano11040972>
19. *Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. и др.* // Теор. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 4. С. 575.
20. *Сайкова С.В., Киришева Е.А., Фадеева Н.П. и др.* // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 2. С. 158.
21. *Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Киришева Е.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1191.
22. *Ivantsov R., Evsevskaya N., Saikova S. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2017. V. 226. P. 171.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.016>
23. *Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. и др.* // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 77.
24. *Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. и др.* // Стекло и керамика. 2013. № 70. С. 225.
25. *Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. и др.* // Стекло и керамика. 2014. № 71. С. 57.
26. *Kimizuka N., Yamamoto A., Ohashi H. et al.* // J. Solid State Chem. 1983. V. 49. № 1. P. 65.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(83\)90217-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(83)90217-7)
27. *Kanke Y., Navrotsky A.* // J. Solid State Chem. 1998. V. 141. № 2. P. 424.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7969>
28. *Glasser L.* // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 78. P. 93.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.06.013>
29. *Opuchovic O., Kareiva A., Mazeika K. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 422. P. 425.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.041>
30. *Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В.* Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2018. 198 с.
31. *Шануро С.А.* Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1973. С. 344.
32. *Spahiu K., Bruno J.* A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises. Cerdanyola: MBT Tecnologia Ambiental, 1995. P. 91.  
[https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/28/019/28019633.pdf?r=1](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/28/019/28019633.pdf?r=1)
33. *Evsevskaya N., Pikurova E., Saikova S.V. et al.* // ACS Omega. 2020. V. 5. № 9. P. 4542.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03877>
34. *Saikova S., Pavlikov A., Karpov D. et al.* // Materials. 2023. V. 16. № 6. P. 2318.  
<https://doi.org/10.3390/ma16062318>
35. *Tretyakov Y.D., Sorokin V.V., Kaul A.R. et al.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 18. № 3. P. 253.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90104-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90104-3)
36. *Dabrowa J., Cieslak J., Zajusz M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 6. P. 3844.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.052>
37. *Mohaidat Q.I., Lataifeh M., Mahmood S.H. et al.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 30. P. 2135.  
<https://doi.org/10.1007/s10948-017-4003-y>
38. *Gutlich P., Bill E., Trautwein A.X.* Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications. Springer Science & Business Media, 2010. P. 569.

# THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT CONDITIONS ON THE PRODUCTION OF ULTRAFINE IRON-ERBIUM GARNET POWDERS USING ANION RESIN EXCHANGE PRECIPITATION

S. V. Saikova<sup>a, b</sup>, E. A. Kirshneva<sup>b, \*</sup>, N. P. Fadeeva<sup>a</sup>, O. A. Bayukov<sup>c</sup>,  
Yu. V. Knyazev<sup>c</sup>, M. N. Volochaev<sup>c</sup>, A. S. Samoilo<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Institute of Chemistry and Chemical Technology, Krasnoyarsk Science Center (Federal Research Center), Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

<sup>b</sup> *Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

<sup>c</sup> *Kirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk Scientific Center (Federal Research Center), Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

\*e-mail: eakirshneva@gmail.com

Iron-erbium garnet is characterised by low magnetic losses, relatively high magnetisation, high thermal stability and it is used in radio electronics, computing, laser and microwave technology. This work proposes a method for the preparation of nanostructured  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  powders, including the anion-exchange resin coprecipitation of erbium and iron(III) ions and further temperature treatment of the products. Optimal conditions for anion exchange resin precipitation of a stoichiometric highly active precursor were determined and the influence of the heat treatment regime on the formation process and stability of erbium ferrite-garnet nanoparticles was investigated. The resulting nanomaterials were characterised by X-ray phase analysis, electron microscopy, thermal analysis and Mossbauer spectroscopy. This synthesis method ensures the formation of iron-erbium garnet with a particle size of  $26 \pm 4$  nm at a temperature of 800°C. The established patterns can be used to develop new methods for the synthesis of rare earth compounds with a garnet structure.

**Keywords:** anion exchange resin precipitation, synthesis, iron, erbium, garnet, nanopowders

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.49+546.831.4+543.424.2

СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
ОКСОФТОРИДОЦИРКОНАТА КАЛИЯ  $K_2Zr_3OF_{12}$ © 2024 г. Е. И. Войт<sup>а</sup>, \*, Н. А. Диденко<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: evoit@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 14.06.2024 г.

После доработки 24.08.2024 г.

Принята к публикации 27.08.2024 г.

Нагреванием водной суспензии  $KZrF_5$  получен оксофторидоцирконат состава  $K_2Zr_3OF_{12}$  и методами ДТА-ТГА, РФА, ИК- и КР-спектроскопии изучено его строение и термическое разложение. При полном гидролитическом разложении  $K_2Zr_3OF_{12}$  при 620°C образуется преимущественно смесь моноклинных фаз  $K_2ZrF_6$  и  $ZrO_2$ . Получены, систематизированы и проанализированы экспериментальные ИК- и КР-спектры оксофторидоцирконата  $K_2Zr_3OF_{12}$  и продуктов его нагревания. На основании результатов квантово-химических расчетов проведено отнесение полос в экспериментальных спектрах.

**Ключевые слова:** комплексные фториды циркония, оксофторидоцирконат калия, колебательная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X24120063, EDN: IWPUNHW

## ВВЕДЕНИЕ

Оксофторидоцирконат  $K_2Zr_3OF_{12}$  относится к семейству соединений с общей формулой  $A_2M_3OF_{12}$  ( $A = Rb^+, Ti^+, NH_4^+$ ;  $M = Zr^{4+}, Hf^{4+}$ ) [1–5]. В ряду крупных одновалентных катионов, образующих соли  $A_2M_3OF_{12}$ , ион  $K^+$  имеет наименьший ионный радиус (1.78 Å) [6]. Образование изоформульного аналога с большим катионом  $Cs^+$  (2.02 Å) установлено также для церия(IV) — редкоземельного элемента из семейства лантаноидов [7].

К настоящему времени исследованы кристаллические структуры представителей этого ряда соединений:  $Rb_2Zr(Hf)_3OF_{12}$  [1],  $Ti_2Zr_3OF_{12}$  [2] и  $K_2Zr(Hf)_3OF_{12}$  [4, 5]. К структурным особенностям рассматриваемой группы соединений  $A_2M_3OF_{12}$  ( $A = K^+, Rb^+, Ti^+, NH_4^+$ ;  $M = Zr^{4+}, Hf^{4+}$ ) относится конденсация  $M^{IV}$ -многогранников в кластеры типа  $M_6X_{34}$  ( $X = F^-, O^{2-}$ ), а также форма вхождения кислорода с образованием группировки  $[M_3O]$ , центрированной тридентатно-мостиковым атомом O ( $\mu_3$ -O).

Следует отметить, что изоструктурные соединения  $A_2Zr_3OF_{12}$  ( $A = K^+, Rb^+, Ti^+, NH_4^+$ )

с анионной подрешеткой, построенной гексаэдрическими единицами  $[Zr_6O_4F_{30}]$  ( $KЧ(Zr^{4+}) = 8$ ) [2, 4], генетически связаны с другим семейством фторидоцирконатов состава  $A_7M_6F_{31}$  ( $A = Na^+, K^+$ ) структурного типа  $Na_7Zr_6F_{31}$ . Комплексный анион  $Na_7Zr_6F_{31}$  образован кубооктаэдрическими группировками  $[Zr_6F_{36}]$  ( $KЧ(Zr^{4+}) = 8$ ) [8]. Структуры  $A_2Zr_3OF_{12}$  и  $A_7M_6F_{31}$  являются производными от исходной базовой решетки флюорита [9]. В работе [10] методом ЯМР исследованы ионно-транспортные свойства  $Ti_2Zr_3OF_{12}$  и  $Rb_2Zr_3OF_{12}$ . Изучена ионная проводимость допированных фаз  $Ti_2Zr_{3-x}M_xOF_{12-x}$  ( $M = In^{3+}, Y^{3+}$ ) [10].

Соединение  $Rb_2Zr(Hf)_3OF_{12}$  получено в качестве побочного продукта (наряду с  $RbMF_5$ ) в результате твердофазного синтеза в системе  $RbF-MF_4$  при 600°C в атмосфере  $Ar/HF$  в присутствии следов  $H_2O$  [1]. Кристаллы  $Ti_2Zr_3OF_{12}$  выращены из расплава  $TiF_4-ZrF_4-ZrO_2$  [2], а порошок  $K_2Zr_3OF_{12}$  синтезирован методом микроволнового гидротермального синтеза в системе  $ZrF_4-KOH-H_2O$  [4]. Согласно работам [3, 11], аммонийное производное получено в результате термоллиза и пирогидролиза  $\gamma-NH_4ZrF_5$ . Хотя



условия получения отдельных оксофторидов состава  $A_2Zr(Hf)_3OF_{12}$  ( $A = Rb^+, K^+, NH_4^+$ ) различаются, общим для них является гидролитическое разложение фторидометаллатов с заменой части ионов  $F^-$  на  $O^{2-}$  (ионные радиусы близки [6]) в кристаллической решетке фторида.

Известно большое число работ по изучению колебательных спектров фторидоцирконатов с различающимися комплексными анионами и внешнесферными катионами [12–16], а также оксофторидных фаз [17, 18], но до сих пор ИК- и КР-спектры оксофторидоцирконатов  $A_2Zr_3OF_{12}$  ( $A = K^+, Rb^+, Tl^+, NH_4^+$ ) с гексаядерными единицами  $Zr_6O_4F_{30}$  в структуре плохо изучены. Так, в работе [19] приведен ИК-спектр продукта гидротермального синтеза, которому приписана формула  $(NH_4)Zr_2F_9$ . Однако по наличию в его спектре полосы при  $669\text{ см}^{-1}$ , отвечающей валентному колебанию связи  $Zr-O$  группы  $[Zr_3O]$ , можно однозначно говорить об образовании фазы оксофторидоцирконата состава  $(NH_4)_2Zr_3OF_{12}$  [3]. В работе [20] приведены только ИК-спектры соединений  $A_2Zr_3OF_{12}$  ( $A = K^+, Rb^+$ ) без их описания.

В настоящей работе изучена термическая стабильность соединения  $K_2Zr_3OF_{12}$ . С целью систематизации и обобщения спектроскопических данных получены колебательные спектры  $K_2Zr_3OF_{12}$  и приведена их интерпретация на основе квантово-химических расчетов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящем исследовании исходным соединением для получения  $K_2Zr_3OF_{12}$  служил кристаллогидрат состава  $KZrF_5 \cdot H_2O$ , синтезированный из водного раствора фтористоводородной кислоты по следующей методике. Навеску 5.34 г (20 ммоль) цирконила азотнокислого 2-водного (ч. д. а.,  $\geq 99\%$ ) растворяли в смеси 10 мл  $H_2O$  и 3 мл 40%-ной  $HF$  (ос. ч., 99.99%) при комнатной температуре. В полученный раствор добавляли раствор 1.88 г (20 ммоль)  $KF \cdot 2H_2O$  в 20 мл  $H_2O$ . Мелкокристаллический осадок, образующийся сразу после смешивания компонентов, по данным РФА, соответствует  $KZrF_5 \cdot H_2O$  моноклинной модификации (карта PDF-2 № 01-075-0729(C)).

Предшественником фазы  $K_2Zr_3OF_{12}$  является триклинная модификация  $KZrF_5$  (карта PDF-2 № 01-087-1840(C)). Соединение  $KZrF_5$  получено

методом термической дегидратации  $KZrF_5 \cdot H_2O$  при его нагревании на дериватографе до  $120^\circ\text{C}$ .

Согласно данным работы [21],  $KZrF_5$  имеет относительно низкую растворимость в воде (0.94 мас. % при  $25^\circ\text{C}$ ). Соединение  $K_2Zr_3OF_{12}$  было получено в результате водного гидролиза соли  $KZrF_5$  при кипячения ее водной суспензии в течение 1 ч. По окончании раствор имел кислую реакцию. После завершения процесса твердую фазу отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали на фильтре водой и высушивали на воздухе. Индивидуальность полученного соединения установлена методом РФА путем сравнения его экспериментальной дифрактограммы с теоретической для соединения  $K_2Zr_3OF_{12}$  [4]. Порошковая дифрактограмма синтезированного образца хорошо согласуется с рассчитанной на основе рентгеноструктурного исследования порошка, что подтверждает его чистоту и монофазность (рис. 1, кривая 1).

Соединения  $KZrF_5 \cdot H_2O$  и  $K_2Zr_3OF_{12}$  (навески образцов 150 и 101 мг соответственно) нагревали на дериватографе Q-1000 MOM в атмосфере воздуха со скоростью 2.5 и 5 град/мин, в качестве эталона использовали  $Al_2O_3$ .

Рентгенодифракционные данные для синтезированных соединений получали на дифрактомет-

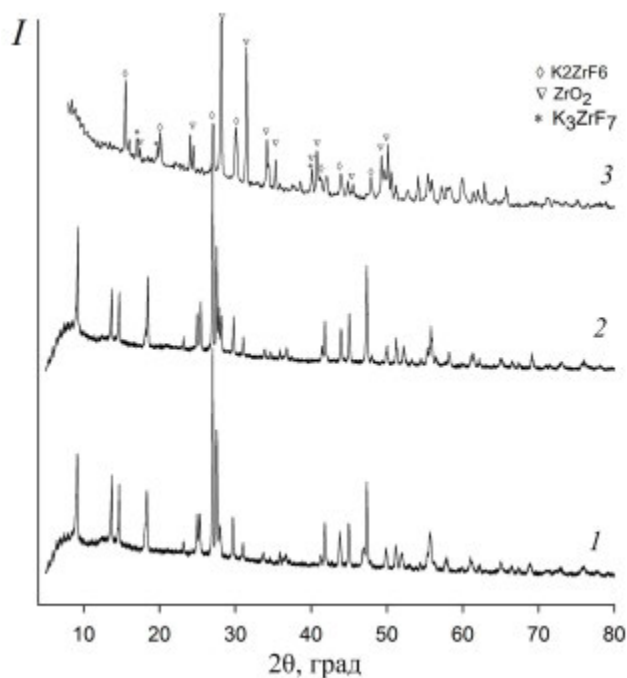


Рис. 1. Рентгенограммы соединения  $K_2Zr_3OF_{12}$  (экспериментальная (1)) и продуктов его нагревания до  $400^\circ\text{C}$  (2) и  $620^\circ\text{C}$  (3).

рах Stoe Stadi P ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , Ge-монокроматор) и Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение, графитовый монокроматор). Для получения информации о составе продуктов использовали банк порошковых данных PDF-2.

ИК-спектры записывали в области  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре с помощью прибора IR-Affinity на окне KRS-5 с образцов, приготовленных в виде суспензий в вазелиновом масле. Регистрацию КР-спектров исследуемых соединений проводили на спектрометре RFS100/S (лазер Nd : YAG,  $\lambda = 1064 \text{ нм}$ ) с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ .

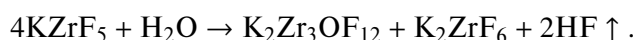
Для отнесения полос в спектрах  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  проведены квантово-химические расчеты с использованием пакета программ GAMESS [22]. Расчеты выполнены в рамках теории функционала локальной плотности в сочетании с обменно-корреляционным потенциалом B3lyp. Для атомов Zr(IV) и К использован базисный набор LANL2DZ с остоным потенциалом и набор базисных функций 631-G(dp) для атомов F и O. Выбор модельных кластеров проведен с учетом известных структурных данных. Расчет равновесной геометрии и частот нормальных колебаний выполнен в гармоническом приближении. Результаты получены с использованием оборудования ЦКП “Дальневосточный вычислительный ресурс” ИАПУ ДВО РАН (<https://cc.dvo.ru>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

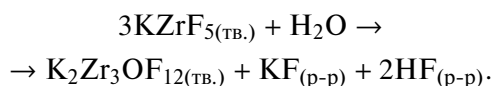
### Термическое поведение исходного соединения

#### $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

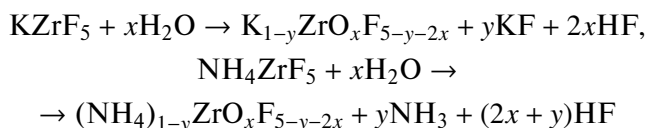
Исследование термического разложения соединения  $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  показало, что в условиях динамического нагрева до  $400^\circ\text{C}$  (на дериватографе) в атмосфере воздуха (относительная влажность 30%), по данным РФА, образуются смеси  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  и  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  (монокл., карта № 00-044-0843(I)), т.е. для  $\text{KZrF}_5$ , в отличие от  $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$  [3, 11], процесс пирогидролиза протекает с диспропорционированием по реакции:



Экспериментальная суммарная убыль массы равна 10.0% ( $\Delta m = 9.67\%$ ). Монофазный продукт  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  был получен методом гидролитического разложения соли по схеме:



В этом случае молярное отношение исходных компонентов (3 : 1) в реакциях твердофазной конверсии  $\text{AZrF}_5$  в целевой продукт  $\text{A}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  одинаково для солей калия и аммония [3]. Процесс гидролиза происходит одновременно с потерей  $\text{KF}$  ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) и уменьшением отношения  $\text{F/Zr} < 5$  во фторидоцирконате. Согласно полученным данным, уравнения реакций гидролитического разложения пентафторидоцирконатов калия и аммония в общем виде можно записать следующим образом:



со значениями  $x, y = 1/3$  при образовании оксофторидоцирконата состава  $\text{A}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ . Соединения  $\text{A}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  можно рассматривать как производные от фазы  $\text{A}_2\text{Zr}_3\text{F}_{14}$  ( $\text{F/Zr} = 4.66$ ), в которой два атома F замещены на один атом O.

Следует отметить, что в системе  $\text{ZrO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--KF--H}_2\text{O}$  при отношениях  $\text{KF/Zr} \sim 4\text{--}5$  в области разбавленных по Zr(IV) растворов отмечено образование гидролизной фазы уточненного состава  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  [19], которой сначала ошибочно была приписана формула  $\text{K}_3\text{Zr}_4(\text{OH})_3\text{F}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рентгенометрические данные – карта 00-039-0567(Q)).

### Рентгеноструктурный анализ

Структура соединения  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ;  $a = 7.688(9)$ ,  $c = 28.87 \text{ \AA}$ ;  $Z = 6$ ) состоит из полиэдров  $[\text{ZrOF}_7]$  и катионов  $\text{K}^+$  [4]. Длины связей  $\text{Zr--F}$  в многограннике лежат в интервале  $1.997\text{--}2.237 \text{ \AA}$ . Ион  $\text{O}^{2-}$  окружен тремя атомами Zr с образованием группы  $[\text{Zr}_3\text{O}]$ , центрированной тридентатно-мостиковым атомом O ( $\mu_3\text{-O}$ ). Особенностью группы является незначительное отклонение ( $0.34 \text{ \AA}$ ) атома  $\mu_3\text{-O}$  от плоскости  $[\text{Zr}_3]$ .

Атомы Zr в трехъядерных фрагментах  $[\text{Zr}_3\text{O}]$  структуры  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  между собой еще попарно связаны вершинными мостиковыми атомами фтора ( $\text{F}_\text{м}$ ). Таким образом, три Zr-полиэдра, имеющие один общий атом O и три вершинные  $\text{F}_\text{м}$ -связи, образуют тримерное кольцо  $[\text{Zr}_3\text{OF}_{18}]$ . Соединенные между собой через общие вершины тримеры  $[\text{Zr}_3\text{OF}_{18}]$  образуют бесконечные отдельные слои в плоскости  $ab$  (рис. 2).

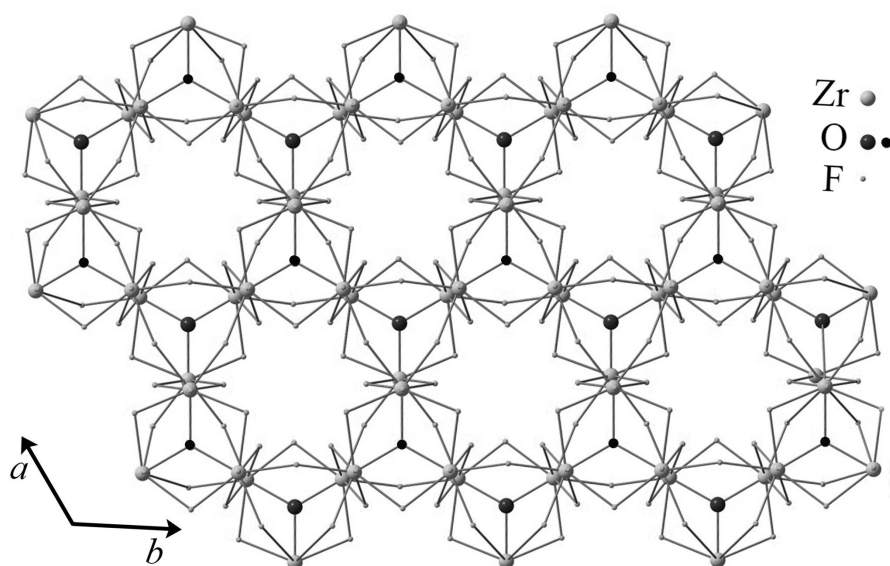


Рис. 2. Фрагмент бислоя анионной подрешетки  $K_2Zr_3OF_{12}$ .

В слое также можно выделить тримерные кольца  $[Zr_3F_{18}O_3]$ , составленные из трех Zr-полиэдров.

В структуре соседние анионные слои взаимно сдвинуты таким образом, что фрагменты  $[Zr_3OF_{18}]$  и  $[Zr_3F_{18}O_3]$  из разных монослоев соединяются вдоль оси с тремя общими ребрами F—F, образуя гексадерные фрагменты  $[Zr_6O_4F_{30}]$ . В результате шесть атомов Zr формируют тригонально-призматическую геометрию. Наличие мостика  $\mu_3$ -O, стягивающего атомы Zr, способствует уменьшению расстояния Zr...Zr (3.49 Å) в циклическом тримере  $[Zr_3OF_{18}]$  гексамерного фрагмента. В тримере  $[Zr_3F_{18}O_3]$  без центрального мостикового атома O расстояния Zr...Zr равны 4.198 Å. Связанные гексадерные кластеры  $[Zr_6O_4F_{30}]$  образуют бесконечные бислои  $[Zr_3OF_{12}]_\infty$ , расположенные в плоскости *ab* (рис. 2) [23]. Шахматное расположение оксофторидных кластеров искажает ровную структуру каналов. Вдоль оси *c* можно выделить полость, заполненную двумя типами катионов  $K^+$  (K3, K2), а в пустотах анионных слоев встроены катионы K1.

#### Термический анализ

Образцы  $K_2Zr_3OF_{12}$ , синтезированные из растворов, содержат адсорбированную влагу. Наличие  $H_2O$  в полученных образцах подтверждено методом ИК-спектроскопии. Вода при нагревании соединения удаляется постепенно в широ-

ком температурном интервале 150–400°C (рис. 3). Убыль массы ( $\Delta m$ ) при 200°C составляет 0.5%, а при 400°C – 2.8%. Наблюдаемая потеря массы не сопровождается четко выраженным эндоэффектом на кривой ДТА. Эти данные свидетельствуют о присутствии воды, близкой к цеолитной, высвобождающейся постепенно при температуре до ~400°C. Однако при этом на процесс дегидратации накладывается процесс гидролиза соединения парами  $H_2O$ . При температурах >300°C наряду с  $H_2O$ , вероятно, происходит по-

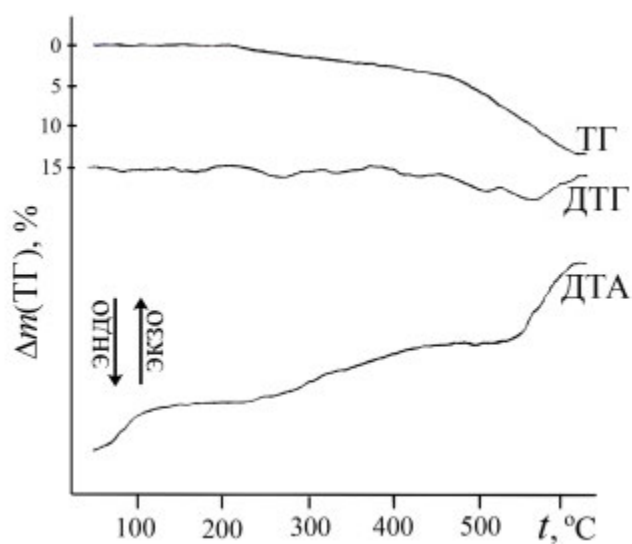


Рис. 3. Термоаналитические кривые соединения  $K_2Zr_3OF_{12}$ .

степенное удаление HF, что приводит, по данным ИК-спектров, к образованию мостиковых связей Zr–O–Zr.

Рентгенограмма продукта нагревания  $K_2Zr_3OF_{12}$  до  $400^\circ\text{C}$  идентична рентгенограмме исходного образца. При повышении температуры совершенствуется структура фазы  $K_2Zr_3OF_{12}$  (удаляется вода, отжигаются структурные дефекты), на рентгенограмме сужаются пики и лучше проявляются отдельные рефлексы (рис. 1, кривая 2).

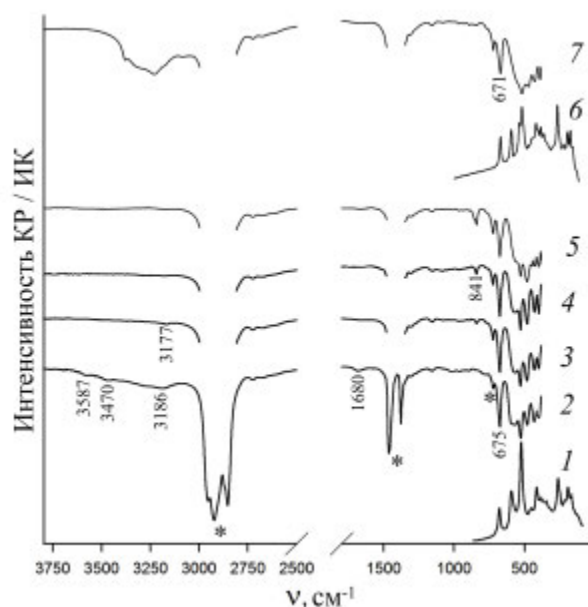
Разложение на воздухе безводного образца с заметной скоростью наблюдается при нагревании  $>400^\circ\text{C}$ , что сопровождается широким эндотермическим эффектом на кривой ДТА и связано с процессом пирогидролиза влагой воздуха (относительная влажность  $\sim 20\%$ ). Суммарная убыль массы при  $620^\circ\text{C}$  составляет  $13.7\%$ . Образец после нагрева плотный, спеченный. Продукт нагревания, по данным РФА, представляет собой преимущественно смесь  $ZrO_2$  (карта № 00-013-0307(D)) и  $K_2ZrF_6$  (карта № 00-044-0843(I)) с незначительной примесью  $K_3ZrF_7$  (карта № 00-010-0372(I)) (рис. 1, кривая 3). В этом случае гидролитическое разложение оксофторидоцирконата может быть описано общим уравнением:

$$3K_2Zr_3OF_{12} + 9H_2O \rightarrow 3K_2ZrF_6 + 6ZrO_2 + 18HF \uparrow$$

( $\Delta m = 11.09\%$ ). Примерная степень гидратации исходного образца, оцененная по убыли массы в интервале температур  $150\text{--}400^\circ\text{C}$ , составляет  $\sim 0.8$  моль  $H_2O$  на формульную единицу вещества. В этом случае расчетный выход летучих веществ с учетом воды составляет  $13.2\%$ . При нагреве  $K_2Zr_3OF_{12}$  выше  $635^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере в продукте разложения отмечается смесь  $ZrO_2$  и  $K_3ZrF_7$  [4].

#### Колебательная спектроскопия

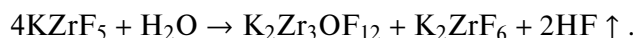
Строение исследуемого соединения  $K_2Zr_3OF_{12}$  и продуктов его нагревания при разных температурах изучено с привлечением методов ИК- и КР-спектроскопии. В ИК-спектре синтезированного образца  $K_2Zr_3OF_{12}$  в области валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  молекул  $H_2O$  видна широкая полоса небольшой интенсивности при  $3186\text{ см}^{-1}$  с двумя слабыми относительно узкими максимумами при  $\sim 3578$  и  $\sim 3470\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии Н-связей различной прочности (рис. 4, спектр 2). Вероятно, более узкие полосы  $\nu(\text{OH})$  относятся к одиночным молекулам



**Рис. 4.** Колебательные спектры соединения  $K_2Zr_3OF_{12}$ : КР (1), ИК (2). ИК-спектры пропускания продуктов нагревания  $K_2Zr_3OF_{12}$  до  $300$  (3),  $400^\circ\text{C}$  (4) и  $KZrF_5$  до  $400^\circ\text{C}$  (5). Спектры соединения  $(NH_4)_2Zr_3OF_{12}$ : КР (6), ИК (7). \*Полоса вазелинового масла.

$H_2O$ , имеющим слабое взаимодействие с окружением [24, 25]. Размытая полоса с большой полушириной может соответствовать ассоциатам молекул  $H_2O$ , располагающихся в каналах (полостях) кристаллической решетки. К ним же относится слабая полоса деформационных колебаний  $\delta(\text{HOH})$  ( $\sim 1680\text{ см}^{-1}$ ).

По данным ИК-спектроскопии, нагретый до  $300^\circ\text{C}$  образец  $K_2Zr_3OF_{12}$  еще имеет остаточную воду (рис. 4, спектр 3). В спектре остаются едва заметные слабые уширенные полосы колебаний молекул  $H_2O$ , участвующих в образовании относительно сильных Н-связей, с максимумами при  $\sim 3177$  ( $\nu(\text{OH})$ ) и  $\sim 1675\text{ см}^{-1}$  ( $\delta(\text{HOH})$ ). При нагревании образца ( $t \geq 300^\circ\text{C}$ ) полосы  $\nu(\text{OH})$  и  $\delta(\text{HOH})$  исчезают (рис. 4, спектр 4), однако появляется новая полоса небольшой интенсивности с максимумом при  $841\text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний  $\nu_{\text{as}}(\text{ZrOZr})$  [26]. По-видимому, в анионной подрешетке  $K_2Zr_3OF_{12}$  происходит частичное изоморфное замещение фтора на кислород. Такая же полоса с максимумом при  $841\text{ см}^{-1}$  проявляется в ИК-спектре  $K_2Zr_3OF_{12}$  (рис. 4, спектр 5), образующегося при пирогидролизе твердой фазы  $KZrF_5$  ( $t = 400^\circ\text{C}$ ) по реакции



Отметим, что вид ИК-спектров продуктов нагревания  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  в области частот  $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$  практически не меняется, что указывает на сохранение структуры аниона (рис. 4). Для отнесения полос аниона  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  в экспериментальных колебательных спектрах ниже  $700\text{ см}^{-1}$  были проведены квантово-химические расчеты. Первоначально была найдена оптимальная геометрия кластера  $[\text{K}_9\text{Zr}_6\text{O}_4\text{F}_{30}]^{5-}$  ( $\text{C}_{3v}$ ) при замороженных в кристаллографических положениях внешнесферных катионах  $\text{K}^+$ . Оптимизированные геометрические параметры гексадерной группировки состава  $[\text{Zr}_6\text{OF}_{30}]$  в окружении катионов удовлетворительно согласуются со структурными данными (рис. 5). В равновесной геометрии рассчитаны колебательные частоты фрагмента  $[\text{Zr}_6\text{OF}_{30}]$  в гармоническом приближении при трех замороженных внешних атомах O (табл. 1).

Исходя из полученных данных, колебательный спектр группировки  $[\text{Zr}_6\text{OF}_{30}]$  ( $\text{C}_{3v}$ ) с учетом поступательных ( $A_1$ ,  $E$ ) и вращательных ( $A_2$ ,  $E$ ) мод описывается неприводимым представлением  $\Gamma_{\text{C}_{3v}} = 22A_1$  (ИК, КР) +  $15A_2$  +  $37E$  (ИК, КР).

Рассчитанные частоты сгруппированы по преимущественным вкладам в соответствующее колебание (табл. 1). Видно, что проявляется кластерный эффект — близкие по значению частоты представляют собой возможные симметричные и асимметричные комбинации характеристических колебаний  $\text{Zr}$ -полиэдров.

Согласно расчетным данным, наиболее интенсивные ИК- и КР-колебания вдоль оси  $c$  имеют симметрию  $A_1$ . К группам с симметрией  $A_1$ ,  $E$  относятся валентные и деформационные колебания концевых  $\text{Zr}\text{--F}_\text{к}$ ,  $\mu_3\text{--O}$  и некоторых реберных связей. К такой же группе относятся деформационные колебания треугольного фрагмента ( $\Delta$ ).

Наборы мод, включающие симметрию  $A_2$ ,  $E$ , описывают колебания атомов в плоскости  $ab$ , это валентные колебания ( $\Delta$ ) и  $\text{Zr}\text{--F(B)}$  (рис. 5). Однако колебания с симметрией  $A_2$  в ИК- и КР-спектрах малоактивны или неактивны.

Исходя из результатов расчета, мода при  $683\text{ см}^{-1}$  (симметрия  $E$ ) относится к растяжению связей  $\nu(\text{ZrO})$  фрагмента  $\text{Zr}_3(\mu_3\text{--O})$  (табл. 1). В экспериментальных спектрах  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  колебанию  $\nu(\text{ZrO})$  соответствуют полосы при  $675$  (ИК) и  $680$  (КР)  $\text{см}^{-1}$

(рис. 4). В ряду изоструктурных соединений  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}\text{--Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  наблюдается закономерное смещение полосы  $\nu(\text{ZrO})$  в низкочастотную область  $675 \rightarrow 671\text{ см}^{-1}$  (рис. 4), что можно объяснить ослаблением связи  $\text{Zr}\text{--O}$  в структурах с увеличением размера внешнесферного катиона. К деформационному колебанию  $\delta(\text{Zr}_3\text{O})$  атома  $\mu_3\text{--O}$  треугольного фрагмента относится рассчитанная мода с частотой  $400\text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ ) (табл. 1). В экспериментальных спектрах к этому колебанию можно отнести полосы при  $397$  (ИК) и  $392$  (КР)  $\text{см}^{-1}$ .

Группа рассчитанных частот в диапазоне  $630\text{--}470\text{ см}^{-1}$  содержит преимущественный вклад растяжений связей  $\text{Zr}\text{--F}_\text{к}$ , направленных в структуре  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  по оси  $c$  (рис. 5). Получены два набора колебательных мод:  $\nu_\text{s}(\text{ZrF}_7\text{O})$  при  $630\text{--}489\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_\text{as}(\text{ZrF}_7\text{O})$  при  $526\text{--}470\text{ см}^{-1}$ , из них наиболее интенсивными являются полосы симметрии  $A_1$ . В экспериментальных спектрах им соответствуют полосы при  $596$  и  $526\text{ см}^{-1}$  (КР) и  $567$ ,  $527$  и  $480\text{ см}^{-1}$  (ИК).

Ниже по частоте находятся валентные моды с преимущественным вкладом колебаний реберных связей  $\text{Zr}\text{--F}_\text{м}\text{--Zr}$ . По данным расчета, из них наиболее ИК-интенсивной является мода  $\nu_\text{as}(\text{ZrF}_\text{м}(\text{P}))$  с частотой  $432\text{ см}^{-1}$  (табл. 1). В экспериментальном ИК-спектре к ней можно отне-

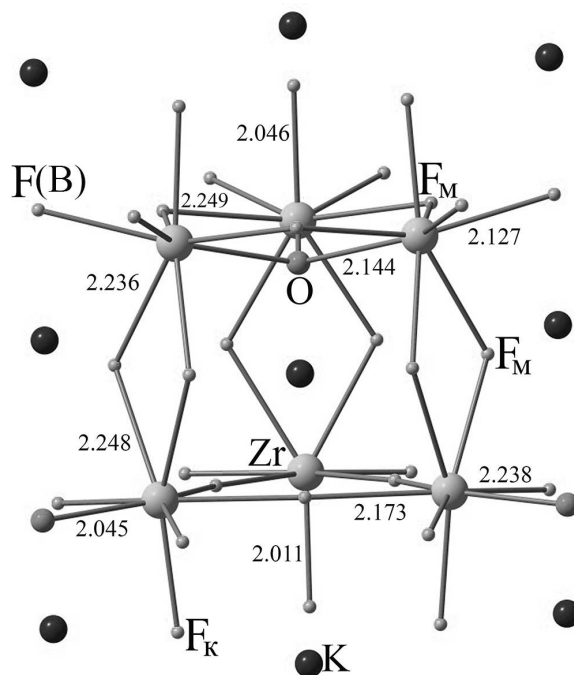


Рис. 5. Равновесная геометрия модельного кластера  $[\text{K}_9\text{Zr}_6\text{O}_4\text{F}_{30}]^{5-}$  ( $\text{C}_{3v}$ ).



**Таблица 1.** Экспериментальное положение полос ( $\text{см}^{-1}$ ) в спектрах  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ , рассчитанные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) колебаний группировки  $[\text{Zr}_6\text{OF}_{30}]$  в кластере  $[\text{K}_9\text{Zr}_6\text{O}_4\text{F}_{30}]^{5-}$  и отнесение


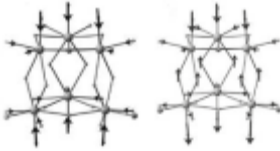
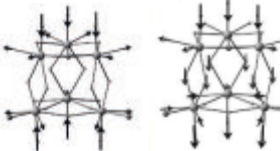
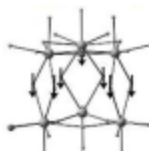

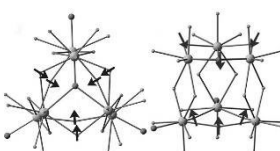
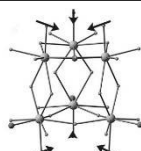
Эксперимент $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$		Расчет $[\text{K}_9\text{Zr}_6\text{O}_4\text{F}_{30}]^{5-} (\text{C}_{3v})$		Отнесение*	
ИК, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	КР, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	симметрия		
675 ср	680 ср	683	$E$	$\nu(\text{ZrO})$	
567 ш ср 527 с	596 ср	630, 599, 521	$E$ , $A1, A1$	$\nu_s$ в КП $\text{ZrOF}_7$ преимущественно $\nu(\text{ZrF}_K)$	
480 с	526 с	526, 470, 489, 481	$A1, A1$ , $E, E$	$\nu_{as}$ в КП $\text{ZrOF}_7$ преимущественно $\nu(\text{ZrF}_K)$	
430 ср	456 сл 418	464, 460 432, 402 324, 319	$A1, E$ $A1, E$ $A2, E$	$\Delta (\text{ZrF}_M(\text{P}))$ $\nu(\text{ZrF}_M(\text{P})) + \nu(\text{ZrF}_K)$ $\nu(\text{ZrF}_M(\text{P}))$	
		435, 389, 369	$E, E$ $A2$	$\nu_{as}(\text{ZrF}(\text{B})) +$ $\nu_{as}(\text{ZrF}_M(\Delta))$ $\nu_{as}(\text{ZrF}(\text{B}))$	
		407, 352, 402, 378	$A2, A2$ $E, E$	$\nu_{as}(\text{ZrF}_M(\Delta))$	
397 ср	392 сл	400	$A1$	$\delta(\text{Zr}_3\text{O}(\mu_3\text{-O})) +$ $\delta_{  }(\text{ZrF}_M(\Delta))$	
	374 352 347, 347 322	373, 354 356, 358 347, 347 322, 304	$A1, E$	$\delta_{  }(\text{ZrF}_M(\Delta)) + \omega(\text{B})$ $\delta_{  }(\text{ZrF}_M(\Delta))$ $\delta_{\perp}(\text{ZrF}_M(\Delta)) + \omega(\text{ZrF}_K)$ $\delta_{\perp}(\text{ZrF}_M(\Delta))$	
		330, 314, 294	$E, A1$ , $E$	$\omega(\text{ZrF}_M(\text{P})) + \omega(\text{ZrF}(\text{B}))$	
		295, 304	$A1, E$	$\rho(\text{ZrF}_M(\text{P})) + \rho(\text{ZrF}_K)$	
	268 с	276, 273, 269, 262 272	$A1, E$ , $A1, E$ $A1$	$\omega(\text{ZrF}_K) + \delta_{sc}(\text{ZrF}(\text{B}))$ $\delta_{sc}(\text{ZrF}(\text{B})) + \omega(\text{ZrF}_K)$	



Таблица 1. Окончание

Эксперимент $K_2Zr_3OF_{12}$		Расчет $[K_9Zr_6O_4F_{30}]^{5-}$ ( $C_{3v}$ )		Отнесение*	
ИК, $\nu$ , $cm^{-1}$	КР, $\nu$ , $cm^{-1}$	$\nu$ , $cm^{-1}$	симметрия		
		258–223, 199–190	$2A_2, 2E$ , $2A_2, E$	$tw(ZrF_K) + tw(ZrF(B))$ $tw(ZrF_M(P))$	
	222 сл	211–40	$6A_2, A_1, 11E$	$\rho(ZrF_K)$ и $\rho(КП ZrOF_7)$	
	198, 176 ср	194, 154	$A_1, A_1$	Решеточные КП $ZrOF_7$	
		40–20	$A_1, A_2, 2E$	Трансляционные, вращательные	

Относительные интенсивности: с – сильный; ср – средний; сл – слабый; ш – широкий.

$\Delta$  – треугольный фрагмент, Р – ребро, В – вершина, к, м – концевой, мостиковый атом.

\*  $\nu$  – валентные,  $\delta$  – деформационные:  $\delta_{sc}$  – ножничные,  $\omega$  – веерные,  $tw$  – твист, р – маятниковые.

сти полосу с максимумом при  $430\text{ см}^{-1}$ , в КР-спектре – при  $418\text{ см}^{-1}$ . В эту же область попадает одно из колебаний симметрии  $A_2$ , относящееся к растяжению вершинных мостиковых связей  $\nu_{as}(ZrF_M(\Delta))$  в треугольных фрагментах, но оно имеет малую интенсивность в спектрах.

В рассчитанные частоты в области  $373\text{--}320\text{ см}^{-1}$  основной вклад вносят деформационные колебания  $\delta(ZrF_M(\Delta))$  (табл. 1). В экспериментальном спектре КР им соответствуют полосы с максимумами при  $\sim 374$ ,  $352$  и  $322\text{ см}^{-1}$ . Аналогичные полосы при  $377$  и  $359\text{ см}^{-1}$  проявляются в спектре соединения  $Na_7Zr_6F_{31}$  с гексаэдрными кластерами на основе трехчленных циклов [8].

Деформационные колебания  $\omega(ZrF_K)$  с преимущественным вкладом изменения углов между концевыми связями и плоскостями треугольников  $[Zr_3]$  лежат в области  $276\text{--}262\text{ см}^{-1}$ . Наиболее КР-интенсивна из них полносимметричная ( $A_1$ ) комбинация с частотой  $276\text{ см}^{-1}$  (табл. 1), в экспериментальном КР-спектре этому колебанию отвечает широкая интенсивная полоса с максимумом при  $\sim 268\text{ см}^{-1}$ .

Ниже  $200\text{ см}^{-1}$  в экспериментальном КР-спектре находятся решеточные колебания с максимумами при  $\sim 198$  и  $176\text{ см}^{-1}$ . В этой группе рассчитанных частот наиболее интенсивными являются моды при  $194$ ,  $154\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к трансляционным движениям Zr-полиэдров соответственно по двум направлениям: в слое (в плоскости  $ab$ ) и между слоями (вдоль оси  $c$ ). Колебания вызваны изменениями углов

$ZrF_MZr$  связей между Zr-полиэдрами в гексаэдрной группировке.

Отметим, что в спектрах ряда изоструктурных соединений  $A_2Zr_3OF_{12}$  ( $A = K^+, Rb^+, NH_4^+$ ) проявляется влияние второй координационной сферы на анион. Высокочастотное положение полос в ИК-спектре  $K_2Zr_3OF_{12}$  ( $527$ ,  $482$ ,  $430$  и  $397\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с  $(NH_4)_2Zr_3OF_{12}$  ( $519$ ,  $475$ ,  $428$  и  $393\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 4, спектр 7) и  $Rb_2Zr_3OF_{12}$  ( $519$ ,  $475$ ,  $430$  и  $387\text{ см}^{-1}$ ) [27] свидетельствует о более низкой энергии связи анионного комплекса с катионами  $K^+$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нагреванием водной суспензии  $KZrF_5$  получен оксофторидоцирконат состава  $K_2Zr_3OF_{12}$ . Изучены его термические свойства. Установлено, что синтезированные образцы  $K_2Zr_3OF_{12}$  содержат адсорбированную влагу. Ее количество зависит от температуры и влажности воздуха. Показано, что при нагревании вода удаляется постепенно в большом интервале температур ( $150\text{--}400^\circ\text{C}$ ). Образующееся безводное соединение  $K_2Zr_3OF_{12}$  при  $\sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$  неустойчиво по отношению к парам воды, что приводит к его частичному пиролизу. При полном гидролитическом разложении соединения при  $620^\circ\text{C}$  образуется преимущественно смесь моноклинных фаз  $K_2ZrF_6$  и  $ZrO_2$  при небольшом содержании кубической фазы  $K_3ZrF_7$ .

Проанализированы и систематизированы экспериментальные ИК- и КР-спектры оксофторидоцирконата  $K_2Zr_3OF_{12}$  и продуктов его на-

гревания. На основании результатов квантово-химических расчетов колебательного спектра модельного кластера  $[K_9Zr_6O_4F_{30}]^{5-}$  определено положение полос аниона. Выделены диапазоны характеристических полос отдельных структурных фрагментов гексаядерной группировки  $[Zr_6OF_{30}]$  и частоты колебаний мостикового атома кислорода фрагмента  $Zr_3(\mu_3-O)$ .

Прослежено влияние природы внешнесферного катиона на колебательные спектры  $A_2Zr_3OF_{12}$  ( $A = K^+, Rb^+, NH_4^+$ ). Отмечено, что положение некоторых полос зависит от размера катиона и испытывает закономерный высокочастотный сдвиг в ряду  $Rb^+, NH_4^+, K^+$ .

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (государственное задание FWFN(0205)-2024-0003).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koller D., Muller B.D. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. P. 575.  
[https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200203\)628:3%3C575::AID-ZAAC575%3E3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200203)628:3%3C575::AID-ZAAC575%3E3.0.CO;2-L)
2. Mansouri I., Avignat D. // J. Solid State Chem. 1984. V. 51. P. 91.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90319-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90319-0)
3. Войт Е.И., Диденко Н.А., Гайворонская К.А. // Опт. спектроскопия. 2018. Т. 124. № 3. С. 333.  
<https://doi.org/10.21883/OS.2018.03.45654.26317>
4. Saada M.A., Hemon-Ribaud A., Maisonneuve V. et al. // Acta Crystallogr., Sect. E. 2003. V. 59. P. i131.  
<https://doi.org/10.1107/S1600536803018567>
5. Underwood C.C. Hydrothermal chemistry, crystal structures, and spectroscopy of novel fluorides and borates, All Dissertations 1145. 2013. P. 199.  
[https://tigerprints.clemson.edu/all\\_dissertations/1145](https://tigerprints.clemson.edu/all_dissertations/1145)
6. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
7. Underwood C.C., McMillen C.D., Kolis J.W. // J. Chem. Crystallogr. 2015. V. 45. P. 445.  
<https://doi.org/10.1007/s10870-015-0613-z>
8. Burns J.H., Ellison R.D., Levy H.A. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1968. V. 24. № 2. P. 230.  
<https://doi.org/10.1107/S0567740868002013>
9. Zhurova E.A., Maximov B.A., Simonov V.I. et al. // Kristallografiya. 1996. V. 41. P. 433.  
<http://dx.doi.org/10.1134/1.170440>
10. Avignat D., Mansouri I., Cousseins J.C. et al. // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17. P. 1103.
11. Войт Е.И., Слободюк А.Б., Диденко Н.А. // Опт. спектроскопия. 2019. Т. 126. № 2. С. 147.  
<https://doi.org/10.21883/OS.2019.02.47196.233-18>
12. Войт Е.И., Диденко Н.А., Галкин К.Н. // Опт. спектроскопия. 2015. Т. 118. № 1. С. 97.  
<https://doi.org/10.7868/S0030403415010262>
13. Dracopoulos V., Vagelatos J., Papatheodorou G.N. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. V. 7. P. 1117.  
<https://doi.org/10.1039/B008433F>
14. Hruska B., Netriova Z., Vaskova Z. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 791. P. 45.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.200>
15. Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексов фторидов металлов IV и V групп. М.: Наука, 1972. С. 250.
16. Диденко Н.А., Войт Е.И. // Опт. спектроскопия. 2023. Т. 131. № 3. С. 354.  
<https://doi.org/10.21883/OS.2023.03.55385.449222>
17. Li C., Wen T., Liu K. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 14382.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02176>
18. Chen X., Fu H., Wang C. // J. Mol. Liq. 2021. V. 342. P. 117476.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117476>
19. Lin F.-Q., Dong W.-Sh., Liu C.-L. et al. // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects. 2009. V. 335. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.10.014>
20. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторосульфаты из неводных сред. М.: Наука, 2006. С. 302.
21. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. Л.: Наука, 1971. С. 107.
22. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
23. Leblanc M., Maisonneuve V., Tressaud A. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 2. P. 1191.  
<https://doi.org/10.1021/cr500173c>
24. Макашун В.Н. Химия неорганических гидратов. Минск: Наука и техника, 1985. С. 246.
25. Seki T., Chiang K.Y., Yu C.X. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. № 19. P. 8459.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c01259>
26. Sengupta A.K., Bhattacharyya U. // J. Fluorine Chem. 1990. V. 46. № 2. P. 229.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)80992-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)80992-6)
27. Войт Е.И., Диденко Н.А. // Сб. тр. XX Междунар. конф. "Спектроскопия координационных соединений". Туапсе, 2024 г. С. 85.

## STRUCTURE AND THERMAL BEHAVIOR OF THE POTASSIUM OXOFLUORIDOZIRCONATE $K_2Zr_3OF_{12}$

E. I. Voit<sup>a</sup>, \* N. A. Didenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Institute of Chemistry, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia*

*\*e-mail: evoit@ich.dvo.ru*

By heating an aqueous suspension of  $KZrF_5$ , oxofluoridozirconate of the composition  $K_2Zr_3OF_{12}$  was prepared and its structure and thermal decomposition were performed by DTA-TGA, XRD, IR and Raman spectroscopy. During the complete hydrolytic decomposition of  $K_2Zr_3OF_{12}$  at 620°C, a mixture of monoclinic phases  $K_2ZrF_6$  and  $ZrO_2$  is predominantly formed. Experimental IR and Raman spectra of oxofluoridozirconate  $K_2Zr_3OF_{12}$  and its heating products were performed, systematized and analyzed. Based on the results of quantum-chemical calculations, bands in the experimental spectra were assigned.

**Keywords:** complex zirconium fluorides, potassium oxofluoridozirconate, vibrational spectroscopy

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 669.017.13+554.016.2

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СИСТЕМАХ Pd–(Cu, Ag, Au)–(In, Sn)

© 2024 г. Е. Г. Кабанова<sup>а</sup>, Г. П. Жмурко<sup>а</sup>, А. С. Павленко<sup>а</sup>,  
Е. А. Пташкина<sup>а, \*</sup>, М. А. Карева<sup>а</sup>, В. Н. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: evgeniyaptashkina@gmail.com

Поступила в редакцию 11.06.2024 г.

После доработки 23.07.2024 г.

Принята к публикации 23.08.2024 г.

Определена кристаллическая структура тройных интерметаллических соединений  $\tau_1$  в системах Pd–(Cu, Ag, Au)–Sn. Установлено, что в серебряной и золотой системах они кристаллизуются в объемноцентрированной тетрагональной ячейке с упорядочением атомов, отвечающим структурному типу  $Al_3Ti$ , а в медной системе для  $\tau_1$ -фазы реализуется структура  $VRh_2Sn$ , являющаяся его дополнительно упорядоченной производной. Обобщены и проанализированы имеющиеся в литературе и полученные авторами данные по структурам двойных и тройных соединений, являющихся упорядоченными производными от структуры типа Cu, в системах Pd с элементами 11-й группы и непереходными металлами In и Sn. Показано, что они образуются при определенных значениях электронной концентрации ( $e/a$ ): со структурными типами  $AuCu$  и  $Al_3Zr$  при  $e/a = 0.75$ , со структурными типами  $Al_3Ti$  и  $VRh_2Sn$  при  $e/a = 0.8–1$  и со структурным типом  $AuCu_3$  при  $e/a = 1$ . Размерный фактор влияет на направленность и протяженность областей гомогенности фаз.

**Ключевые слова:** интерметаллиды палладия, кристаллическая структура, электронная концентрация, размерный фактор

DOI: 10.31857/S0044457X24120074, EDN: IWOU5F

#### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы и интерметаллические соединения на основе палладия находят применение в качестве катализаторов, материалов для протонообменных мембран, контактных материалов в микроэлектронике, конструкционных материалов в стоматологии и в ряде других областей [1–3]. Часто используемыми легирующими добавками к палладию являются металлы 11-ой группы (медь, серебро и золото), образующие с палладием широкие области твердых растворов, а также индий и олово. Для последних характерно большое число интерметаллидов как с палладием, так и с металлами 11-ой группы.

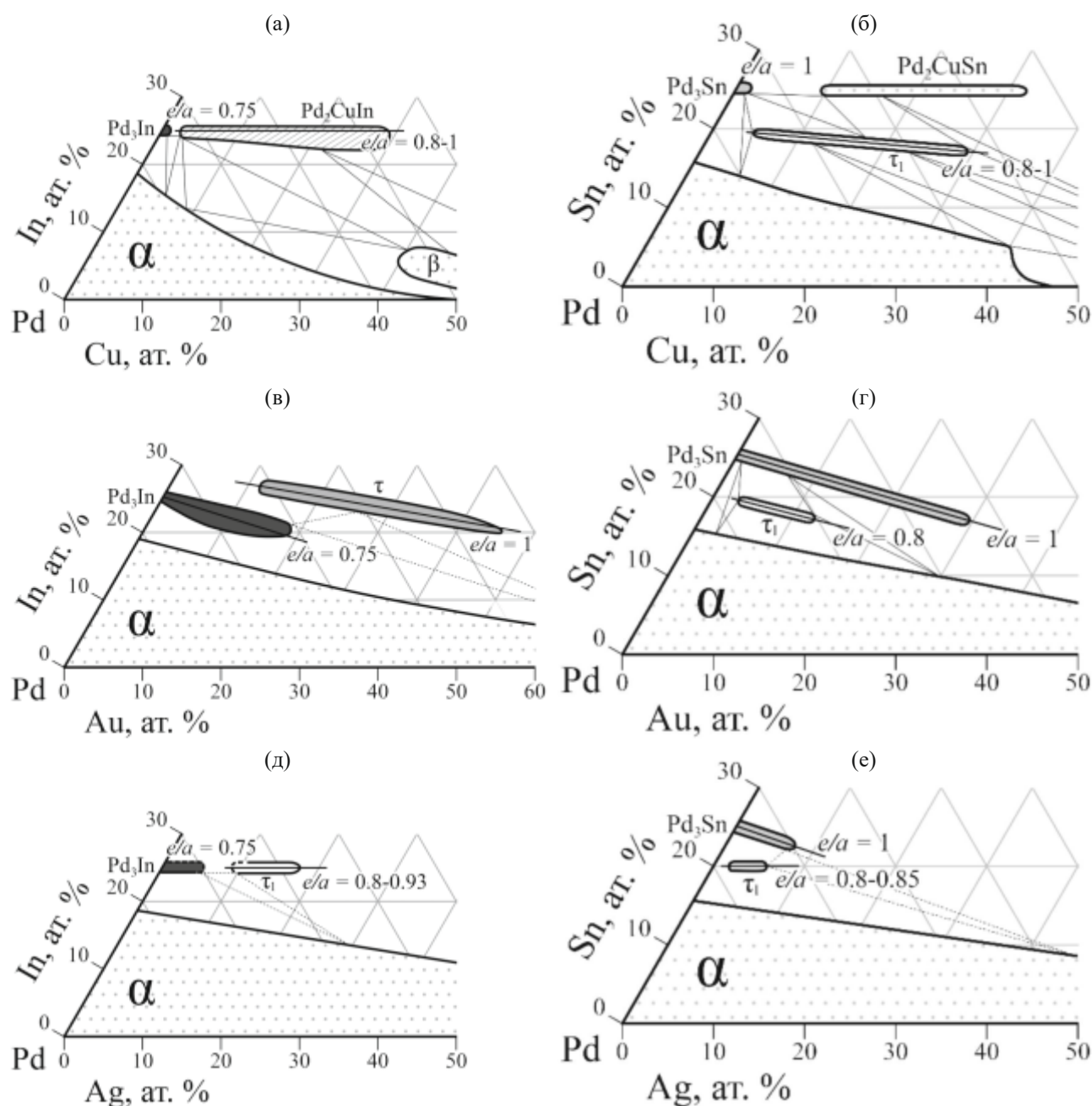
Особенно важно иметь информацию о соединениях, находящихся в равновесии с твердыми растворами на основе ГЦК-компонентов (Pd, Cu, Ag, Au). Эти соединения, с одной стороны, лимитируют области твердых растворов, а с другой — обладают самостоятельными свойствами, которые могут играть существенную роль при

разработке новых материалов и выборе способов их технологической обработки.

Богатые палладием части фазовых диаграмм и кристаллическая структура соединений в системах Pd–(Cu, Ag, Au)–(In, Sn) изучены в работах [4–11]. Полученные авторами результаты представлены на рис. 1 в виде изотермических сечений систем при 500°C. Видно, что во всех системах ГЦК-твердый раствор находится в равновесии с фазами на основе двойных соединений  $Pd_3In$  или  $Pd_3Sn$  и тройными интерметаллидами, содержащими от 18 до 25 ат. % непереходного элемента.

Согласно литературным данным, соединение  $Pd_3Sn$  имеет структуру  $AuCu_3$  [12]. Соединение  $Pd_3In$  кристаллизуется в двух модификациях: низкотемпературной  $\alpha$ - $Pd_3In$  со структурой  $AuCu$  [13] или  $Al_3Zr$ <sup>1</sup> [12, 14] и высокотемпера-

<sup>1</sup>Для структур типа  $AuCu$  и  $Al_3Zr$ , приведенных для фазы  $\alpha$ - $Pd_3In$  в работах [13, 14], приведены идентичные значения периодов общей для них условной ГЦТ-субъединицы.



**Рис. 1.** Части изотермических сечений систем Pd–Cu–In (а), Pd–Cu–Sn (б), Pd–Au–In (в), Pd–Au–Sn (г), Pd–Ag–In (д), Pd–Ag–Sn (е) при 500°C [4–8, 11].

турной  $\beta$ -Pd<sub>3</sub>In со структурой Al<sub>3</sub>Ti [12–14]. Первоначально для соединения Pd<sub>3</sub>In была определена структура In [15], так как из-за близких факторов рассеяния рентгеновского излучения атомами Pd и In [16] сверхструктурные пики на рентгенограммах обнаружить не удалось. Действительные структуры модификаций Pd<sub>3</sub>In были установлены позднее с помощью нейтронографического метода [14]. На основании своих и имеющихся на тот момент литературных данных [12, 17, 18] авторы [14] показали, что тетрагональ-

ные упорядоченные структуры типа AuCu/Al<sub>3</sub>Zr и Al<sub>3</sub>Ti рентгенографически различимы по отношению параметров  $c$  и  $a$  (далее  $c/a$ ) общей для них условной гранецентрированной тетрагональной (псевдокубической) ячейки. Отношение  $c/a$ , равное  $\sim 0.935$ , указывает на структуру типа AuCu/Al<sub>3</sub>Zr, а отношение  $c/a$ , близкое к 0.91, характерно для фаз со структурой Al<sub>3</sub>Ti.

С помощью этого способа авторы [7, 8] определили фазовые границы и структуру тройных соединений в системах Pd–Cu–In и Pd–Ag–In

(рис. 1а, 1д). Соединение  $\tau_1$  в системе с серебром имеет структуру типа  $Al_3Ti$ , а в системе с медью кристаллизуется в структуре типа  $VRh_2Sn$  [7]. Последняя является результатом дополнительного упорядочения структурного типа  $Al_3Ti$ , когда атомы меди занимают только позицию  $2b$ , а атомы палладия —  $4d$ . Достоверность полученных в работе [7] результатов подтверждена данными [19].

Структурным прототипом тройной фазы  $\tau$  в системе  $Pd-Au-In$  (рис. 1в) является  $AuCu_3$  [12]. Фаза  $Pd_2CuSn$  (рис. 1б) идентифицируется как структура собственного типа [5], хотя недавно [20] для нее также была предложена структура сплава Гейслера ( $L_{21}$ ), которая при понижении температуры превращается по мартенситному механизму в орторомбическую структуру типа  $Fe_3C$  с периодами решетки, близкими к найденным в [5].

В ранее выполненных работах [4, 5, 11] структура тройных соединений  $\tau_1$  в системах  $Pd-Cu-Sn$ ,  $Pd-Ag-Sn$  и  $Pd-Au-Sn$  из-за близости факторов рассеяния рентгеновского излучения атомами компонентов была описана как имеющая тип  $In$ . Однако отсутствие упорядочения в этих фазах представляется маловероятным. В связи с этим в настоящей работе выполнено новое рентгенографическое исследование, направленное на выявление наличия и характера упорядочения кристаллической структуры интерметаллических фаз  $\tau_1$  в системах  $Pd-(Cu, Ag, Au)-Sn$ . Полученные данные совместно с имеющимися результатами исследования систем  $Pd-(Cu, Ag, Au)-(In, Sn)$  были использованы для выявления роли металлохимических факторов в формировании структур упорядоченных соединений палладия, основанных на ГЦК-решетке типа  $Cu$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Методика эксперимента.** Для определения кристаллической структуры фаз  $\tau_1$  в системах  $Pd-(Cu, Ag, Au)-Sn$  были синтезированы образцы следующих составов:  $Pd_{56}Cu_{28}Sn_{16}$  (**1**),  $Pd_{75}Ag_6Sn_{19}$  (**2**) и  $Pd_{72}Au_{10}Sn_{18}$  (**3**). Для достижения максимальной интенсивности возможных сверхструктурных линий количество металла 11-ой группы в них было близко к максимально возможному (рис. 1б, 1г, 1е).

Для синтеза образцов использовали металлы высокой чистоты: палладий (штрипсы,

99.95 мас. %), золото (гранулы, 99.92 мас. %), серебро (пластины, 99.95 мас. %), олово (гранулы, 99.99 мас. %), медь (стружка, 99.9 мас. %). Сплавы готовили методом электродуговой плавки в атмосфере аргона, очищенного предварительной плавкой геттера. Гомогенизирующий отжиг проводили в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 500°C в течение 1440 ч. Равновесный фазовый состав сплавов фиксировали закалкой в холодную воду.

**Методы исследования.** Составы фаз в полученных сплавах определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Leo Evo 50XPV, оснащенного системой EDX энергодисперсионного анализа INCA Energy 450 фирмы Oxford Instruments (точность измерения составляет 2% от содержания элемента).

Рентгенофазовый анализ полученных сплавов проводили путем снятия рентгенограмм с порошка на дифрактометрах Stoe Stadi P (монохроматизированное  $CuK_{\alpha 1}$ -излучение, германиевый монохроматор,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , интервал углов  $2\theta = 20^\circ-90^\circ$ , шаг  $0.01^\circ$ ) и ДРОН-4 (монохроматизированное  $CuK_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор на вторичном пучке,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , интервал углов  $2\theta = 20^\circ-90^\circ$ , шаг  $0.1^\circ$ ). Съемку проводили при температуре 297(2) К.

Для расшифровки полученных рентгенограмм использовали программный пакет STOE WinXPOW, версия 2.24 [21]. Уточнение кристаллических структур тройных соединений  $\tau_1$  в системах  $Pd-(Cu, Ag, Au)-Sn$  проводили методом Ритвельда с помощью программного обеспечения FullProf [22].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования сплавов систем  $Pd-(Cu, Ag, Au)-Sn$  методом микрорентгено-спектрального анализа представлены в табл. 1. Видно, что составы реализующихся в них  $\tau_1$ -фаз близки к составу шихты, хотя в образцах **2** и **3** определяется небольшое количество второй фазы: в образце **2** — фазы на основе соединения  $Pd_3Sn$ , а в образце **3** помимо  $\tau_1$ -фазы присутствует  $\alpha$ -твердый раствор.

В табл. 2 и на рис. 2 показаны результаты рентгеновского анализа исследуемых образцов. Видно, что на порошковых рентгенограммах образцов **1** и **3** (рис. 2а, 2в) в диапазоне от  $\sim 25^\circ$  до  $31^\circ$  присутствуют сверхструктурные рефлексy малой



**Таблица 1.** Результаты исследований образцов методами МРСА и РФА

№ образца	Состав сплава по шихте, ат. %	Фазы	$c/a^*$	Состав фаз, ат. %
1	$\text{Pd}_{56}\text{Cu}_{28}\text{Sn}_{16}$	$\tau_1$	0.87	$\text{Pd}_{56.6}\text{Cu}_{27.6}\text{Sn}_{15.8}$
2	$\text{Pd}_{75}\text{Ag}_6\text{Sn}_{19}$	$\text{Pd}_3\text{Sn}$	—	—**
		$\tau_1$	0.914	$\text{Pd}_{75.4}\text{Ag}_{6.2}\text{Sn}_{18.4}$
3	$\text{Pd}_{72}\text{Au}_{10}\text{Sn}_{18}$	$\alpha$	—	$\text{Pd}_{72.5}\text{Au}_{14.6}\text{Sn}_{12.9}$
		$\tau_1$	0.92	$\text{Pd}_{74.1}\text{Au}_{7.9}\text{Sn}_{18.0}$

\*Для условной гранецентрированной тетрагональной субъячейки.

\*\*Размеры выделенной фазы слишком малы для определения точного состава.

**Таблица 2.** Результаты уточнения структур фаз  $\tau_1$  в системах Pd—(Cu,Ag,Au)—Sn методом Ритвельда

№ образца	Состав фазы $\tau_1$ по данным МРСА, ат. %	Структурный тип, пр. гр.	Параметры решетки, Å	Позиция: координаты (x, y, z), заселенность (%) / $B_{\text{iso}}$	Содержание $\tau_1$ -фазы в образце, %	Rb/RF	Rp/Rwp, $\chi^2$
1	$\text{Pd}_{56.6}\text{Cu}_{27.6}\text{Sn}_{15.8}$	$\text{VRh}_2\text{Sn}$ , $I4/mmm$	$a = 4.0691(4)$ $c = 7.0531(9)$	$2a(0, 0, 0)$ , Sn(64), Pd(15), Cu(21)/0.69 $2b(0, 0, 0.5)$ , Cu(89), Pd(11)/0.71 $4d(0, 0.5, 0.25)$ , Pd(100)/0.28	100.0(0.96)*	0.0547/ 0.0574	0.0963/ 0.136, 2.87
2	$\text{Pd}_{75.4}\text{Ag}_{6.2}\text{Sn}_{18.4}$	$\text{Al}_3\text{Ti}$ , $I4/mmm$	$a = 4.0854(5)$ $c = 7.4721(11)$	$2a(0, 0, 0)$ , Ag(17), Sn(74), Pd(9)/0.39 $2b(0, 0, 0.5)$ , Ag(8), Pd(92)/0.99 $4d(0, 0.5, 0.25)$ , Pd(100)/0.84	90.35(0.93)	0.0547/ 0.1096	0.103/ 0.152, 1.73
3	$\text{Pd}_{74.1}\text{Au}_{7.9}\text{Sn}_{18.0}$	$\text{Al}_3\text{Ti}$ , $I4/mmm$	$a = 4.0775(5)$ $c = 7.5056(7)$	$2a(0, 0, 0)$ , Au(22), Sn(72), Pd(6)/0.19 $2b(0, 0, 0.5)$ , Au(10), Pd(90)/0.42 $4d(0, 0.5, 0.25)$ , Pd(100)/0.33	82.2(0.8)	0.0394/ 0.0720	0.0830/ 0.137, 2.68

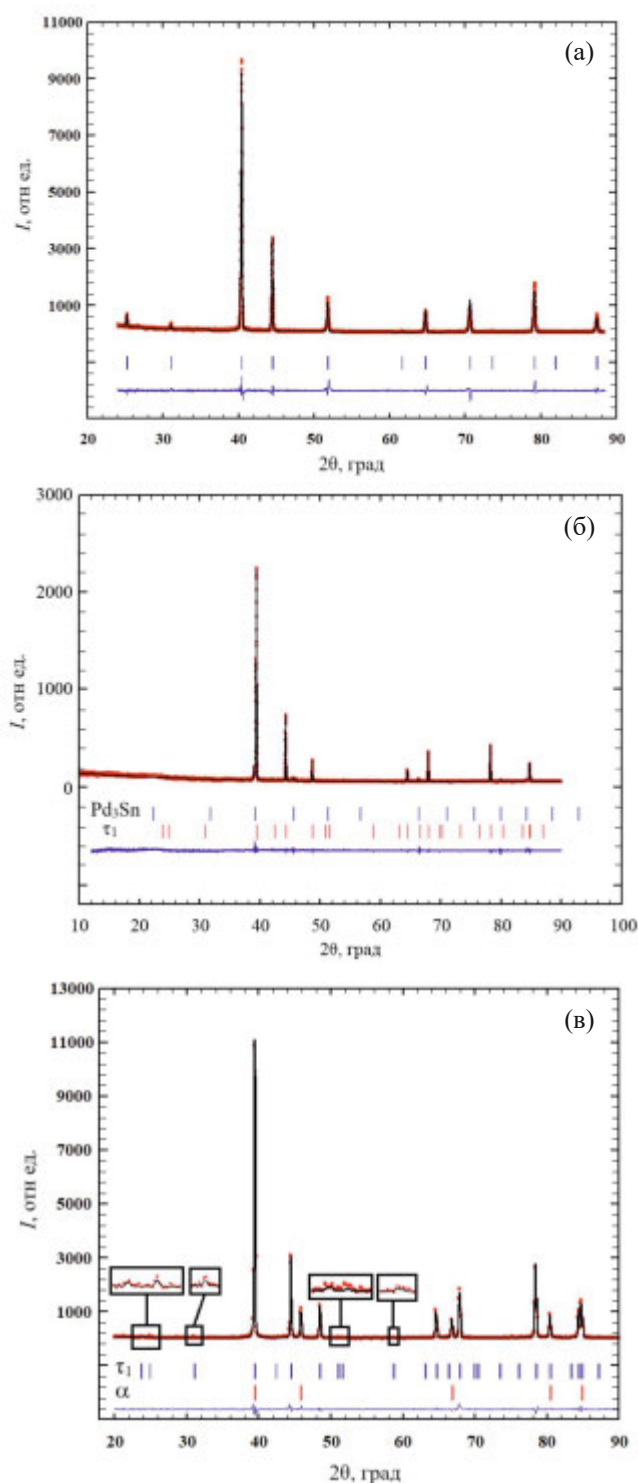
\*В скобках указана ошибка определения.

интенсивности. Индексирование наборов отражений, включающих эти сверхструктурные линии, показало, что они соответствуют объемно-центрированной тетрагональной структуре типа  $\text{Al}_3\text{Ti}$ .

Предварительное уточнение структуры фазы  $\tau_1$  в системе Pd—Cu—Sn (образец 1) показало, что рассеивающая способность атомов, занимающих позицию  $2b$  с координатами (0 0 0.5), значительно меньше, чем атомов в позициях  $2a$  и  $4d$ . При этом рассеивающая способность атомов в позициях  $2a$

и  $4d$  практически одинакова. На основании этого был сделан вывод, что в позиции  $2b$  преимущественно располагаются самые легкие атомы Cu, а (с учетом литературных данных о заселенности позиций в структурах соединений  $\text{Pd}_2\text{CuIn}$  [5] и  $\text{Pd}_{75}\text{Ti}_{17}\text{Pb}_5$  [12]) позиция  $4d$  занята только атомами палладия. Соответственно, позицию  $2a$  занимают атомы Sn, Cu и Pd в количествах, соответствующих составу сплава.

Результаты окончательного уточнения предложенной модели методом Ритвельда представлены



**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и результаты уточнения структур фаз  $\tau_1$  в системах Pd–Cu–Sn (а), Pd–Ag–Sn (б) и Pd–Au–Sn (в) методом Ритвельда. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — рассчитанная рентгенограмма, нижняя линия — разностная кривая. Вертикальные линии — положение брэгговских рефлексов для фаз, указанных слева.

в табл. 2. Как и в соединении  $\text{Pd}_2\text{CuIn}$  со структурой  $\text{VRh}_2\text{Sn}$ , в  $\tau_1$ -фазе системы Pd–Cu–Sn атомы меди в основном занимают отдельную кристаллографическую позицию  $2b$ , а отношение параметров  $c/a$  в общей для них условной гранецентрированной тетрагональной субъячейке имеет одинаковое значение (0.87). Кроме того, растворимость меди в обеих фазах практически одинаковая и составляет  $\sim 30$  ат. % Cu. Поэтому был сделан вывод, что фаза  $\tau_1$  в системе Pd–Cu–Sn имеет структурный тип  $\text{VRh}_2\text{Sn}$ .

При анализе структуры фазы  $\tau_1$  в системе Pd–Au–Sn (образец 3) было установлено, что наибольшей рассеивающей способностью обладают атомы в позиции  $2a$ , а в позиции  $2b$  она несколько выше, чем в позиции  $4d$ . С учетом этого и состава  $\tau_1$ -фазы в образце 3 была предложена модель, в которой атомы золота в основном занимают позицию  $2a$  вместе с атомами олова и палладия, а также входят в позицию  $2b$ . Результаты дальнейшего уточнения структуры образца 3 представлены в табл. 2.

На рентгенограмме образца 2 сверхструктурные линии отсутствуют (у атомов палладия, олова и серебра близкие факторы рассеяния рентгеновского излучения [16]), поэтому структура присутствующей на ней  $\tau_1$ -фазы формально была определена как имеющая тип In. Но поскольку эта фаза образуется при том же содержании олова и имеет такое же отношение  $c/a$  ( $\sim 0.92$ ), что и  $\tau_1$ -фаза в системе Pd–Au–Sn, для  $\tau_1$ -фазы в системе Pd–Ag–Sn (табл. 3) также была предложена структура типа  $\text{Al}_3\text{Ti}$  с аналогичным распределением атомов по кристаллографическим позициям. Результаты уточнения структуры методом Ритвельда (табл. 2) не противоречат данному выбору.

Полученные экспериментальные данные дополняют более ранние исследования авторов [4–8, 11] и позволяют сделать вывод, что в системах Pd–(Cu, Ag, Au)–(In, Sn) в равновесии с твердым раствором на основе палладия находятся фазы, структуры которых являются упорядоченными производными структурного типа Cu:  $\text{AuCu}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{AuCu}/\text{Al}_3\text{Zr}$  и  $\text{VRh}_2\text{Sn}$ . Единственным исключением является соединение  $\text{Pd}_2\text{CuSn}$ , имеющее собственный структурный тип.

Обращает на себя внимание тот факт, что в системах палладия с элементами 11-ой группы и

индием фазы со структурой типа  $\text{Al}_3\text{Ti}$  образуются при  $\sim 25$  ат. % непереходного металла, а в системах с оловом — при  $\sim 20$  ат. % (рис. 1). Обычно это свойственно фазам, устойчивость которых определяется электронной концентрацией, т.е. средним числом валентных  $sp$ -электронов на атом (далее  $e/a$ ) [12, 14, 23–25]. Соответствие между электронной концентрацией и структурами соединений палладия  $\text{Pd}_3\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Tl}, \text{Pb}, \text{Bi}$  и их смеси) изучалось в работе [12]. Установлено, что при  $e/a = 0.75$  соединения имеют структуру типа  $\text{AuCu}/\text{Al}_3\text{Zr}$ , при  $e/a = 0.8$  — структуру типа  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , а при  $e/a = 1.0$  — структуру  $\text{AuCu}_3$ . Для  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций фазы  $\text{Pd}_3\text{In}$  со структурами  $\text{AuCu}/\text{Al}_3\text{Zr}$  и  $\text{Al}_3\text{Ti}$  такие же значения  $e/a$  указаны в [14], по данным [26], структура типа  $\text{AuCu}_3$  возникает даже тогда, когда значение  $e/a = 1$  достигается за счет растворения водорода в  $\text{Pd}_3\text{In}$ .

Значения электронной концентрации для фаз, находящихся в равновесии с ГЦК-твердым раствором, в системах  $\text{Pd}-(\text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu})-(\text{In}, \text{Sn})$  рассчитаны в настоящей работе на основе данных о составах фаз [4–11]. Электронную концентрацию определяли как сумму произведений мольных долей компонентов на число валентных  $sp$ -электронов ( $\text{Pd} = 0, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu} = 1, \text{In} = 3, \text{Sn} = 4$ ). Полученные значения приведены в табл. 3 и нанесены в виде изолиний на изотермические сечения (рис. 1). Можно отметить, что закономерности, установленные в [12] для двойных соединений  $\text{Pd}_3\text{M}$ , соблюдаются и для тройных соединений. Кристаллические структуры реализующихся фаз коррелируют с определенными значениями электронной концентрации вне зависимости от природы металла 11-ой группы или непереходного элемента. Так, при  $e/a = 0.75$  во всех тройных системах с индием устойчивыми являются твердые растворы на основе  $\alpha$ - $\text{Pd}_3\text{In}$  со структурой  $\text{AuCu}/\text{Al}_3\text{Zr}$ . При  $e/a = 0.8$ – $1$  в системах  $\text{Pd}-(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au})-(\text{In}, \text{Sn})$  устойчивы тройные соединения со структурой  $\text{Al}_3\text{Ti}$  или полученной в результате ее дополнительного упорядочения структурой  $\text{VRh}_2\text{Sn}$ . При этом из-за необходимости поддержания электронной концентрации в указанных пределах (у  $\text{Sn}$  валентных электронов на 1 больше, чем у  $\text{In}$ ) тройные фазы  $\tau_1$  в системах  $\text{Pd}-(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au})-\text{Sn}$  реализуются при  $\sim 20$  ат. %  $\text{Sn}$ , т.е. не соответствуют стехиометрии соответствующей им структуры  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . При  $e/a = 1$  устойчивы двойные и тройные соединения со струк-

турой  $\text{AuCu}_3$  (табл. 3). Когда значения электронной концентрации превышают 1.0, например у соединений  $\text{Pd}_2\text{CuSn}$  с  $e/a > 1.05$ , упорядоченные фазы на основе ГЦК-решетки теряют устойчивость и замещаются структурами другого типа.

Следует отметить, что в тройных системах  $\text{Pd}-(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au})-(\text{In}, \text{Sn})$  области гомогенности изоструктурных фаз, реализующихся при определенных значениях  $e/a$ , имеют разную протяженность и направленность (рис. 1). По-видимому, это связано с размерами атомов металлов 11-ой группы и, как следствие, с их возможностью замещать атомы  $\text{Pd}$  и  $\text{In}$  или  $\text{Sn}$  в подрешетках кристаллических структур.

Металлический радиус золота ( $r_{\text{Au}} = 144$  пм) [27] имеет промежуточное значение между радиусами палладия ( $r_{\text{Pd}} = 137$  пм) и индия или олова ( $r_{\text{In}} = 166$  пм,  $r_{\text{Sn}} = 162$  пм), поэтому в структуре соединений  $\text{Pd}_3\text{In}$  и  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  оно занимает кристаллографические позиции обоих металлов. Как результат, области гомогенности соответствующих фаз довольно протяженные ( $\sim 20$  ат. % в  $\text{Pd}_3\text{In}$  и  $\sim 30$  ат. % в  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ ) и вытянуты вдоль линий с постоянным значением  $e/a$  (0.75 для раствора золота в  $\alpha$ - $\text{Pd}_3\text{In}$  и 1 для раствора золота в  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ ). Медь из-за своего маленького размера ( $r_{\text{Cu}} = 128$  пм) [27] замещать  $\text{In}$  и  $\text{Sn}$  в структурах соединений  $\text{Pd}_3\text{In}$  и  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  не может, поэтому даже небольшое ее добавление приводит к увеличению электронной концентрации  $e/a$  и, как следствие, к уменьшению устойчивости фаз на основе соединений  $\text{Pd}_3\text{In}$  и  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ .

Области гомогенности тройных интерметаллидов  $\tau$  и  $\tau_1$  в системах с золотом (рис. 1в, 1г) заметно отличаются по протяженности, но, как и области гомогенности фаз на основе соединений  $\text{Pd}_3\text{In}$  и  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ , вытянуты вдоль линий постоянной электронной концентрации, т.е. золото в их структурах замещает как палладий, так и индий. В медных системах тройные фазы реализуются в определенном интервале  $e/a$ : от 0.8 до 1 в области гомогенности соединения  $\text{Pd}_2\text{CuIn}$  и  $\tau_1$  и от 1.1 до 1.32 в области устойчивости соединения  $\text{Pd}_2\text{CuSn}$ . Поскольку области гомогенности тройных фаз в системах  $\text{Pd}-\text{Cu}-\text{In}(\text{Sn})$  вытянуты приблизительно по изоконцентраатам непереходного металла, атомы меди в их структурах замещают только наиболее близкие им по размеру атомы палладия, сепарируясь, как подтверждает эксперимент, в отдельные кристаллографиче-

**Таблица 3.** Отношение периодов / и электронная концентрация для двойных и тройных соединений на основе Pd в системах Pd–In, Pd–Sn и Pd–(Cu, Ag, Au)–(In, Sn)

Система	Фаза	Структурный тип	$c/a^*$	$e/a^{**}$
Pd–In	$\alpha$ -Pd <sub>3</sub> In	AuCu/Al <sub>3</sub> Zr	0.935	0.75
	$\beta$ -Pd <sub>3</sub> In	Al <sub>3</sub> Ti	0.91	0.8
Pd–Sn	Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	1	1
Pd–Cu–In	Pd <sub>3</sub> In	AuCu/Al <sub>3</sub> Zr	0.94	0.75
	Pd <sub>2</sub> CuIn	VRh <sub>2</sub> Sn	0.89–0.87	0.8–1
Pd–Cu–Sn	Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	1	1
	$\tau_1$	VRh <sub>2</sub> Sn	0.88	0.8–1
	Pd <sub>2</sub> CuSn	Pd <sub>2</sub> CuSn	–	1.05–1.32
Pd–Ag–In	Pd <sub>3</sub> In	AuCu/Al <sub>3</sub> Zr	0.94	0.75
	$\tau_1$	Al <sub>3</sub> Ti	0.88	0.8–0.93
Pd–Ag–Sn	Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	1	1
	$\tau_1$	Al <sub>3</sub> Ti	0.92	0.8–0.85
Pd–Au–In	Pd <sub>3</sub> In	AuCu/Al <sub>3</sub> Zr	0.94	0.75
	$\tau$	AuCu <sub>3</sub>	1	1
Pd–Au–Sn	Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	1	1
	$\tau_1$	Al <sub>3</sub> Ti	0.92	0.8

\*Для условной гранецентрированной тетрагональной субъячейки.

\*\*Среднее число валентных *sp*-электронов на атом.

ские позиции (табл. 2) [5, 7, 18]. Именно это приводит к дополнительному упорядочению тройных фаз и значительному растворению в них меди.

У серебра атомный радиус и количество валентных электронов такие же, как у золота. Однако в системах Pd–Ag–In и Pd–Ag–Sn оно ведет себя по-разному. В системе с индием (рис. 1д) оно замещает только атомы палладия в фазах  $\alpha$ -Pd<sub>3</sub>In и  $\tau_1$ . В системе с оловом (рис. 1е) область гомогенности соединения Pd<sub>3</sub>Sn вытянута вдоль линии постоянной электронной концентрации ( $e/a = 1$ ), т.е. атомы серебра замещают в структуре AuCu<sub>3</sub> как атомы палладия, так и атомы олова.

Причины наблюдаемого различия в поведении Au и Ag пока не ясны. Отметим только, что многие специфические свойства золота рассматриваются как результат релятивистской стабилизации *s*-состояний его атомов [28].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что тройные соединения  $\tau_1$  в системах Pd–(Ag, Au)–Sn кристаллизуются в структурном типе Al<sub>3</sub>Ti. В системе с медью структура  $\tau_1$ -фазы соответствует структурному типу VRh<sub>2</sub>Sn, производному от структурного типа Al<sub>3</sub>Ti.

Все соединения, находящиеся в равновесии с ГЦК-твердым раствором в системах Pd–(Cu, Ag, Au)–(In, Sn), имеют структуры, производные от структурного типа Cu (AuCu<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>Ti, AuCu/Al<sub>3</sub>Zr или VRh<sub>2</sub>Sn). Исключением является фаза Pd<sub>2</sub>CuSn с собственным структурным типом.

Кристаллическая структура фаз, производных от структурного типа Cu (AuCu<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>Ti, AuCu/Al<sub>3</sub>Zr или VRh<sub>2</sub>Sn), определяется электронной концентрацией  $e/a$ . Независимо от стехиометрии, соединения со структурой AuCu/Al<sub>3</sub>Zr существуют при  $e/a = 0.75$ , со

структурами  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и  $\text{VRh}_2\text{Sn}$  — при  $e/a = 0.8-1$ , а соединения со структурой  $\text{AuCu}_3$  устойчивы при  $e/a = 1$ . При значениях  $e/a > 1$  упорядоченные структуры на основе ГЦК-ячейки не возникают.

Различие в размерах атомов элементов 11-ой группы определяет протяженность и направление областей гомогенности фаз, существующих в палладиевом угле систем  $\text{Pd}-(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au})-(\text{In}, \text{Sn})$ .

Поведение серебра в системе  $\text{Pd}-\text{Ag}-\text{In}$  аналогично поведению меди в системе  $\text{Pd}-\text{Cu}-\text{In}$ . В системе  $\text{Pd}-\text{Ag}-\text{Sn}$  серебро ведет себя подобно золоту в системе  $\text{Pd}-\text{Au}-\text{Sn}$ .

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Национального исследовательского проекта № АААА-А21-121011590083-9. Исследование состава образцов выполнено на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Leo Evo 50XPV с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 фирмы Oxford Instruments, приобретенном в рамках Программы развития МГУ.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wencka M., Hahne M., Kocjan A. et al. // *Intermetallics*. 2014. V. 55. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.07.007>
2. Акимова О.В., Овчаров А.В., Горбунов С.В. // Неорганические материалы. 2023. V. 59. № 11. P. 1326. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23110015>
3. Бумагин Н.А. // Журн. общ. химии. 2022. V. 92. № 1. P. 102. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22010115>
4. Kareva M.A., Kabanova E.G., Kuznetsov V.N. et al. // *Moscow Univ. Bull., Ser. Khim.* 2011. V. 66. № 6. P. 381. <https://doi.org/10.3103/S0027131411060046>
5. Kareva M.A., Kabanova E.G., Kalmykov K.B. et al. // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2014. V. 35. № 4. P. 413. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0299-5>
6. Ptashkina E.A., Kabanova E.G., Yatsenko A.V. et al. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 776. P. 620. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.282>
7. Ptashkina E.A., Kabanova E.G., Kalmykov K.B. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 845. P. 156166. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156166>
8. Pavlenko A.S., Ptashkina E.A., Zhmurko G.P. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2023. V. 97. P. 42. <https://doi.org/10.1134/S0036024423010235>
9. Zemanova A., Semenova O., Kroupa A. et al. // *Monatsh. Chem.* 2005. V. 136. № 11. P. 1931. <https://doi.org/10.1007/s00706-005-0384-x>
10. Zemanova A., Semenova O., Kroupa A. et al. // *Intermetallics*. 2007. V. 15. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.03.002>
11. Pavlenko A.S., Ptashkina E.A., Kabanova E.G. et al. // *Calphad*. 2023. V. 81. P. 102533. <http://doi.org/10.1016/j.calphad.2023.102533>
12. Bhan S., Schubert K. // *J. Less Common. Met.* 1969. V. 17. P. 73. [http://doi.org/10.1016/0022-5088\(69\)90038-1](http://doi.org/10.1016/0022-5088(69)90038-1)
13. Kohlmann H., Ritter C. // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 2007. V. 62. P. 929. <http://doi.org/10.1515/znb-2007-0709>
14. Kohlmann H., Ritter C. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009. V. 635. P. 1573. <http://doi.org/10.1002/zaac.200900053>
15. Hellner E., Laves F. // *Z. Naturforsch. A*. 1947. V. 2. № 3. P. 177. <https://doi.org/10.1515/zna-1947-0310>
16. Prince E. *International Tables for Crystallography*. V. C: Mathematical, physical and chemical tables. Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 2004.
17. Schubert K. // *Int. J. Mater. Res.* 1952. V. 43. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1952-430101>
18. Schubert K. // *Int. J. Mater. Res.* 1955. V. 46. № 1. P. 43. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1955-460109>
19. Roy N., Kula Harshit S.K., Pramanik P. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 26. P. 202200309. <https://doi.org/10.1002/ejic.202200309>
20. Amundsen M., Pike N.A., Løvvik O.M. et al. // *Materialia*. 2022. V. 24. P. 101461. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101461>
21. STOE WinXPOW. Version 2.24 [электронный ресурс]. Software package (10.2 Mb). STOE & Cie GmbH: Darmstadt, 2009.
22. Rodriguez-Carvajal J. // Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France. 1990. P. 127.
23. Xu J.-H., Lin W., Freeman A.J. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. № 7. P. 4276. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4276>
24. Guo Sh., Ng Ch., Lu J. et al. // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. № 10. P. 103505. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>
25. Mizutani U. // *MRS Bulletin*. 2012. V. 37. № 2. P. 169. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.45>
26. Kohlmann H., Skripov A.V., Soloninin A.V. et al. // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. № 2. P. 2461. <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.08.015>

27. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / Пер. с англ. канд. физ.-мат. наук С.Н. Горина. М.: Мир, 1977.
28. Pyykko P. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 1967. <http://doi.org/10.1039/b708613j>

## CRYSTAL STRUCTURE OF INTERMETALLIC COMPOUNDS IN SYSTEMS Pd—(Cu, Ag, Au)—(In, Sn)

E. G. Kabanova<sup>a</sup>, G. P. Zhmurko<sup>a</sup>, A. S. Pavlenko<sup>a</sup>, E. A. Ptashkina<sup>a</sup> \*,  
M. A. Kareva<sup>a</sup>, V. N. Kuznetsov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: [evgeniyaptashkina@gmail.com](mailto:evgeniyaptashkina@gmail.com)

The crystal structure of ternary intermetallic compounds  $\tau_1$  in the Pd—(Cu, Ag, Au)—Sn systems has been determined. It has been established that in the silver and gold systems they crystallize in a body-centered tetragonal cell with an ordering of atoms corresponding to the  $\text{Al}_3\text{Ti}$  structural type, and in the copper system for the  $\tau_1$  phase the  $\text{VRh}_2\text{Sn}$  structure is formed, which is its additionally ordered derivative. The data available in the literature and obtained by the authors on the structures of binary and ternary compounds, which are ordered derivatives of a Cu-type structure, in Pd systems with group 11 elements and non-transition metals In and Sn are generalized and analyzed. It has been shown that they are formed at certain values of electron concentration ( $e/a$ ): with the AuCu or  $\text{Al}_3\text{Zr}$  structure types at  $e/a = 0.75$ , with the  $\text{Al}_3\text{Ti}$  and  $\text{VRh}_2\text{Sn}$  structure type at  $e/a$  from 0.8 to 1, and with the  $\text{AuCu}_3$  structure type at  $e/a = 1$ . The size factor affects the direction and extent of phase homogeneity regions.

**Keywords:** crystal structure, palladium, electron concentration, size factor



## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

### СУЛЬФОНИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ *клозо*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С КАРБОНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© 2024 г. А. С. Кубасов<sup>а</sup>\*, А. В. Голубев<sup>а</sup>, О. М. Степанова<sup>а</sup>,  
К. Ю. Жижин<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия  
\*e-mail: fobosax@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2024 г.

После доработки 17.09.2024 г.

Принята к публикации 27.09.2024 г.

Проведен синтез сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими карбонильными группами  $[B_{10}H_9S(CH_2C(=O)R)_2]^-$  ( $R = Me, Ph, p-C_6H_4Cl, Nh$ ). Состав и строение подтверждены методами элементного анализа,  $^{11}B$ ,  $^1H$ , и  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии. Исследованы кристаллические упаковки и межмолекулярные взаимодействия монокристаллов  $Bu_4N[2-B_{10}H_9S(CH_2COMe)_2]$  и  $[Ag(PPh_3)_4][2-B_{10}H_9S(CH_2COC_6H_4Cl)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot MeCN$  методом рентгеноструктурного анализа и анализа поверхности Хиршфельда анионов.

**Ключевые слова:** кластеры бора, *клозо*-декаборатный анион, PCA, сульфониевые производные

**DOI:** 10.31857/S0044457X24120088, **EDN:** IWONSF

#### ВВЕДЕНИЕ

Использование сульфанил-*клозо*-додекаборатного аниона как агента доставки бора в раковые клетки для лучевой терапии злокачественных опухолей [1–3] стало предпосылкой для исследования этого класса соединений и изучения их взаимодействия с различными классами органических молекул и биомолекул [4–9] для повышения биодоступности препарата [10, 11].

Тиопроизводные *клозо*-боратных анионов являются удобным синтоном для последующей функционализации борного остова. Опубликованы методы получения сульфанил-*клозо*-додекаборатного аниона  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  [12], сульфанил-*клозо*-декаборатных анионов  $[1-B_{10}H_9SH]^{2-}$  [13] и  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ , а также дисульфанил-*клозо*-декаборатного аниона  $[1,10-B_{10}H_9SH]^{2-}$  [14]. Сульфанил-*клозо*-бораты легко вступают в реакции алкилирования первичными и вторичными алкилгалогенидами, образуя устойчивые сульфониевые производные, а также в реакции ацилирования с ангидридами карбоновых кислот [15, 16], благодаря чему можно получать соединения с различными экзо-

полиэдрическими функциональными группами. Для них характерны реакции димеризации с образованием бисульфидов [17, 18].

Полученные сульфониевые производные оказались устойчивы в водных растворах в широком диапазоне pH и к взаимодействию с нуклеофилами [19], что позволяет на их базе конструировать новые материалы, такие как ионные жидкости [20–22], ион-селективные мембраны [23, 24] и жидкие кристаллы [25, 26].

Цель настоящей работы — исследовать реакции взаимодействия сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона с хлорметилкетонами общей формулы  $ClCH_2C(=O)R$  ( $R = Me, Ph, p-C_6H_4Cl, Nh$  (2-нафтил)). Установлена структура  $Bu_4N[2-B_{10}H_9S(CH_2COMe)_2]$  и  $[Ag(PPh_3)_4][2-B_{10}H_9S(CH_2COC_6H_4Cl)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot MeCN$  методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы и реагенты.** Соль  $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9SH]$  получали по методике [15].  $Ag(PPh_3)_4NO_3$  готовили аналогично смешением 1 экв.  $AgNO_3$  (99.9%, Сиброект) и 4 экв. трифе-

нилфосфина (98%, Sigma-Aldrich) в ацетонитриле [27]. Коммерчески доступные хлорацетон (95%, Sigma-Aldrich), 2-бромацетофенон (98%, Sigma-Aldrich), 2-бром-4'-хлорацетофенон (98%, Sigma-Aldrich), 2-бром-2'-ацетонафтон (99%, Sigma-Aldrich),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (99%, Sigma-Aldrich) производства Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки. Растворители ацетонитрил, ДМФА, петролейный эфир, дихлорметан, диэтиловый эфир производства АЛЬДОСА также применяли без дополнительной очистки.

**Элементный анализ** на углерод, водород, азот и серу проводили на автоматическом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba).

**$^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры** растворов исследуемых веществ в  $\text{CD}_3\text{CN}$  записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) на частотах 96.32, 300.3 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан и эфират трехфтористого бора.

**Рентгеноструктурные исследования.** Набор дифракционных отражений получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture ( $\lambda\text{MoK}_\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ - $\phi$ -сканирование). Данные индексировали и интегрировали с помощью программы SAINT [28]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [29]. Структуры расшифровывали прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточняли в анизотропном приближении. Все атомы водорода  $\text{CH}$ - и  $\text{BH}$ -групп уточняли по модели наездника с тепловыми параметрами  $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}}$  ( $U_{\text{изо}}$ ) соответствующего неводородного атома ( $1.5U_{\text{изо}}$  для  $\text{CH}_3$ -групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [30]. Структуру расшифровывали и уточняли с помощью программного комплекса OLEX2 [31].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структур приведены в табл. 1. Кристаллографические данные депонированы в Кем-

бриджском банке структурных данных (2382980 и 2382981).

**Анализ поверхности Хиршфельда** выполняли с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5 [32]. Донорно-акцепторные пары визуализировали с использованием стандартного (высокого) разрешения поверхности и  $d_{\text{норм}}$ : поверхности отображаются в фиксированной цветовой шкале от  $-0.640$  (красный) до  $0.986$  (голубой) а.е.

**Общая методика синтеза сульфанил-клозо-декаборатного аниона с кетонами.** Соль  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$  и карбонат цезия  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  помещали в круглодонную колбу на 25 мл и приливали 10 мл диметилформамида. К полученному реакционному раствору добавляли 2.1 экв. соответствующего галогенкетона, после чего реакционную смесь нагревали до  $80^\circ\text{C}$  в течение 4 ч при постоянном перемешивании в атмосфере аргона. Затем реакционную массу остужали до комнатной температуры и упаривали на ротационном испарителе до полного удаления растворителей. К полученному твердому остатку приливали 10 мл дистиллированной воды и 5 мл петролейного эфира и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 мин. Наблюдали образование хлопкообразного осадка, который отфильтровывали и промывали последовательно петролейным эфиром ( $2 \times 10$  мл), дистиллированной водой ( $2 \times 10$  мл) и диэтиловым эфиром ( $2 \times 10$  мл). Полученный порошок высушивали на глубоком вакууме с помощью масляного пластинчато-роторного насоса.

**Синтез  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2]$  (I).** Из  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$  (200 мг, 0.3 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (51.3 мг, 0.15 ммоль) и хлорацетона (52.6 мкл, 0.66 ммоль) было получено  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2]$  (139 мг, 0.27 ммоль). Выход 87%.

Данные элементного анализа CHNS. Найдено, %: C 52.20; H 10.89; N 2.71; S 6.28. Вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{55}\text{B}_{10}\text{NO}_2\text{S}$ : C 52.24; H 10.96; N 2.77; S 6.34.  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 2.0 (d, 1B, B10),  $-5.1$  (d, 1B, B1),  $-17.5$  (s, 1B, B2),  $-26.5$  (d, 2B),  $-27.2$  (d, 3B),  $-30.6$  (d, 2B).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 3.76 (s, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.09 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 2.18 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.60 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1.34 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 0.96 (t, 12H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,

Таблица 1. Основные кристаллографические данные структур соединений I и IIIa

Соединение	I	IIIa
Брутто-формула	$C_{22}H_{55}B_{10}NO_2S$	$C_{91}H_{86}AgB_{10}Cl_4NO_2P_4S$
<i>M</i>	505.83	1739.31
<i>T</i> , К	100.00	100.0
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	10.8049(7)	13.7937(13)
<i>b</i> , Å	12.7658(8)	14.2620(15)
<i>c</i> , Å	13.6708(8)	22.069(2)
$\alpha$ , град	111.367(2)	78.425(4)
$\beta$ , град	104.179(2)	89.300(4)
$\gamma$ , град	105.819(2)	87.973(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1559.84(17)	4250.5(7)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{расч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.077	1.359
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.124	0.513
<i>F</i> (000)	552.0	1792.0
Излучение	MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $_{\alpha}$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Интервал углов 2 $\theta$ , град	3.744–56.62	2.954–52
Отражений собрано	12055	32310
Число независимых отражений	7573 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0206]	16385 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0529]
GooF	1.040	1.137
<i>R</i> 1, <i>wR</i> <sub>2</sub> по N	<i>R</i> 1 = 0.0430, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0973	<i>R</i> 1 = 0.0808, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2125
<i>R</i> 1, <i>wR</i> <sub>2</sub> по N	<i>R</i> 1 = 0.0556, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1042	<i>R</i> 1 = 0.0889, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2174

ppm): 201.3 (CO), 62.1 (SCH<sub>2</sub>), 59.3 (Bu<sub>4</sub>N), 25.1 (SCH<sub>2</sub>), 24.3 (Bu<sub>4</sub>N), 20.3 (Bu<sub>4</sub>N), 13.8 (Bu<sub>4</sub>N).

Монокристаллы



пригодные для PCA, были получены изотермическим упариванием раствора соли в смеси гексанол–ацетонитрил (1 : 1).

**Синтез (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>C(O)Ph)<sub>2</sub>] (II).** Из (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH] (200 мг, 0.3 ммоль), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (51.3 мг, 0.15 ммоль) и 2-бромацетифенона (131.6 мг, 0.66 ммоль) получено (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>C(O)Ph)<sub>2</sub>] (161 мг, 0.26 ммоль). Выход 85%.

Данные элементного анализа CHNS. Найдено, %: C 60.83; H 9.49; N 5.01. Вычислено для C<sub>32</sub>H<sub>60</sub>B<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>S: C 60.91; H 9.58; N 2.22; S 5.08. S 5.01. <sup>11</sup>B NMR (CD<sub>3</sub>CN, ppm): 2.0 (d, 1B, B10), –5.1 (d, 1B, B1), –17.5 (s, 1B, B2), –26.5 (d, 2B), –27.2 (d, 3B), –30.6 (d, 2B). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, ppm): 7.90 (d, 2H, Ph), 7.68 (t, <sup>1</sup>H, Ph), 7.54 (t, 2H, Ph), 4.51 (s, SCH<sub>2</sub>), 3.09 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 1.60 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 1.34 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 0.96 (t, 12H, Bu<sub>4</sub>N). <sup>13</sup>C<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, ppm): 192.0 (CO), 136.0 (Ph), 135.1 (Ph), 129.8 (Ph), 129.2 (Ph), 59.3 (Bu<sub>4</sub>N), 51.8 (SCH<sub>2</sub>), 24.3 (Bu<sub>4</sub>N), 20.3 (Bu<sub>4</sub>N), 13.8 (Bu<sub>4</sub>N).

**Синтез (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] (III).** Из (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH] (200 мг,

0.3 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (51.3 мг, 0.15 ммоль) и 2-бром-4'-хлорацетофенона (154 мг, 0.66 ммоль) получено  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{PhCl})_2]$  (185 мг, 0.26 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа CHNS. Найдено, %: C 54.64; H 8.53; N 1.91; S 4.48. Вычислено для  $\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{B}_{10}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$ : C 54.76; H 8.62; N 1.99; S 4.57;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 2.0 (d, 1B, B10), -5.1 (d, 1B, B1), -17.5 (s, 1B, B2), -26.5 (d, 2B), -27.2 (d, 3B), -30.6 (d, 2B).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 7.87 (d, 2H, Ph), 7.56 (d, 2H, Ph), 4.46 (s, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.09 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1.60 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1.34 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 0.96 (t, 12H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 191.2 (CO), 140.9 (Ph), 134.7 (Ph), 131.1 (Ph), 130.1 (Ph), 59.3 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 51.7 ( $\text{SCH}_2$ ), 24.3 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20.3 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13.8 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ).

**Синтез  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{MeCN}$  (IIIa).** 10 мг (0.014 ммоль)  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ , растворенного в 1 мл ацетонитрила, смешивали с заранее приготовленным раствором  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]\text{NO}_3$  (0.014 ммоль) в дихлорметане и изотермически упаривали при пониженной температуре в течение 5 сут до образования кристаллов  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{MeCN}$ . Выход 48%. Данные элементного анализа CHNS. Найдено, %: C 62.62; H 4.73; N 0.75; S 1.65; вычислено для  $\text{P}_4\text{C}_{91}\text{H}_{86}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{AgB}_{10}\text{NS}$ , %: C 62.84; H 4.98; N 0.81; S 1.84.

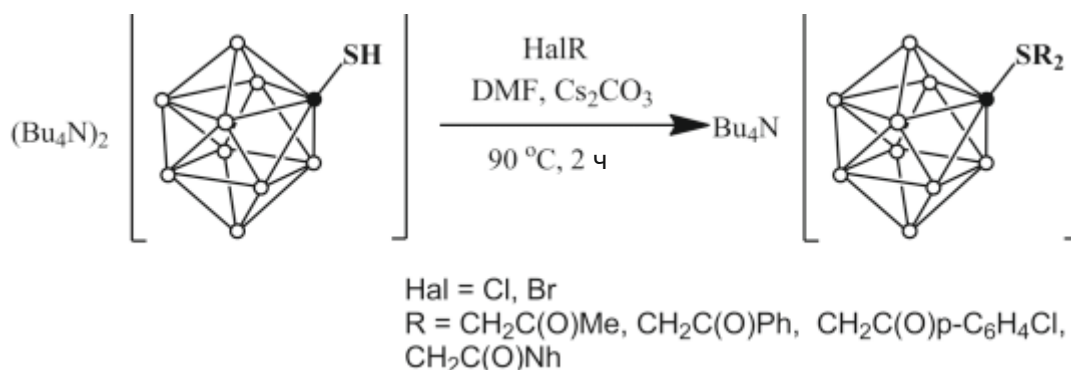
**Синтез  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Nh})_2]$  (IV).** Из  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$  (200 мг, 0.3 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (51.3 мг, 0.15 ммоль) и 2-бром-2'-ацетонафтона (164 мг, 0.66 ммоль) получено  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Nh})_2]$  (182 мг, 0.25 ммоль). Выход 83%.

Данные элементного анализа CHNS. Найдено, %: C 65.72; H 8.61; N 1.83; S 4.32. Вычислено для  $\text{C}_{40}\text{H}_{63}\text{B}_{10}\text{NO}_2\text{S}$ : C 65.80; H 8.70; N 1.92; S 4.39;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 2.0 (d, 1B, B10), -5.1 (d, 1B, B1), -17.5 (s, 1B, B2), -26.5 (d, 2B), -27.2 (d, 3B), -30.6 (d, 2B).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 8.52 (s,  $^1\text{H}$ , Nh), 8.05 (d,  $^1\text{H}$ , Nh), 7.96 (m, 3H, Nh), 7.63 (m, 2H, Nh), 4.66 (m, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.09 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1.60 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1.34 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 0.96 (t, 12H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 191.9 (CO), 136.2 (Nh), 132.8 (Nh), 131.7 (Nh), 131.2 (Nh), 129.9 (Nh), 129.1 (Nh), 128.9 (Nh), 128.0 (Nh), 127.3 (Nh), 124.4 (Nh), 51.7 ( $\text{SCH}_2$ ), 24.3 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20.3 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13.8 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  с алкилгалогенидами в молярном соотношении 1 : 2 приводит к образованию соответствующих сульфониевых производных  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_2]^-$  (схема 1). Наиболее удобным растворителем при проведении реакции с хлор(бром)метилкетонами оказался диметилформамид: в данном случае в присутствии основания реакция протекает полностью в течение 2 ч без образования побочных продуктов. Целевые продукты выделяли упариванием растворителя и последующей обработкой смеси смесью дистиллированной воды и петролейного эфира на УЗ-ванне до образования хлопьевидного осадка, который отфильтровывали, промывали и сушили на глубоком вакууме масляного насоса.

Первичная информация о ходе процессов алкилирования была получена из спектров  $^{11}\text{B}$  ЯМР синтезированных соединений (рис. 1), ко-



**Схема 1.** Синтез сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с эксаполиэдрическими карбонильными группами.

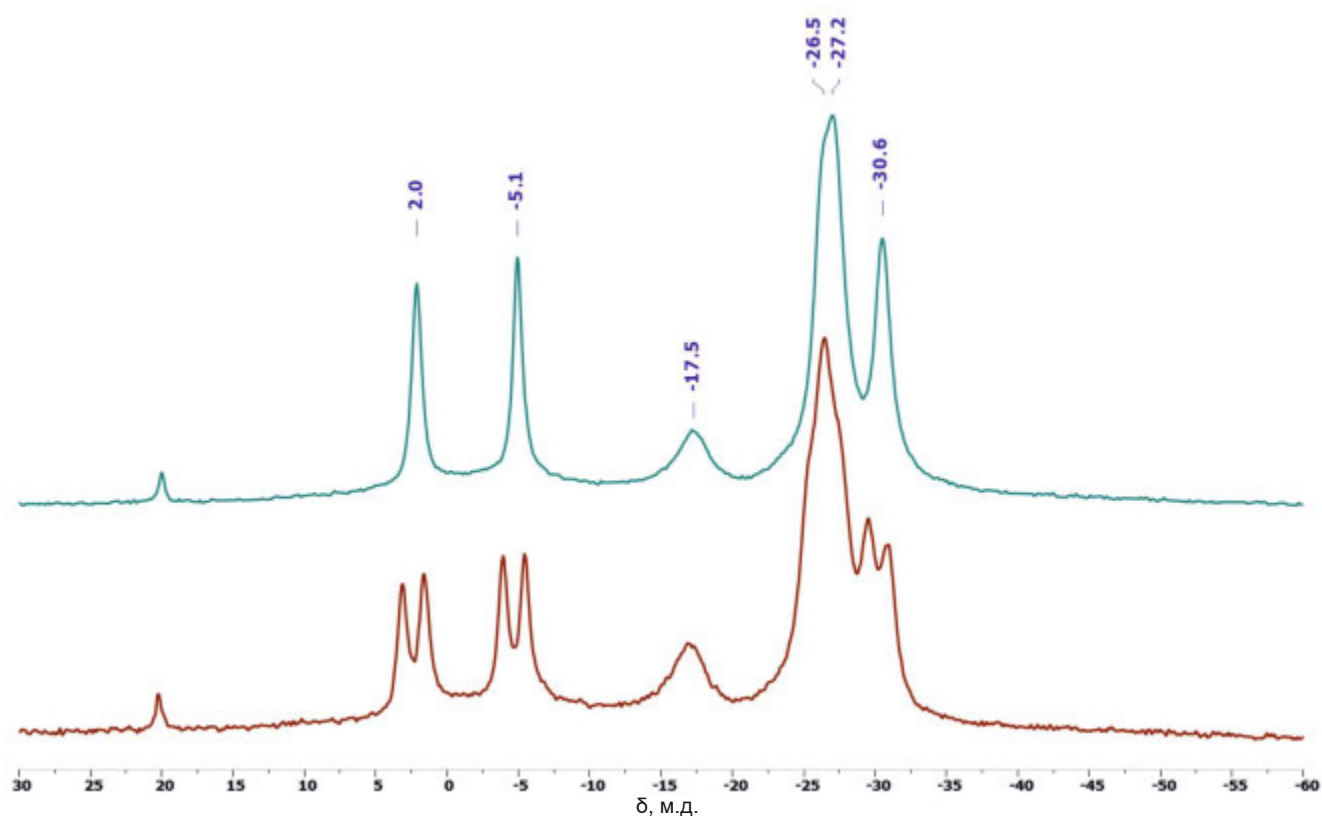


Рис. 1.  $^{11}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}^1\text{H}$  ЯМР-спектр соли  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$  в  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

которые имеют схожий вид, так как природа заместителя R в полученных производных  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_2]^-$  лишь незначительно влияет на химические сдвиги в ЯМР-спектрах. На спектре  $^{11}\text{B}$  ЯМР наблюдается шесть сигналов при 2.0,  $-5.1$ ,  $-17.5$ ,  $-26.5$ ,  $27.2$ ,  $-30.6$  м.д. с интегральным соотношением 1 : 1 : 1 : 5 ( $-26.5$ ,  $-27.2$ ): 2. Первые два сигнала при 2.0 и  $-5.1$  м.д. относятся к двум апикальным вершинам B10 и B1 в полиэдрическом остове. Сигнал при  $-17.2$  м.д. относится к *ипсо*-атому бора. Два близких сигнала при  $-26.5$  и  $-27.2$  м.д. можно отнести к двум парам атомов в экваториальном поясе борного остова и атому бора, лежащих в позиции 4. Оставшаяся пара атомов бора в полиэдре относится к сигналу при  $-30.5$  м.д.

Исследование полученных соединений с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  (рис. 2) и  $^{13}\text{C}$  (рис. 3) показало (табл. 2), что в случае использования хлорацетона в спектре конечного соединения относительно исходного галогенкетона наблюдается смещение сигнала от метиленовых групп в область сильного поля на 0.36 м.д., тогда как при использовании кетонов, содержащих ароматическую группу, данный сигнал сме-

щается в слабое поле в диапазоне 0.05–0.09 м.д. Остальные сигналы от атомов водорода в соединении также смещаются, но данные изменения незначительны. Подобные изменения можно наблюдать и в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах конечных соединений. Во всех соединениях наблюдается существенное смещение сигнала от метиленовых групп в область слабого поля. В случае хлорацетона данный химический сдвиг составляет 15.2 м.д., тогда как с ароматическими группами его значение составляет 20.2–20.8 м.д. Сигналы от остальных атомов углерода смещаются незначительно.

Соединения I и IIIa (рис. 4) кристаллизуются в триклинных элементарных ячейках. Длины связи S–C составляют 1.8079(13) и 1.8028(13) Å в соединении I: 1.800(6) и 1.803(6) Å, а длины связи S–B 1.8880(15) и 1.916(6) Å соответственно, что соответствует ранее описанным сульфанил-*клозо*-боратам [19, 33, 34]. Атом серы в соединениях имеет пирамидальное строение. Длины связи C=O в соединении I составляют 1.209(2) и 1.205(2) Å, в то время как в соединении IIIa они заметно больше и составляют 1.221(7) и 1.214(7) Å, что, вероятно, связано с акцепторным характером хлорбензильной

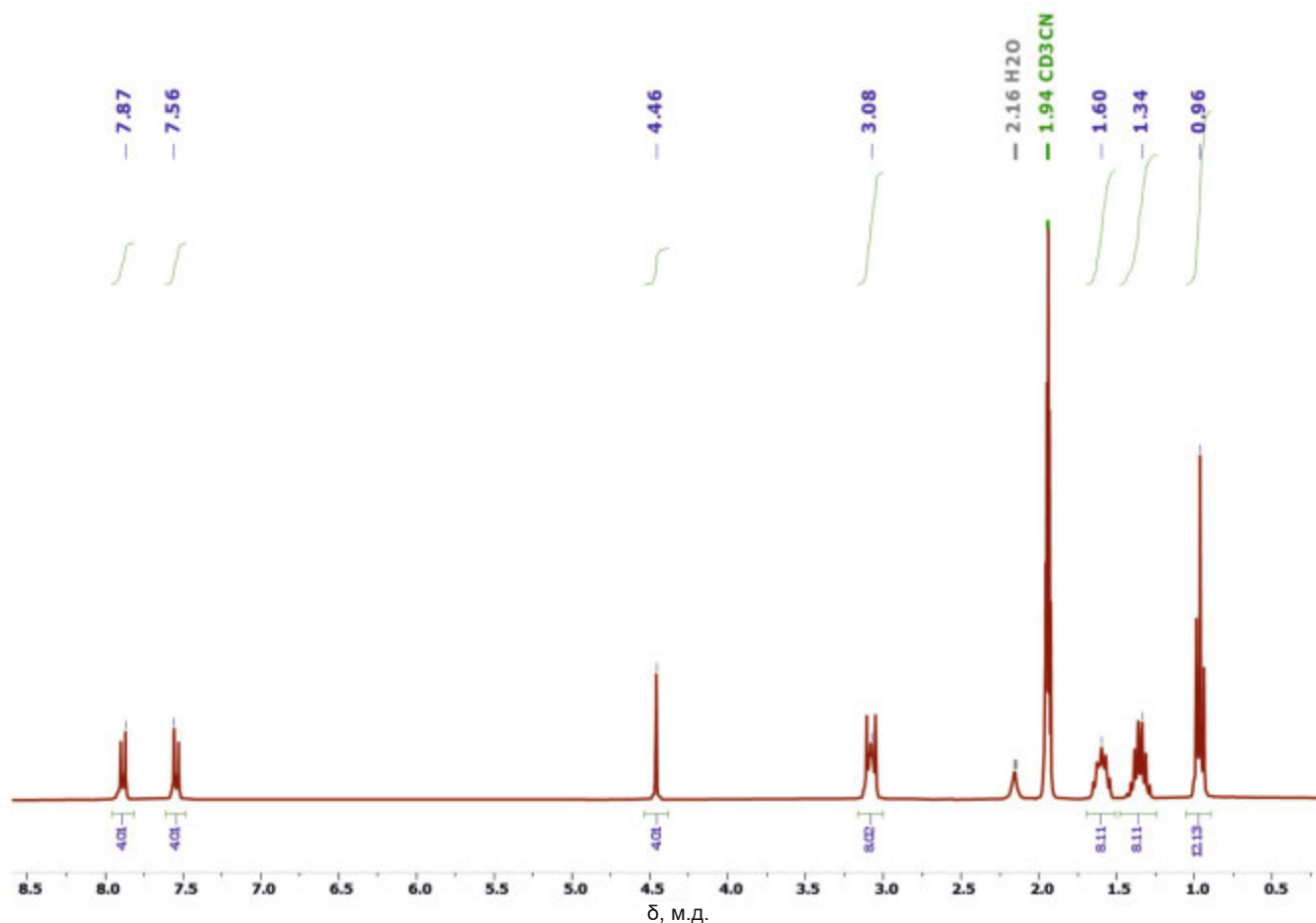


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр соли  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$  в  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Таблица 2. Значения химических сдвигов в  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах исходных и конечных соединений

Анион	R	Кетон		Соединение		Сдвиг	
		$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
$[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2]^-$	$\text{SCH}_2/\text{ClCH}_2$	4.12	46.9	3.76	62.1	-0.36	15.2
	CO		200.3		201.3		1.0
	$\text{CH}_3$	2.30	27.1	2.18	25.1	-0.12	-2.0
$[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph})_2]^-$	$\text{SCH}_2/\text{BrCH}_2$	4.45	31.1	4.51	51.8	0.06	20.7
	CO		191.2		192.0		0.8
	Ph	7.55–7.97	128.8–133.9	7.54–7.90	129.2–136.0	0.01–0.07	0.4–2.1
$[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]^-$	$\text{SCH}_2/\text{BrCH}_2$	4.41	30.5	4.46	50.7	0.05	20.2
	CO		129.2–140.5		190.3		0.1
	$\text{C}_6\text{H}_4$	7.47–7.92	129.2–140.5	7.56–7.87	129.2–139.1	0.09–(-0.05)	0–(-1.4)
$[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Nh})_2]^-$	$\text{SCH}_2/\text{BrCH}_2$	4.57	30.9	4.66	51.7	0.09	20.8
	CO		191.2		191.9		0.7
	Nh	7.57–8.01	127.0–135.9	7.96–8.52	124.4–136.2	0.39–0.51	-2.6–0.3



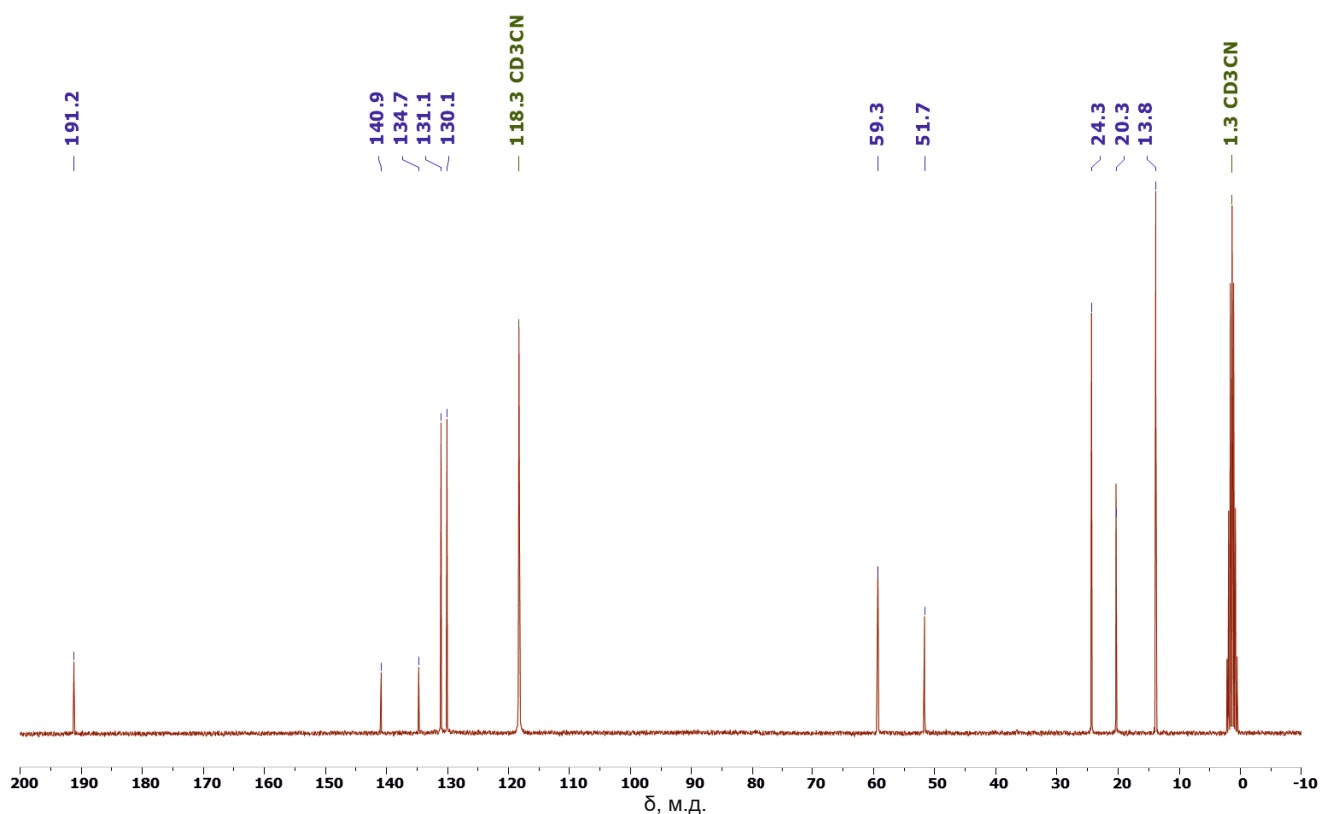


Рис. 3.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр соли  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$  в  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

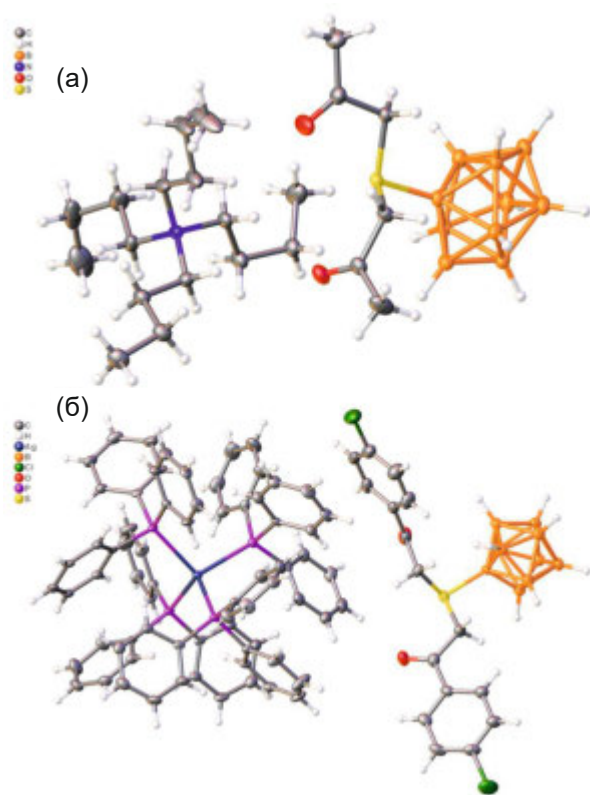
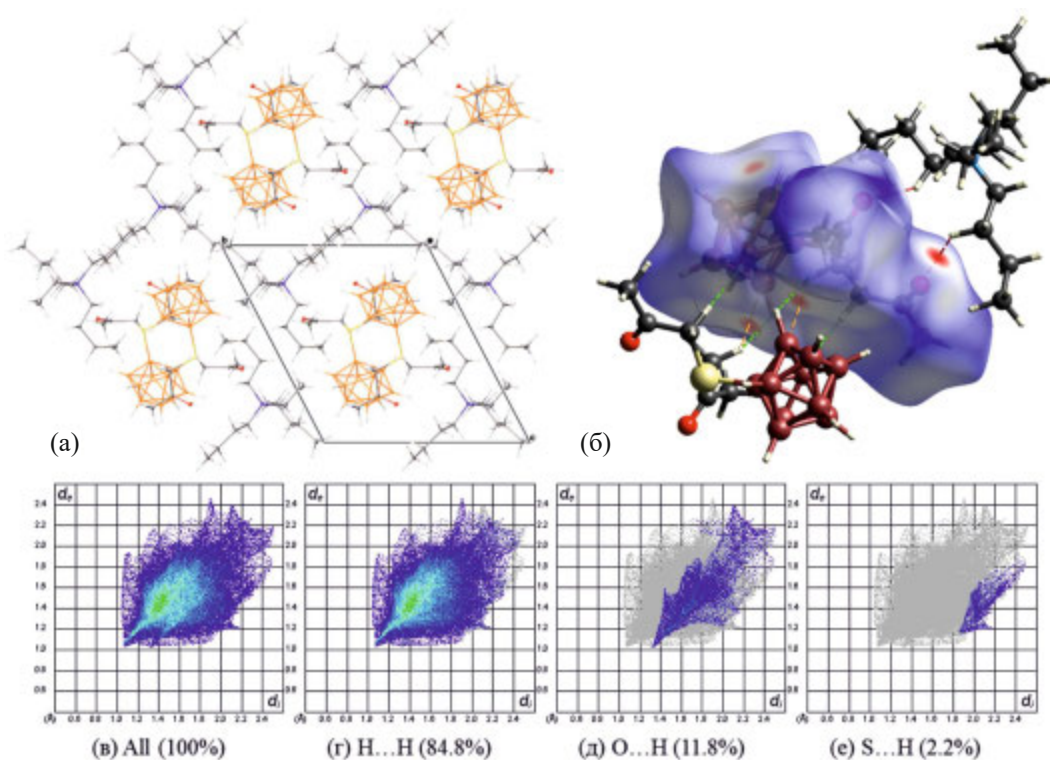


Рис. 4. Строение солей I (а) и IIIa (б).

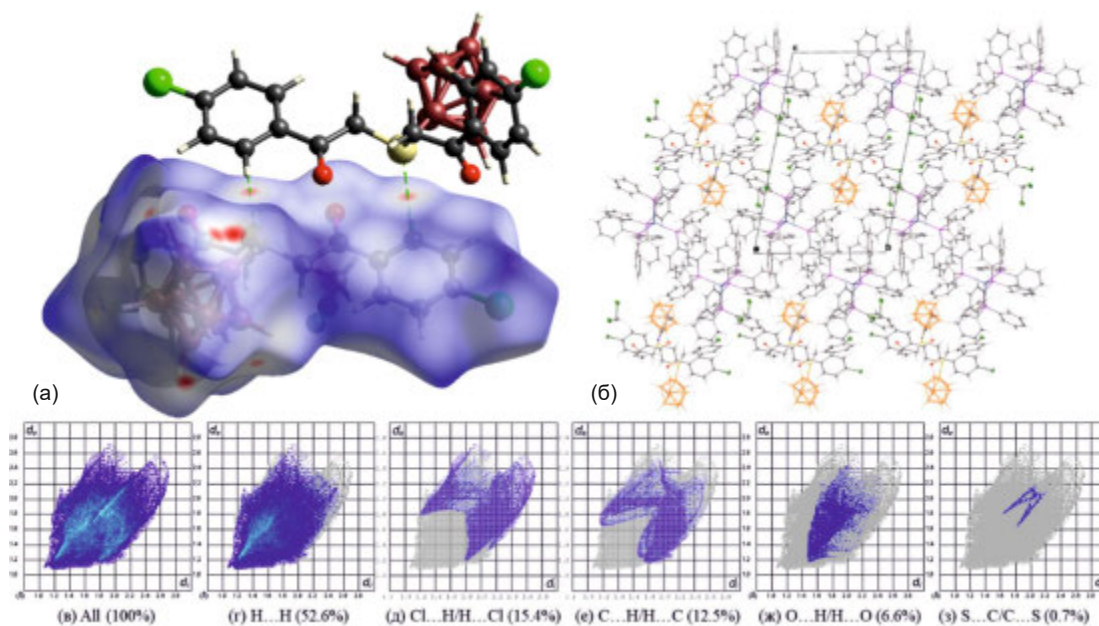
группы. Окружение серебра в комплексном катионе  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  слегка отклонено от идеального тетраэдра. Длины связи  $\text{Ag}-\text{P}$  лежат в диапазоне  $2.5964(14) - 2.6426(14) \text{ \AA}$ , а углы  $\text{PAgP}$  в диапазоне  $108.13(5)^\circ - 110.20(4)^\circ$  и аналогичны ранее описанным катионам [35, 36].

В кристалле соединения I анионы располагаются друг над другом вдоль оси  $a$ , располагаясь последовательно борный остов к заместителю (рис. 5а). В результате чего соседние анионы связаны контактами  $\text{BH} \dots \text{CH}$  [37], которые представлены на поверхности Хиршфельда аниона (рис. 5б) пунктирными зелеными (контакты  $\text{H} \dots \text{H}$ ) и оранжевыми (контакты  $\text{B} \dots \text{H}$ ) линиями. Карбонильные группы  $\text{C}=\text{O}$  образуют водородные связи с соседними катионами тетрабутиламмония. Анализ 2D-развертки [38, 39] объемной поверхности Хиршфельда аниона показал, что на контакты  $\text{H} \dots \text{H}$  приходится 84.8% поверхности, в то время как на контакты  $\text{O} \dots \text{H}$  и  $\text{S} \dots \text{H}$  по 11.8 и 2.2% соответственно (рис. 5в–5е).

В кристалле соединения IIIa анионы  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]^-$  образуют димерные пары, связанные  $\pi-\pi$ -контактами между атомом серы экзополитетраэдрического заместителя



**Рис. 5.** Фрагмент кристаллической упаковки (а) и б)  $d_{\text{norm}}$ -поверхность Хиршфельда аниона  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2]^-$  в соединении I, в) 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона и границы контактов г) H...H, д) O...H и е) S...H.



**Рис. 6.** а)  $d_{\text{norm}}$ -поверхность Хиршфельда аниона  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2]^-$  и б) фрагмент кристаллической упаковки соединения I, в) 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона и границы контактов г) H...H, д) Cl...H/H...Cl и е) C...H/H...C, ж) O...H/H...O и з) S...C/C...S.

одного аниона и хлорбензильным фрагментом второго аниона (рис. 6а). Димерные пары расположены стопками друг над другом вдоль оси *a* и отделены друг от друга молекулами растворителя (рис. 6б). Соседние стопки расположены друг за другом, образуя анионные плоскости, параллельные кристаллографической плоскости *ab*, в то время как катионы  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  расположены между этими плоскостями и связаны с анионами помимо кулоновских взаимодействий  $\text{CH}\cdots\text{NH}$  контактами. Анализ 2D-развертки объемной поверхности Хиршфельда аниона показал, что на контакты  $\text{H}\cdots\text{H}$  приходится 52.6% поверхности аниона, в то время как на контакты  $\text{Cl}\cdots\text{H}$ ,  $\text{S}\cdots\text{H}$  и  $\text{O}\cdots\text{H}$  по 15.4, 12.5 и 6.6% (рис. 6в–6ж) соответственно. Как видно из рис. 6з, контакты  $\text{S}\cdots\text{S}$  носят направленный характер и на них приходится 0.7% поверхности. Также каждый атом хлора экзополієдрического заместителя связан связью  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  с соседними молекулами дихлорметана с расстоянием между атомами галогена 3.426 и 3.562 Å. На данный тип контактов приходится 2.0% поверхности аниона.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие сульфанил *клозо*-декаборатного аниона с хлор(бром)метилкетонами протекает количественно в соотношении 1 : 2 в диметилформамиде с образованием соответствующих сульфониевых производных. Анализ данных  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии показал, что в случае использования хлорацетона в спектре конечного соединения происходит смещение сигнала от метиленовых групп в область сильного поля на 0.36 м.д., тогда как при использовании бензил- и нафтилкетонов данный сигнал смещается в слабое поле на 0.05–0.09 м.д. В кристалле соединения I анионы располагаются друг над другом вдоль оси *a*, располагаясь последовательно борный остов к заместителю за счет  $\text{VH}\cdots\text{CH}$  контактов. В кристалле соединения IIIа анионы  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]^-$  образуют димерные пары, связанные  $\pi$ – $\pi$ -контактами между атомом серы экзополієдрического заместителя одного аниона и хлорбензильным фрагментом второго аниона.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования (запись ЯМР-спектров, РСА) выполнены в Центре коллектив-

ного пользования физическими методами исследования Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-00082). <https://rscf.ru/project/23-73-00082/>

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakagawa Y., Pooh K., Kobayashi T. et al. // J. Neurooncol. 2003. V. 62. № 1. P. 87. <https://doi.org/10.1023/A:1023234902479>
2. Sweet W.H. // J. Neurooncol. 1997. V. 33. № 1. P. 19. <https://doi.org/10.1023/A:1005752827194>
3. Hiratsuka J., Kamitani N., Tanaka R. et al. // J. Radiat. Res. 2020. V. 61. № 6. P. 945. <https://doi.org/10.1093/jrr/rraa068>
4. Warneke J., Wang X.-B. // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. № 31. P. 6653. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c04618>
5. Zelenetskii A.N., Uspenskii S., Zaboronok A. et al. // Polymers (Basel). 2018. V. 10. № 2. P. 181.
6. Yoneoka S., Park K.C., Nakagawa Y. et al. // Polymers (Basel). 2018. V. 11. № 1. P. 42.
7. Ruan Z., Liu L., Fu L. et al. // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 26. P. 4411.
8. Sumitani S., Oishi M., Yaguchi T. et al. // Biomaterials. 2012. V. 33. № 13. P. 3568.
9. Wu G., Barth R.F., Yang W. et al. // Bioconjug. Chem. 2004. V. 15. № 1. P. 185.
10. Barba-Bon A., Salluce G., Lostale-Seijo I. et al. // Nature. 2022. V. 603. № 7902. P. 637. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04413-w>
11. Alberti D., Michelotti A., Lanfranco A. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 19274.
12. Tolpin E.I., Wellum G.R., Berley S.A. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. № 10. P. 2867. <https://doi.org/10.1021/ic50188a037>
13. Kaszynski P., Ringstrand B. // Angew. Chem. 2015. V. 127. № 22. P. 6676.
14. Golubev A.V., Baltovskaya D.V., Kubasov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. V. 69. P. 1.
15. Kubasov A.S., Turishev E.S., Polyakova I.N. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 828. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.035>
16. Gabel D., Moller D., Harfst S. et al. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 11. P. 2276. <https://doi.org/10.1021/ic00063a014>

17. *Ikeuchi I., Amano T.* // J. Chromatogr. A. 1987. V. 396. P. 273.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)94064-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)94064-6)
18. *Nagasawa K., Ikenishi Y., Nakagawa Y.* // J. Organomet. Chem. 1990. V. 391. № 2. P. 139.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-328X\(90\)80168-Y](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-328X(90)80168-Y)
19. *Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshev E.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 277.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.013>
20. *Golubev A.V., Kubasov A.S., Bykov A.Y. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 12. P. 8592.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00516>
21. *Golubev A.V., Kubasov A.S., Bykov A.Y. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 19. P. 12022.
22. *Knapp C.* // Compr. Inorg. Chem. II. 2013. P. 651.
23. *Turyshev E.S., Kopytin A.V., Zhizhin K.Y. et al.* // Talanta. 2022. V. 241.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123239>
24. *Turyshev E.S., Kubasov A.S., Golubev A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 12. P. 1841.
25. *Li S., Qiu P., Kang J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 15. P. 17554.
26. *Pecyna J., Kaszynski P., Ringstrand B. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 8. P. 4016.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00319>
27. *Zhdanov A.P., Voinova V.V., Klyukin I.N. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. P. 563.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080098>
28. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc.: Madison (WI), USA 2018.
29. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
30. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № Md. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
31. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
32. *Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2021. V. 54. P. 1006.  
<https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
33. *Kultyshev R.G., Liu J., Meyers E.A. et al.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 15. P. 3333.  
<https://doi.org/10.1021/ic000198o>
34. *Kultyshev R.G., Liu S., Shore S.G.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 26. P. 6094.  
<https://doi.org/10.1021/ic0011011>
35. *Cotton F.A., Luck R.L.* // Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1989. V. 45. № 8. P. 1222.
36. *Bardaji M., Crespo O., Laguna A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 304. № 1. P. 7.
37. *Kubasov A.S., Avdeeva V.V.* // Inorganics. 2024. V. 12. № 3. P. 79.
38. *Keikha M., Pourayoubi M., Tarahhomi A. et al.* // Z. Kristallogr. Mater. 2017. V. 232. № 6. P. 453.
39. *Spackman M.A., Jayatilaka D.* // CrystEngComm. 2009. V. 11. № 1. P. 19.

## SULFONIUM DERIVATIVES OF *closo*-DECABORATE ANION WITH CARBONYL GROUPS

A. S. Kubasov<sup>a, \*</sup>, A. V. Golubev<sup>a</sup>, O. M. Stepanova<sup>a</sup>, K. Yu. Zhizhin<sup>a</sup>, N. T. Kuznetsov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry  
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: fobosax@mail.ru

The paper presents the synthesis of sulfonium derivatives of the *closo*-decaborate anion with *exo*-polyhedral carbonyl groups  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{R})_2]^-$  (R=Me, Ph, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, Nh. The composition and structure are confirmed by elemental analysis, <sup>11</sup>B, <sup>1</sup>H, and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. Crystal packings and intermolecular interactions for the compounds Bu<sub>4</sub>N[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>COMe)<sub>2</sub>] and [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] are studied using X-ray structural analysis and Hirschfeld surface analysis of the anions.

**Keywords:** boron clusters, *closo*-decaborate anion, X-ray diffraction, sulfonium derivatives

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.832.4'31

# ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ГАФНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ, И ИХ ЭНЗИМОПОДОБНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Г. С. Таран<sup>а</sup>, Е. Д. Шейченко<sup>а, б</sup>, М. А. Попков<sup>а</sup>, К. Н. Новоселова<sup>а, б</sup>,  
Ю. А. Коченкова<sup>а, б</sup>, А. Д. Филиппова<sup>а</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>а, б, \*</sup>, В. К. Иванов<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup> Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,

ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

\*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.09.2024 г.

После доработки 03.10.2024 г.

Принята к публикации 05.10.2024 г.

Разработан метод получения водных золей нанокристаллического диоксида гафния (с гидродинамическим диаметром 20–35 нм), стабилизированных молочной кислотой (лактат-ионами) и характеризующихся высокой коллоидной устойчивостью ( $\zeta$ -потенциал  $-29$  мВ). Метод основан на гидротермальной обработке предварительно полученного комплексного соединения гафния с молочной кислотой в присутствии мочевины при температурах 180 и 220 °С в течение 48 и 96 ч. Методом хемилюминесцентного анализа в модельной реакции окисления люминола установлено, что нанокристаллический оксид гафния в составе золей проявляет дозозависимую проокислительную активность по отношению к пероксиду водорода и, таким образом, проявляет пероксидазоподобные свойства.

**Ключевые слова:** наноматериалы, нанозимы, коллоидные растворы, диоксид гафния, хемилюминесценция, проокислитель, пероксидазоподобная активность

DOI: 10.31857/S0044457X24120092, EDN: IWMMCM

## ВВЕДЕНИЕ

Кристаллический диоксид гафния обладает рядом практически важных свойств, таких как значительная ширина запрещенной зоны ( $\sim 5.7$  эВ), высокий коэффициент диэлектрической проницаемости ( $\sim 25$ ), высокая термическая стабильность (температура плавления  $\sim 2780$  °С), а также химическая устойчивость к действию агрессивных сред и др. [1–3]. Такие характеристики обуславливают его использование при создании микроэлектронных устройств [4], элементов флеш-памяти [5, 6] и оптических систем, например интерференционных фильтров [7], антиотражающих покрытий [8] и др.

Как и оксид циркония, оксид гафния имеет несколько полиморфных модификаций. При нормальном давлении  $\text{HfO}_2$  кристаллизует-

ся в моноклинной сингонии  $m\text{-HfO}_2$  ( $P2_1/a$ ,  $a = 5.2851$ ,  $b = 5.1819$ ,  $c = 5.1157$  Å,  $\beta = 99.259^\circ$ ) и термодинамически стабилен до 2100 К [9]. При более высоких температурах (2100–2793 К) моноклинный  $\text{HfO}_2$  переходит в тетрагональную фазу  $t\text{-HfO}_2$  ( $P4_2/nmc$ ,  $a = 5.14$ ,  $c = 5.25$  Å) [10]. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию кубической модификации  $c\text{-HfO}_2$  ( $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 5.11$  Å) [11]. Термическая стабильность  $\text{HfO}_2$  делает материалы на его основе перспективными для создания термобарьерных покрытий [12, 13].

В настоящее время вырос интерес к использованию наноматериалов на основе  $\text{HfO}_2$  в составе металлооксидных полупроводниковых конденсаторов, запоминающих устройств [1], топливных элементов [14] и др. Не меньшее внимание привлекает возможность использования



наночастиц диоксида гафния в биомедицинских целях. Уникальные характеристики оксида гафния (например, высокое сечение захвата тепловых нейтронов, эффективное поглощение рентгеновского и гамма-излучения, высокая радиационная стойкость и низкая токсичность) позволяют создавать на его основе прототипы радиосенсибилизаторов [15–18]. Использование наночастиц в данном случае имеет особое преимущество, поскольку они способны интернализироваться клетками, распределяться внутри опухолевых тканей и взаимодействовать с субклеточными структурами [19–21].

Для создания фармацевтических форм, обеспечивающих дозированное введение неорганических наноматериалов в организм, требуются стабильные водные дисперсии наночастиц [22, 23]. В литературе представлен ряд методов получения нанокристаллического диоксида гафния (гидротермальный синтез [24], в том числе с использованием микроволнового излучения [25], поверхностно-активных веществ [14, 26] и др. [27]), однако к настоящему времени сведения о возможности получения стабильных водных золей диоксида гафния в литературе практически отсутствуют.

Для обеспечения биосовместимости наноматериалов, а также повышения стабильности коллоидных растворов наночастиц, их поверхность зачастую модифицируют низкомолекулярными или высокомолекулярными органическими лигандами. Подобная модификация обеспечивает стабильность водных дисперсий наночастиц при физиологически приемлемых значениях pH (~6–8) [19]. При выборе стабилизаторов для коллоидных растворов, предназначенных для биомедицинского применения, следует особо учитывать биосовместимость таких лигандов, а также наличие у них собственной биологической активности [28]. Одним из возможных стабилизаторов может выступать L-молочная кислота (лактат-ионы), являющаяся представителем полностью биосовместимых биогенных  $\alpha$ -гидроксикислот [29]. L-молочная кислота участвует во многих метаболических процессах в живых организмах, в частности, производные L-молочной кислоты играют важную роль в межклеточной коммуникации и процессах кислородного обмена в живых системах [30–33]. Напро-

тив, D-молочная кислота может быть токсичной по отношению к живым системам [34].

Целью настоящей работы стала разработка методики получения стабильных водных золей нанокристаллического диоксида гафния. Для этого предварительно был получен комплекс гафния с молочной кислотой, который далее подвергали высокотемпературному гидролизу в гидротермальных условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стабильный золь диоксида гафния получали гидротермальной обработкой предварительно синтезированного лактата гафния (HfLac). Для этого к 15 мл 0.3 М водного раствора  $\text{HfCl}_4$  (99.9%, LANHIT) при постоянном перемешивании по каплям добавляли 2 мл 80%-ного раствора L-(+)-молочной кислоты (Sigma, CAS 79-33-4) до достижения мольного соотношения  $\text{HfCl}_4$  : молочная кислота = 1 : 5, после чего к смеси приливали водный раствор аммиака до pH ~ 9. Полученную суспензию кипятили до достижения pH ~ 7, охлаждали до комнатной температуры, добавляли 0.4 г мочевины (99.5%, Sigma) и доводили дистиллированной водой до 15 мл, затем помещали в тefлоновый автоклав емкостью 50 мл (степень заполнения 30%) и проводили гидротермальную обработку при 180 или 220°C в течение 48 или 96 ч. Полученные образцы далее обозначены как HfLac180, HfLac220 и HfLac180\_96 соответственно. В результате гидротермальной обработки получали осадок белого цвета, который отделяли от маточного раствора, добавляли к нему дистиллированную воду и тщательно перемешивали до образования суспензии. Суспензия содержала некоторое количество быстро оседающих частиц, которые отделяли центрифугированием при 6000 об/мин в течение 10 мин. Полученный маточный раствор представлял собой коллоидный раствор диоксида гафния, демонстрирующий выраженный эффект Тиндаля. Концентрация полученного золя по диоксиду гафния, определенная прямым гравиметрическим методом с использованием предварительно прокаленных тиглей, составляла 0.046 моль/л.

Порошковый рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) в диапа-

зоне углов  $5^{\circ}$ – $100^{\circ}$  с шагом  $0.02^{\circ}$  и накоплением сигнала не менее 0.3 с/шаг.

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) образцов проводили с помощью совмещенного анализатора TA Instruments SDT Q-600 в режиме нагрева до  $800^{\circ}\text{C}$  (10 град/мин) в токе синтетического воздуха (100 мл/мин).

Анализ распределения частиц по размерам методом динамического рассеяния света (ДРС) и измерения  $\zeta$ -потенциала в предварительно разбавленных в деионизированной воде золях (1 мМ, pH 6.5) проводили с помощью лазерного анализатора Photocor Compact-Z (Россия) при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ . Корреляционную функцию для каждой из выборок получали усреднением 10 кривых, каждую из которых накапливали в течение 20 с. Гидродинамический радиус агрегатов определяли методом регуляризации с использованием программного обеспечения DynalS.

Просвечивающую растровую электронную микроскопию (ПРЭМ) образцов проводили с использованием микроскопа Amberg GMH (Tescan, Чехия) при ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме на просвет с регистрацией изображений полупроводниковым детектором темного поля (DF, HADF). Анализ размера частиц проводили с помощью программы ImageJ (версия 1.53t). Для образца HfLac180 измеряли размеры не менее 150 частиц.

ИК-спектры в режиме нарушенного полного внутреннего отражения регистрировали в области  $400$ – $4000\text{ см}^{-1}$  с помощью ИК-спектрометра Bruker ALPHA.

Пероксидазоподобную активность золей диоксида гафния изучали в модельной реакции окисления люминола в присутствии пероксида водорода. В качестве среды использовали фосфатный буферный раствор (100 мМ, pH 7.4). В буферный раствор последовательно добавляли люминол (5-амино-1,2,3,4-тетрагидро-1,4-фталазиндион, Sigma 123072) и пероксид водорода (ос. ч., Химмед) до достижения концентраций 50 мкМ и 10 мМ соответственно. Регистрацию хемилюминесценции осуществляли в пластиковых кюветах объемом 2 мл с помощью 12-канального хемилюминометра ДИСофт Lum-1200 (Россия).

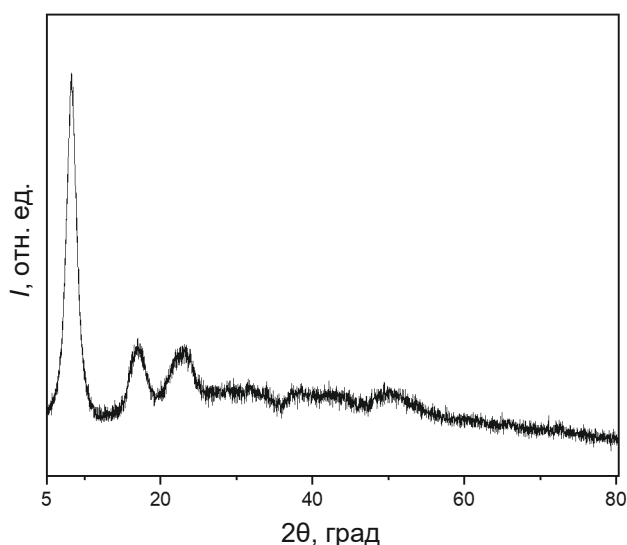
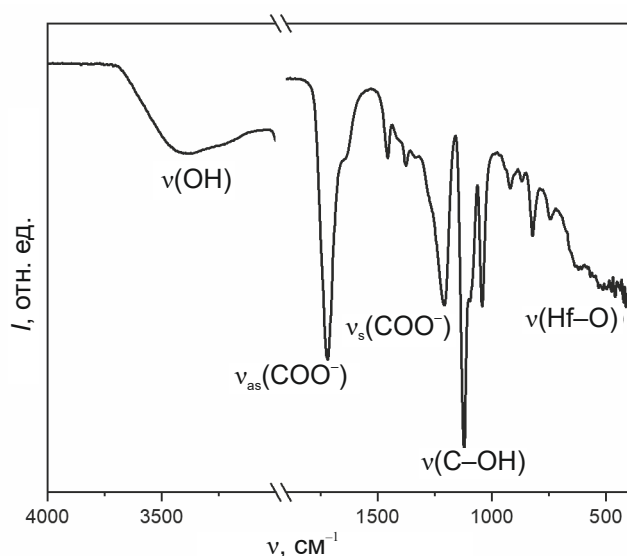


Рис. 1. Дифрактограмма вещества, полученного после добавления молочной кислоты к раствору хлорида гафния (образец HfLac).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При добавлении L-молочной кислоты к раствору хлорида гафния наблюдали образование осадка белого цвета, который тщательно промывали, сушили и анализировали методом РФА (рис. 1). На дифрактограмме полученного порошка присутствуют три выраженных уширенных максимума, соответствующие межплоскостным расстояниям  $d_1 = 10.7$ ,  $d_2 = 5.2$ ,  $d_3 = 3.9\text{ Å}$ , которые не удалось отнести к какому-либо известному кристаллическому соединению (база данных PDF2 2012). Отметим, что схожую дифракционную картину (три максимума, которым соответствовали межплоскостные расстояния 15, 12 и  $10\text{ Å}$ ) ранее наблюдали для лактатных комплексов иттрия состава  $\text{Y}_4(\text{OH})_5(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [30].

Химический состав полученного вещества был проанализирован методом ИК-спектроскопии (рис. 2). В ИК-спектре образца HfLac присутствуют полосы валентных колебаний гидроксильных групп от лактат-аниона, воды и, вероятно, гидроксогрупп в координационном окружении гафния ( $3000$ – $3700\text{ см}^{-1}$ ). Наиболее интенсивные полосы при  $1719$ ,  $1206$ ,  $1121\text{ см}^{-1}$  можно отнести к асимметричным и симметричным колебаниям  $-\text{COO}-$  и валентным колебаниям спиртовой группы  $\text{C}-\text{OH}$  соответственно. Эти полосы значительно смещены относительно соответствующих полос валентных колебаний, ха-

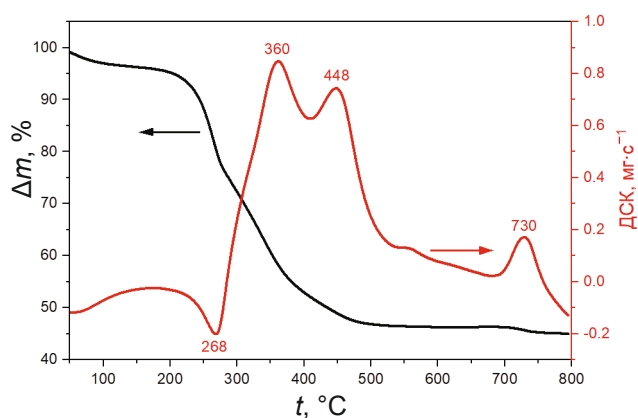


**Рис. 2.** ИК-спектр вещества, полученного после добавления молочной кислоты к раствору хлорида гафния (образец HfLac).

рактерных для индивидуальной молочной кислоты ( $1587$ ,  $1398$ ,  $1100\text{ см}^{-1}$  соответственно), что может указывать на различный характер координации карбоксильной группы в составе комплекса с гафнием. Поскольку для полученного соединения расщепление полос симметричных и асимметричных колебаний карбоксильной группы превышает  $160\text{ см}^{-1}$ , можно предположить, что лактатный фрагмент образует координационную связь с металлоцентром как карбоксильной группой, так и гидроксогруппой у  $\alpha$ -атома углерода, в результате чего образуется устойчивый пятичленный цикл. Подобная координация лигандов наблюдается в комплексах титана и циркония с  $\alpha$ -гидроксикислотами [35, 36]. Данные ИК-спектроскопии в целом указывают на то, что при добавлении молочной кислоты к раствору хлорида гафния происходит образование лактата или гидроксолактата гафния.

Химический состав полученного лактатного комплекса гафния был дополнительно исследован с помощью термогравиметрического анализа в атмосфере воздуха, данные совмещенного ТГА/ДСК-анализа представлены на рис. 3.

Из данных термического анализа следует, что термическое разложение полученного вещества протекает в три стадии. На первой стадии (до  $\sim 100^\circ\text{C}$ ) происходит удаление физически связанной воды, этот процесс сопровождается слабым эндотермическим эффектом. Вторая

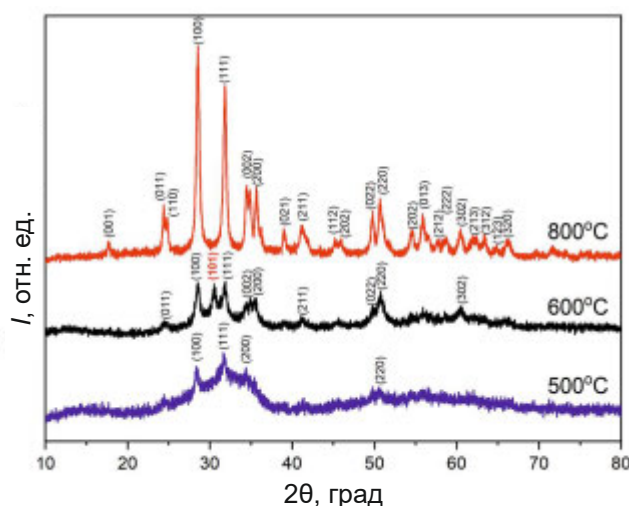


**Рис. 3.** Данные ТГА и ДСК для вещества, полученного после добавления молочной кислоты к раствору хлорида гафния (образец HfLac).

стадия термического разложения (от  $220$  до  $500^\circ\text{C}$ ) имеет сложный характер и включает в себя, по-видимому, удаление химически связанной воды (эндотермический эффект при  $268^\circ\text{C}$ ), а также окисление и разложение органических фрагментов (экзотермические эффекты при  $360$  и  $448^\circ\text{C}$ ). На заключительной стадии термического разложения (при  $\sim 700^\circ\text{C}$ ) наблюдается незначительная потеря массы, связанная, по-видимому, с удалением остаточной воды и углерода, и образование безводного кристаллического диоксида гафния. Предполагаемый состав полученного лактатного комплекса гафния, рассчитанный из данных ТГА, может быть записан как  $\text{Hf}(\text{OH})_{1.45}\text{Lac}_{2.55} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Для более детального анализа природы заключительной стадии термического разложения лактатного комплекса гафния, которая сопровождается значительным экзотермическим эффектом при  $730^\circ\text{C}$ , дополнительно был проведен изотермический отжиг исходного лактатного комплекса гафния на воздухе при температурах  $500$ ,  $600$  и  $800^\circ\text{C}$  в течение  $6\text{ ч}$ . Результаты анализа полученных образцов методом РФА приведены на рис. 4.

Из приведенных дифрактограмм следует, что в образце, отожженном при  $500^\circ\text{C}$ , присутствует рентгеноаморфная фаза, а набор слабоинтенсивных рефлексов, в частности  $(100)$ ,  $(111)$ ,  $(200)$  и  $(220)$ , соответствует моноклинной модификации  $\text{HfO}_2$ . Анализ дифрактограммы образца, отожженного при  $600^\circ\text{C}$ , показал необычный результат, а именно наличие четкого рефлекса  $(101)$  тетрагональной полиморфной модификации диоксида гафния, термодинамиче-



**Рис. 4.** Дифрактограммы образца HfLac, отожженного при 500, 600 и 800°C. Красным шрифтом обозначен индекс Миллера (101) для тетрагональной фазы диоксида гафния.

ски стабильной в обычных условиях при температурах  $>1700^\circ\text{C}$  [10]. Можно предположить, что формирование тетрагонального диоксида гафния происходит из аморфной фазы, образующейся при  $500^\circ\text{C}$  в ходе термолиза лактатного комплекса гафния. Отметим, что тетрагональная полиморфная модификация диоксида циркония — химического аналога диоксида гафния — может быть получена низкотемпературным ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) отжигом гидратированного аморфного диоксида циркония [37, 38]. При этом стабилизация  $t\text{-ZrO}_2$  достигается за счет присутствия в его структуре химически связанной воды, а также за счет размерного эффекта. Ранее [39] было показано, что и тетрагональный диоксид гафния в нанокристаллическом состоянии может быть получен при низких ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ) температурах, однако механизм такой стабилизации до сих пор практически не изучен.

При дальнейшем повышении температуры отжига до  $800^\circ\text{C}$  рефлекс (101) тетрагональной модификации  $\text{HfO}_2$  исчезает, а полученный образец представляет собой однофазный моноклинный  $\text{HfO}_2$ .

Таким образом, в результате термического разложения лактатного комплекса гафния в качестве промежуточного продукта формируется кристаллическая тетрагональная модификация диоксида гафния. Более детальный анализ закономерностей его формирования позволит уста-

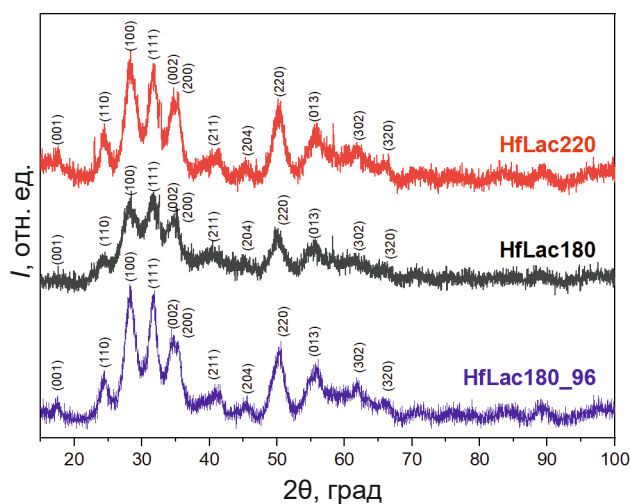
новить неизвестные ранее особенности кристаллизации нанодисперсного оксида гафния.

Необходимо подчеркнуть, что все приведенные выше данные относятся к лактатному комплексу гафния, выделенному из суспензии, полученной смешением растворов хлорида гафния и L-молочной кислоты, и очищенному от примесей многократной промывкой дистиллированной водой (до электропроводности маточного раствора  $0.01\text{ мСм}$ ). Для синтеза водных золей нанокристаллического оксида гафния полученный осадок не выделяли и не промывали. Лактатный комплекс гафния подвергали гидротермальной обработке для получения нанокристаллического диоксида гафния, стабилизированного лактат-ионами. Для осуществления синтеза был выбран метод возникающих реагентов — способ получения неорганических материалов, основанный на создании контролируемого пересыщения с использованием низкомолекулярных водорастворимых органических оснований, в частности мочевины и уротропина, способных гидролизироваться при нагревании с образованием гидроксид-ионов [40]. Данный метод позволяет избежать возникновения высоких локальных градиентов концентраций реагентов и получить твердофазные продукты с заданным химическим и фазовым составом, а также микроструктурой [41].

В результате гидротермальной обработки лактатного комплекса гафния в присутствии мочевины при температурах  $180$  и  $220^\circ\text{C}$  в течение  $48\text{ ч}$  наблюдалось образование белого подвижного осадка, который отделяли от маточного раствора центрифугированием и промывали дистиллированной водой. При промывке происходило частичное диспергирование осадка и образование золя, визуально стабильного в течение продолжительного времени (более года). Согласно данным РФА порошков, полученных высушиванием золей (рис. 5), в результате гидротермальной обработки при  $180$  и  $220^\circ\text{C}$  происходит формирование моноклинного диоксида гафния с размерами областей когерентного рассеяния, оцененными по формуле Шеррера,  $4$  и  $5\text{ нм}$  (для  $\text{HfO}_2$ , полученного при  $180$  и  $220^\circ\text{C}$  соответственно).

Анализ влияния увеличения длительности синтеза ( $96\text{ ч}$  при  $180^\circ\text{C}$ ) на формирование диоксида гафния показал, что в этих условиях фазовый состав  $\text{HfO}_2$  остается идентичным, однако





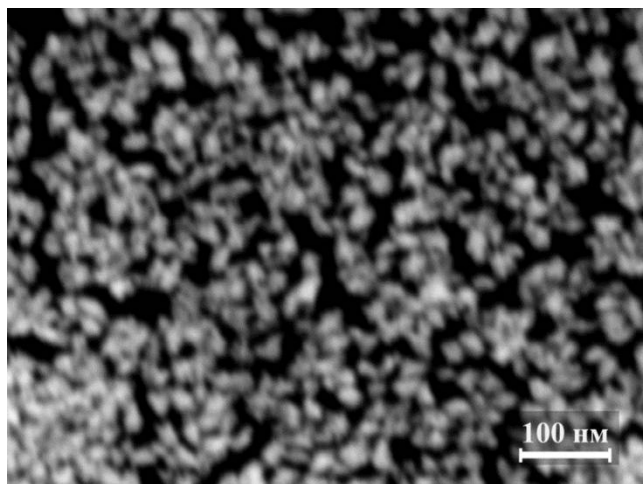
**Рис. 5.** Дифрактограммы образцов  $\text{HfO}_2$ , полученных в результате гидротермальной обработки лактатного комплекса гафния в присутствии мочевины при 180 или 220°C в течение 48 ч или 96 ч.

наблюдается примерно двукратное увеличение размеров областей когерентного рассеяния (до 8 нм) по сравнению с  $\text{HfO}_2$ , полученным при той же температуре, но в течение 48 ч (4 нм). Данный факт указывает на оствальдовский механизм роста частиц  $\text{HfO}_2$  в гидротермальных условиях и на возможность получения наночастиц диоксида гафния заданного размера путем изменения продолжительности гидротермального синтеза.

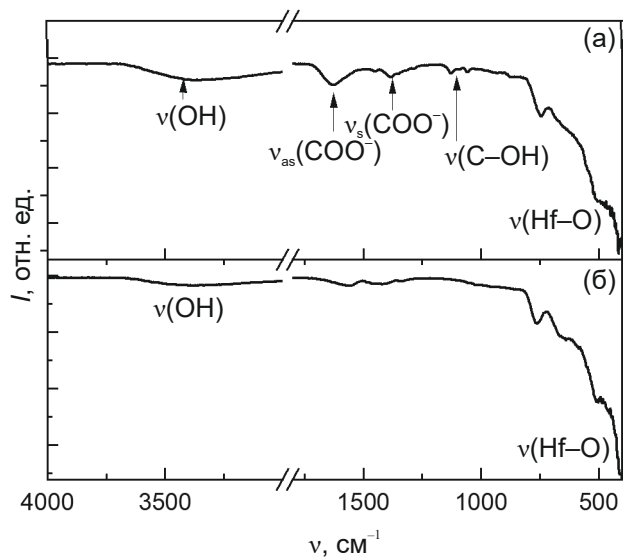
Анализ микрофотографий, полученных методом ПРЭМ (рис. 6), показывает, что полученные золи содержат практически изотропные частицы со средним размером  $15 \pm 3$  нм, что указывает на частичную агрегацию кристаллитов в золях.

Анализ химического состава наночастиц диоксида гафния был проведен методом ИК-спектроскопии. На рис. 7 приведен ИК-спектр высушенного золя  $\text{HfO}_2$ , полученного гидротермальной обработкой лактатного комплекса гафния при 220°C. В качестве образца сравнения был использован золь нестабилизированного диоксида гафния, полученного по ранее описанной методике [42].

Помимо валентных колебаний гидроксильных групп и валентных колебаний  $\text{Hf}-\text{O}$  в ИК-спектре золя  $\text{HfO}_2$ , полученного гидротермальной обработкой лактатного комплекса гафния при 220°C в течение 48 ч, присутствуют малоинтенсивные полосы асимметричных и симметричных колебаний карбоксильной группы, что указывает на сохранение лактат-анионов в получен-



**Рис. 6.** Микрофотография (ПРЭМ) наночастиц диоксида гафния, полученного гидротермальной обработкой лактатного комплекса гафния в присутствии мочевины при 180°C в течение 48 ч.

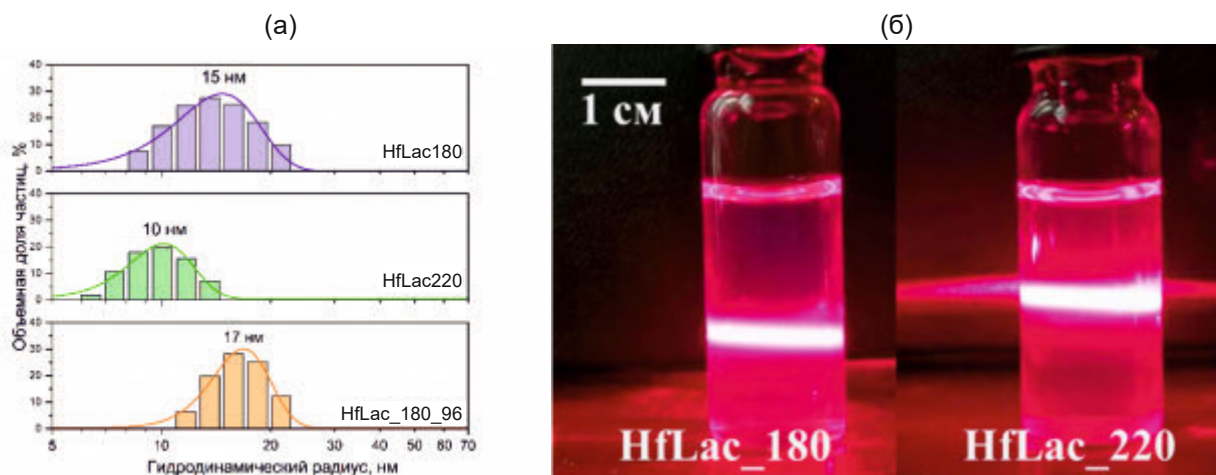


**Рис. 7.** ИК-спектры: золь  $\text{HfO}_2$ , полученного гидротермальной обработкой лактатного комплекса гафния при 220°C в течение 48 ч (а),  $\text{HfO}_2$ , полученного по ранее опубликованной методике [42] (б).

ном материале после гидротермальной обработки. В ИК-спектре высушенного золя присутствует интенсивная полоса в диапазоне  $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям  $\text{Hf}-\text{O}$ , что указывает на образование наночастиц диоксида гафния и согласуется с данными РФА.

Полученные золи были проанализированы методом динамического рассеяния света, результаты приведены на рис. 8 и в табл. 1.

Как видно из табл. 1, характер распределения частиц по размерам в золях коррелирует с дан-



**Рис. 8.** Распределение частиц  $\text{HfO}_2$  по размерам, определенное методом динамического рассеяния света, для образцов HfLac180, HfLac220 и HfLac180\_96 (а), внешний вид золей HfLac180, HfLac220 и демонстрация эффекта Тиндаля при облучении лучом красного лазера (б).

**Таблица 1.** Данные динамического рассеяния света и результаты оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) для золей  $\text{HfO}_2$ , полученных при температурах 180 или 220°С в течение 48 или 96 ч

Образец	$R$ (ДРС), нм	ОКР (РФА), нм
HfLac180	$15 \pm 2$	4
HfLac220	$10 \pm 1$	5
HfLac180_96	$17 \pm 3$	8

ными ПРЭМ (рис. 6). Данные ДРС также коррелируют со значениями размеров кристаллитов (ОКР), рассчитанными из данных РФА, и подтверждают увеличение размера частиц с увеличением продолжительности гидротермальной обработки.

Для оценки стабильности полученных золей был измерен их  $\zeta$ -потенциал, во всех случаях составляющий  $-29 \pm 2$  мВ. Абсолютная величина  $\zeta$ -потенциала указывает на очень высокую агрегативную устойчивость коллоидных систем, что коррелирует с результатами визуальных наблюдений.

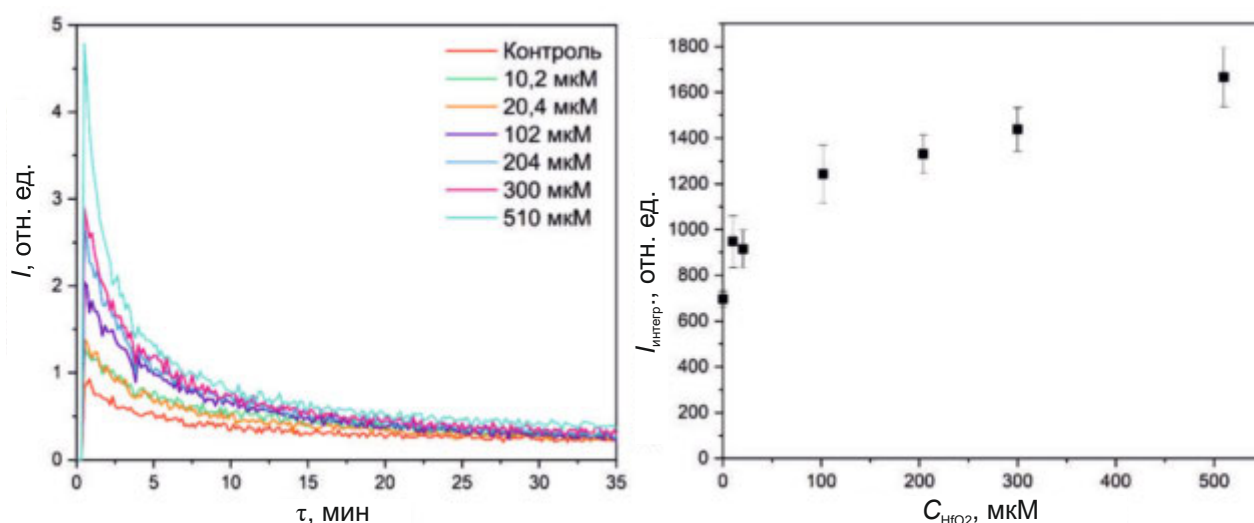
В последние годы на ряде примеров было показано, что неорганические вещества (оксиды переходных металлов, благородные металлы и др.) в нанодисперсном состоянии могут участвовать в биохимических процессах, имитируя при этом функции природных ферментов. Неорганические наночастицы, проявляющие функции ферментов, были выделены в отдельный класс биомиметиков — “наноэнзимов” (нанозимов) [43–46]. По-

скольку нанокристаллический диоксид гафния является перспективным материалом для создания радиотерапевтических препаратов, необходимо понимание особенностей его взаимодействия с биологическими системами.

Ферментоподобная активность лактат-стабилизированных наночастиц  $\text{HfO}_2$  по отношению к пероксиду водорода была изучена методом люминол-активированной хемилюминесценции. Для анализа был выбран золь  $\text{HfO}_2$ , полученный гидротермальной обработкой лактатного комплекса гафния при 180°С в течение 48 ч. Анализ пероксидазоподобной активности основан на взаимодействии молекулы хемилюминесцентного зонда (люминола) с активными формами кислорода (пероксидом водорода), сопровождающемся образованием монопротонированной 3-аминофталевой кислоты в возбужденном состоянии [47]. Материал, обладающий ферментоподобной активностью, способствует образованию свободных радикалов в системе, что приводит к пропорциональному увеличению интенсивности люминесценции продукта окисления люминола. Такой метод анализа позволяет определять ферментоподобную активность наноматериалов с высокой аналитической точностью [48–50].

На рис. 9а представлены кинетические кривые интенсивности хемилюминесценции продукта окисления люминола пероксидом водорода в присутствии золя  $\text{HfO}_2$ , взятого в различных концентрациях. Добавление золя к реакци-



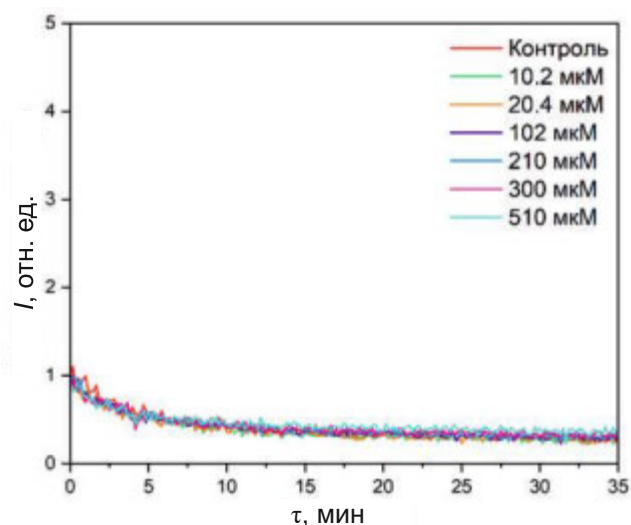


**Рис. 9.** Кинетические кривые хемилюминесценции для продукта окисления люминола (50  $\mu\text{M}$ ) пероксидом водорода (10  $\text{mM}$ ) в присутствии золя  $\text{HfO}_2$ , полученного гидротермальной обработкой лактатного комплекса гафния при  $180^\circ\text{C}$  в течение 48 ч (а), и интегральная интенсивность хемилюминесценции в зависимости от концентрации золя  $\text{HfO}_2$  (б).

онной смеси, содержащей фосфатный буферный раствор, люминол (50  $\mu\text{M}$ ) и пероксид водорода (10  $\text{mM}$ ), приводит к значительному увеличению интенсивности свечения по сравнению с контрольным раствором, не содержащим наночастиц. При этом интегральная интенсивность хемилюминесценции закономерно возрастает с увеличением концентрации  $\text{HfO}_2$  в реакционной смеси (10.2–510  $\mu\text{M}$ ). Согласно полученным данным, наночастицы диоксида гафния, стабилизированного молочной кислотой, проявляют дозозависимые прооксидантные свойства.

Для подтверждения проявления пероксидазоподобной активности именно диоксидом гафния в смесь люминола и пероксида водорода в фосфатном буферном растворе добавляли лактат натрия в тех же концентрациях, что и диоксид гафния (10.2–510  $\mu\text{M}$ ), и измеряли интенсивность хемилюминесценции (рис. 10). Показано, что лактат натрия не проявляет пероксидазоподобной активности во всем исследованном диапазоне концентраций, поскольку интенсивность свечения люминола в его присутствии не увеличивалась относительно контроля.

Таким образом, показано, что наночастицы диоксида гафния проявляют пероксидазоподобную активность, которая с химической точки зрения заключается в ускорении окисления субстратов ферментов группы пероксидаз. На на-



**Рис. 10.** Кинетические кривые хемилюминесценции для продукта окисления люминола (50  $\mu\text{M}$ ) пероксидом водорода (10  $\text{mM}$ ) в присутствии лактата натрия в диапазоне концентраций 10.2–510  $\mu\text{M}$  в фосфатном буферном растворе (100  $\text{mM}$ , pH 7.4).

стоящий момент достоверно установить механизм пероксидазоподобной активности диоксида гафния не представляется возможным, хотя другие оксиды металлов с неперменной валентностью проявляют пероксидазоподобные свойства ( $\text{TiO}_2$  [51],  $\text{GeO}_2$  [52],  $\text{CuO}$  [53],  $\text{NiO}$  [54],  $\text{ZnO}$  [55] и  $\text{ZrO}_2$  [56]). Наиболее вероятно, гетерогенный катализ с участием активных форм кислорода, в том числе пероксида водорода, на нано-

частицах оксидов металлов обусловлен образованием промежуточных поверхностных пероксидов и гидропероксокомплексов. В литературе представлены немногочисленные данные о существовании пероксосоединений гафния, однако известно, что пероксид водорода может координировать ион  $\text{Hf}^{4+}$  в полиоксокатионах и металлорганических каркасах на основе гафния [57–59].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый метод синтеза стабильных водных золей нанокристаллического диоксида гафния. В результате гидротермальной обработки лактатного комплекса гафния в присутствии мочевины происходит образование нанокристаллического оксида гафния в моноклинной полиморфной модификации вне зависимости от температуры (180–220°C) и продолжительности (48–96 ч) синтеза. Изменение как температуры, так и продолжительности гидротермальной обработки позволяет контролировать размеры наночастиц диоксида гафния. Разработанная методика дает возможность получить водный золь диоксида гафния с  $\zeta$ -потенциалом –29 мВ и средним гидродинамическим диаметром частиц до 20–35 нм, стабильный в течение продолжительного времени (более 1 года).

Анализ ферментоподобной активности методом люминол-активированной хемилюминесценции показал, что лактат-стабилизированные наночастицы диоксида гафния обладают пероксидазоподобной активностью по отношению к пероксиду водорода, при этом ключевым компонентом системы, определяющим ее ферментоподобные свойства, является нанокристаллический диоксид гафния. Полученные результаты могут служить основой для создания новых гибридных органо-неорганических наноматериалов с контролируемой биохимической активностью.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Публикация подготовлена в ходе проведения исследования (№ 24-00-036 “Ферментоподобная активность нанодисперсных неорганических материалов”) в рамках программы “Научный фонд Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики” (НИУ ВШЭ)”.

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramadoss A., Krishnamoorthy K., Kim S.J. // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 9. P. 2680.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.051>
2. Wang J., Li H.P., Stevens R. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. № 20. P. 5397.  
<https://doi.org/10.1007/BF00541601>
3. Robertson J. // Eur. Phys. J. - Appl. Phys. 2004. V. 28. P. 265.  
<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:28017611>
4. Bersuker G., Gilmer D.C., Veksler D. et al. // Tech. Dig. — Int. Electron Devices Meet. 2010. P. 456.  
<https://doi.org/10.1109/IEDM.2010.5703394>
5. Yu S., Guan X., Wong H.S.P. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. № 6. P. 2011.  
<https://doi.org/10.1063/1.3624472>
6. Lee H.Y., Chen Y.S., Chen P.S. et al. // IEEE Int. 2010. V. 55. № 1. P. 19.7.1.  
<https://doi.org/10.1109/IEDM.2010.5703395>
7. Al-Kuhaili M.F., Durrani S.M.A., Bakhtiari I.A. et al. // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 126. № 3. P. 515.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.01.036>
8. Wang Y., Lin Z., Cheng X. et al. // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 228. № 1–4. P. 93.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.028>
9. Adam J., Rogers M.D. // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. № 11. P. 951.  
<https://doi.org/10.1107/s0365110x59002742>
10. Curtiss C.E., Doney L.M., Johnson J.R. // J. Am. Ceram. Soc. 1954. V. 37. № 10. P. 458.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb13977.x>
11. Ruh R., Garrett H.J., Domagala R.F. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 1968. V. 51. № 1. P. 23.
12. Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 1436.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110068>
13. Folomeikin Y.I., Karachevtsev F.N., Stolyarova V.L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 934.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619070088>
14. Chaubey G.S., Yao Y., Makongo J.P.A. et al. // RSC Adv. 2012. V. 2. № 24. P. 9207.  
<https://doi.org/10.1039/c2ra21003g>
15. Giacobbe J., Dunning D.N. // Nucl. Sci. Eng. 1958. V. 4. № 3. P. 467.  
<https://doi.org/10.13182/nse58-a25543>
16. Cunningham G.W., Foulds A.K., Keller D.L. et al. // Nucl. Sci. Eng. 1958. V. 4. № 3. P. 449.  
<https://doi.org/10.13182/nse58-a25541>
17. Field J.A., Luna-Velasco A., Boitano S.A. et al. // Chemosphere. 2011. V. 84. № 10. P. 1401.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.067>

18. Bagley A.F., Ludmir E.B., Maitra A. et al. // Clin. Transl. Radiat. Oncol. 2022. V. 33. P. 66.  
<https://doi.org/10.1016/j.ctro.2021.12.012>
19. Maggiorella L., Barouch G., Devaux C. et al. // Futur. Oncol. 2012. V. 8. № 9. P. 1167.  
<https://doi.org/10.2217/fon.12.96>
20. Shcherbakov A.B., Ivanov V.K., Zholobak N.M. et al. // Biophysics (Oxf). 2011. V. 56. № 6. P. 987.  
<https://doi.org/10.1134/S0006350911060170>
21. Shcherbakov A.B., Zholobak N.M., Spivak N.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 13. P. 1556.  
<https://doi.org/10.1134/S003602361413004X>
22. Ivanova O.S., Shekunova T.O., Ivanov V.K. et al. // Dokl. Chem. 2011. V. 437. № 2. P. 103.  
<https://doi.org/10.1134/S0012500811040070>
23. Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Shaporev A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 3. P. 328.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023610030046>
24. Stefanic G., Music S., Molcanov K. // J. Alloys Compd. 2005. V. 387. № 1–2. P. 300.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.06.064>
25. De Roo J., De Keukeleere K., Feys J. et al. // J. Nanoparticle Res. 2013. V. 15. № 7.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-013-1778-z>
26. Tirosh E., Markovich G. // Adv. Mater. 2007. V. 19. № 18. P. 2608.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200602222>
27. Qi J., Zhou X. // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2015. V. 487. P. 26.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.09.037>
28. Filippova A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // Colloid J. 2023. V. 85. № 5. P. 782.  
<https://doi.org/10.1134/S1061933X23600653>
29. Elmowafy E.M., Tiboni M., Soliman M.E. // Biocompatibility, biodegradation and biomedical applications of poly(lactic acid)/poly(lactic-co-glycolic acid) micro and nanoparticles. Singapore: Springer, 2019.  
<https://doi.org/10.1007/s40005-019-00439-x>
30. Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Churakov A.V. et al. // RSC Adv. 2021. V. 11. № 48. P. 30195.  
<https://doi.org/10.1039/d1ra05923h>
31. Dhup S., Kumar Dadhich R., Ettore Porporato P. et al. // Curr. Pharm. Des. 2012. V. 18. № 10. P. 1319.  
<https://doi.org/10.2174/138161212799504902>
32. Apostolova P., Pearce E.L. // Trends Immunol. 2022. V. 43. № 12. P. 969.  
<https://doi.org/10.1016/j.it.2022.10.005>
33. Hirschhaeuser F., Sattler U.G.A., Mueller-Klieser W. // Cancer Res. 2011. V. 71. № 22. P. 6921.  
<https://doi.org/10.1158/0008-5472.CAN-11-1457>
34. Pohanka M. // Biomed Res. Int. 2020. V. 2020.  
<https://doi.org/10.1155/2020/3419034>
35. Kakihana M., Kobayashi M., Tomita K. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2010. V. 83. № 11. P. 1285.  
<https://doi.org/10.1246/bcsj.20100103>
36. Rose J., De Bruin T.J.M., Chauveteau G. et al. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 13. P. 2910.  
<https://doi.org/10.1021/jp027114c>
37. Meskin P.E., Gavrilov A.I., Maksimov V.D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 11. P. 1648.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023607110022>
38. Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Tret'yakov Y.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 5. P. 665.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023610050037>
39. Hudak B.M., Depner S.W., Waetzig G.R. et al. // Nat. Commun. 2017. V. 8. № May. P. 1.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms15316>
40. Willard H.H., Tang N.K. // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. № 7. P. 1190.  
<https://doi.org/10.1021/ja01286a010>
41. Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 6. P. 629.  
<https://doi.org/10.1070/RCLR4920>
42. Таран Г.С., Баранчиков А.Е., Иванова О.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 725.  
<https://doi.org/10.31857/s0044457x20060239>
43. Baranchikov A.E., Sozarukova M.M., Mikheev I.V. et al. // New J. Chem. 2023. V. 47. № 44. P. 20388.  
<https://doi.org/10.1039/D3NJ03728B>
44. Filippova A.D., Sozarukova M.M., Baranchikov A.E. et al. // Molecules. 2023. V. 28. № 9.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28093811>
45. Teplonogova M.A., Volostnykh M.V., Yapryntsev A.D. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 23.  
<https://doi.org/10.3390/ijms232315373>
46. Qin L., Hu Y., Wei H. // Nanozymes: Preparation and Characterization. 2020. P. 79.  
[https://doi.org/10.1007/978-981-15-1490-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-981-15-1490-6_4)
47. Vladimirov Y.A., Proskurnina E.V. // Biochem. 2009. V. 74. № 13. P. 1545.  
<https://doi.org/10.1134/S0006297909130082>
48. Deng M., Xu S., Chen F. // Anal. Methods. 2014. V. 6. № 9. P. 3117.  
<https://doi.org/10.1039/c3ay42135j>
49. Li C., Shi X., Shen Q. et al. // J. Nanomater. 2018. V. 2018.  
<https://doi.org/10.1155/2018/4857461>
50. Giussani A., Farahani P., Martinez-Munoz D. et al. // Chem. - A Eur. J. 2019. V. 25. № 20. P. 5202.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201805918>
51. Zhao H., Dong Y., Jiang P. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 12. P. 6451.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b00023>
52. Liang X., Han L. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 28.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202001933>
53. Aggarwal P., Rana J.S., Chitkara M. et al. // J. Clust. Sci. 2024. V. 35. № 6. P. 2093.  
<https://doi.org/10.1007/s10876-024-02646-5>
54. Ray C., Dutta S., Sarkar S. et al. // J. Mater. Chem. B. 2014. V. 2. № 36. P. 6097.  
<https://doi.org/10.1039/C4TB00968A>

55. Liu P., Liang M., Liu Z. *et al.* // *Nanoscale*. 2024. V. 16. № 2. P. 913.  
<https://doi.org/10.1039/D3NR04336C>
56. Sobanska K., Pietrzyk P., Sojka Z. // *ACS Catal.* 2017. V. 7. № 4. P. 2935.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00189>
57. Sommers J.A., Hutchison D.C., Martin N.P. *et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 3. P. 1631.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03128>
58. Aoto H., Matsui K., Sakai Y. *et al.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 394. P. 224.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.07.020>
59. Moons J., de Azambuja F., Mihailovic J. *et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 23. P. 9094.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202001036>

## HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF AQUEOUS SOLS OF NANOCRYSTALLINE HAFNIUM DIOXIDE STABILIZED BY LACTIC ACID AND THEIR ENZYME-LIKE ACTIVITIES

G. S. Taran<sup>a</sup>, E. D. Sheichenko<sup>a, b</sup>, M. A. Popkov<sup>a</sup>, K. N. Novoselova<sup>a, b</sup>,  
Yu. A. Kochenkova<sup>a, b</sup>, A. D. Filippova<sup>a</sup>, A. E. Baranchikov<sup>a, b, \*</sup>, V. K. Ivanov<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry  
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> International Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia

\*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

A method for obtaining aqueous sols of nanocrystalline hafnium dioxide (with hydrodynamic diameter 20–35 nm) stabilised by lactic acid (lactate ions) and characterised by high colloidal stability (zeta-potential -29 mV) has been developed. The method is based on the hydrothermal treatment of a previously obtained complex compound of hafnium with lactic acid in the presence of urea at temperatures of 180 and 220 degrees Celsius for 48 and 96 h. By chemiluminescence analysis in the model reaction of luminol oxidation it was found that nanocrystalline hafnium oxide in the composition of sols exhibits dose-dependent pro-oxidant activity towards hydrogen peroxide and thus exhibits peroxidase-like properties.

**Keywords:** nanomaterials, nanozymes, colloidal solutions, hafnium dioxide, chemiluminescence, prooxidant, peroxidase-like activity

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.6.018.42-16

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  И  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$

© 2024 г. А. В. Климова<sup>a, b, \*</sup>, З. А. Михайловская<sup>b</sup>, Е. С. Буянова<sup>a</sup>, С. А. Петрова<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>b</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, 620016 Россия

<sup>c</sup>Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: bbglyongchy@gmail.com

Поступила в редакцию 11.06.2024 г.

После доработки 30.08.2024 г.

Принята к публикации 31.08.2024 г.

Статья посвящена синтезу, установлению специфики структуры и электропроводящих свойств катион- и анион-дефицитных шеелитоподобных твердых растворов  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ , где  $\Phi$  — катионная вакансия. Установлены области гомогенности твердых растворов, комплексом методов изучены их структурные особенности. С помощью сканирующей электронной микроскопии исследованы размерные характеристики и морфология керамических образцов. Общая электропроводность соединений измерена методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 400–650°C. Для оценки вклада электронной и протонной компоненты в общую электропроводность твердых растворов измерены электропроводящие характеристики во влажной атмосфере и при различных парциальных давлениях кислорода. Построены и проанализированы аррениусовские зависимости электропроводности от обратной температуры.

**Ключевые слова:** шеелит,  $\text{SrMoO}_4$ , висмут, ванадий, электропроводность, рамановская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X24120109, EDN: IWJLOT

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты общего состава  $\text{ABO}_4$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  или  $\text{Pb}$ ;  $B = \text{Mo}$ ) относятся к семейству соединений, широко применяющихся в опто-электронной промышленности, например в качестве материалов для различных типов лазеров [1, 2], сцинтилляторов [3] и оптических волокон [4–6]. В этом ряду особый интерес вызывает молибдат стронция  $\text{SrMoO}_4$  благодаря его термической и химической стабильности под высоким давлением, стойкости к радиационному старению и широкому диапазону физико-химических свойств [7]. Контролировать и варьировать физико-химические характеристики материалов на основе соединений можно путем изменения их химического состава введением допантов и/или подбором методов синтеза [8–12]. Большое внимание в литературе уделяется исследованию влияния замещения позиции А

кристаллической решетки шеелитоподобных соединений трехвалентными катионами металлов [13–16] на их свойства.

При замещении позиций катионов в соединениях типа  $\text{ABO}_4$  могут быть реализованы различные варианты разупорядочения кристаллической решетки: возникновение катионных вакансий в А-подрешетке [17], внедрение дополнительных атомов кислорода [18] или одновременная замена атомов А и В металлами с разными степенями окисления [19].

Например, в работе [13] сольвотермальным методом был получен Fe-замещенный  $\text{SrMoO}_4$ . Обнаружено, что введение железа является эффективным методом сужения запрещенной зоны  $\text{SrMoO}_4$  за счет сдвига положения зоны проводимости и создания дефектных состояний, позволяющих поглощать видимый свет. Похожее влияние на ширину запрещенной зоны оказало допи-

рование молибдата стронция ионами  $\text{Ce}^{3+}$  [14]. Авторы отмечают, что ширина запрещенной зоны полученных твердых растворов уменьшилась с 3.95 до 3.48 эВ с увеличением содержания  $\text{Ce}^{3+}$  в образцах.

Влияние допанта на оптические характеристики  $\text{Sr}_{1-x}\text{MoO}_4 : x\text{Er}^{3+}$  ( $x = 0.3, 0.5$  и  $0.7$ ) рассмотрено в работе [7]. Значения коэффициента поглощения и показателя преломления увеличились с ростом содержания  $\text{Er}^{3+}$ .

Электропроводящие характеристики  $\text{SrMoO}_4 : \text{Dy}$  изучены в работе [20]. По сравнению с исходным соединением электропроводность и энергия активации твердых растворов возрастают. Наибольшая проводимость зарегистрирована у образца  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{MoO}_{4.1} - 1.09 \times 10^{-6}$  См/см, энергия активации составила  $1.145 \pm 0.046$  эВ. Полученные результаты авторы объясняют введением в структуру дополнительных ионов кислорода в ходе допирования.

Воздействие атомов висмута на структуру и свойства  $\text{SrMoO}_4$  при замещении подрешетки стронция изучено плохо. Авторами [21] установлено, что полученное соединение состава  $\text{Sr}_{0.88}\text{Bi}_{0.08}\text{MoO}_4$  кристаллизуется в структуре шелита с пр. гр.  $I4_1/a$ . В дальнейшем похожие системы  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{1-2x}\text{MoO}_4$  были изучены в работе [22]. Гидротермальным методом авторы синтезировали  $\text{SrMoO}_4 : \text{Bi}^{3+}$ , исследования показали уменьшение размера кристаллов, сжатие решетки и сужение запрещенной зоны по сравнению с исходным соединением. В результате легирования  $\text{Bi}^{3+}$  фотокаталитические характеристики значительно улучшились, что объясняется увеличением количества поверхностно-активных центров из-за замещения стронция ионами висмута.

В дальнейшем оптические свойства и электропроводящие характеристики замещенных только висмутом молибдатов стронция были более подробно изучены в работах [23, 24], а некоторые составы из серии с замещением одновременно висмутом и ванадием получены в [25, 26] и аттестованы по величине электропроводности и как диэлектрические материалы.

Настоящая работа посвящена изучению влияния совместного замещения катионных позиций в молибдате стронция висмутом и ванадием на структуру и электропроводящие характеристики создаваемых катион- и анион-дефицитных шее-литоподобных твердых растворов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые твердые растворы с общими формулами  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ , где  $\Phi$  – катионная вакансия,  $x = 0-0.667$  и  $y = 0-1$ , получали твердофазным методом из исходных оксидов и солей  $\text{SrCO}_3$  (ч. д. а.),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ос. ч.),  $\text{MoO}_3$  (ос. ч.) и  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ос. ч.). Температуру отжига варьировали в диапазоне  $500-700^\circ\text{C}$ , время выдержки на каждой стадии составляло 12–24 ч.

Фазовый состав образцов, границы областей существования твердых растворов и их структурные параметры были установлены методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker Advance D8 (ЦКП “Урал-М” ИМЕТ УрО РАН) с детектором Vantec ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр,  $\theta/\theta$ -геометрия, интервал углов  $2\theta = 6^\circ-120^\circ$ , шаг  $0.02103^\circ$ , 200 с/шаг) с помощью программного пакета DIFFRACplus: EVA [27] и базы данных PDF4+ ICDD [28], программы Celref [29]. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Анализ распределения частиц порошков по размерам методом дифракции лазерного излучения проводили на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu.

Анализ микроструктуры спеченных образцов выполняли на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6390LA, оснащенный рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 450 X-Max 80.

Рамановские спектры были получены на спектрометре LabRam HR800 с микроскопом Olympus BX-FM (объектив 50x), He–Ne-лазером (633 нм) и решеткой 1800 штр/мм в геометрии обратного рассеяния.

Для оценки величины общей электропроводности торцевые поверхности спеченных брикетов покрывали мелкодисперсной платиной и исследовали методом импедансной спектроскопии в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами в интервале температур  $400-650^\circ\text{C}$  в режиме охлаждения на импедансметре Elins Z-3000 (интервал частот 3 МГц–10 Гц). Для анализа полученных годографов импеданса использовали метод эквивалентных схем (Zview software, Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.). Измерение общей электропроводности образцов во влажной атмосфере проводили при изменении температуры в печи, где создавалась определенная влажность



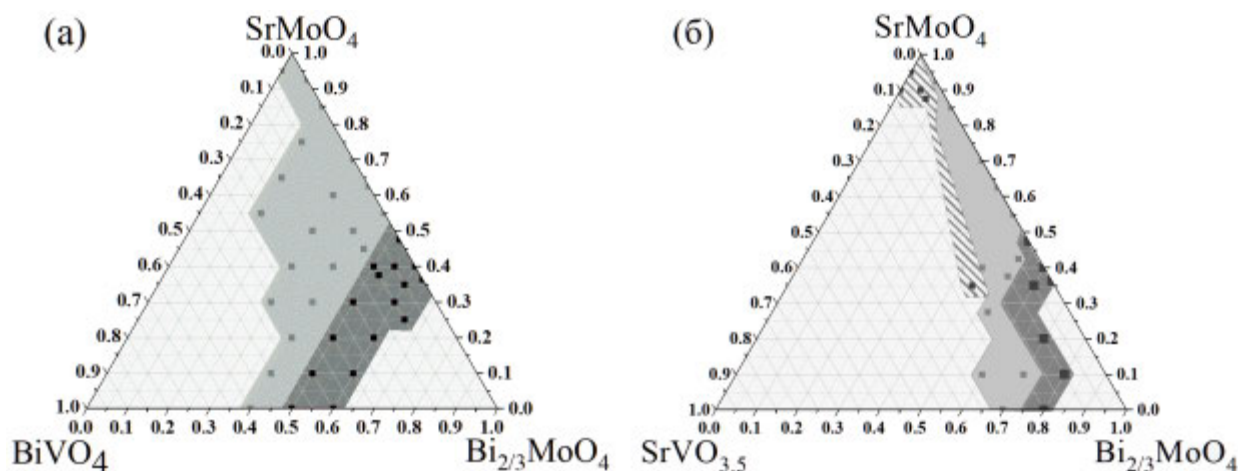
воздуха. Для этого в систему нагнетали воздух, насыщенный водяными парами, т.е. предварительно воздух последовательно пропускали через раствор NaOH, дистиллированную воду и насыщенный раствор KBr. Влажность воздуха в системе составляла ~80%, измерения проводили в режиме нагрева с выдержкой в каждой точке не менее 1 ч. Для измерения электропроводности образцов в атмосфере с различным содержанием кислорода использовали замкнутую систему из двух сопряженных вакуумными шлангами трубчатых печей, в одной из которых был размещен электрохимический насос с YSZ-мембраной, а в другой — ячейка для измерения электропроводности и электрохимический датчик давления кислорода с YSZ-мембраной. Актуальное парциальное давление кислорода ( $p_{O_2}$ ) контролировали с помощью регулятора Zirconia 318. Значения  $\lg p_{O_2}$  [атм] варьировали от  $-0.68$  до  $-5.0$  (режим откачки  $O_2$ ), а затем от  $-4.5$  до  $-1.5$  (режим обратной закачки  $O_2$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

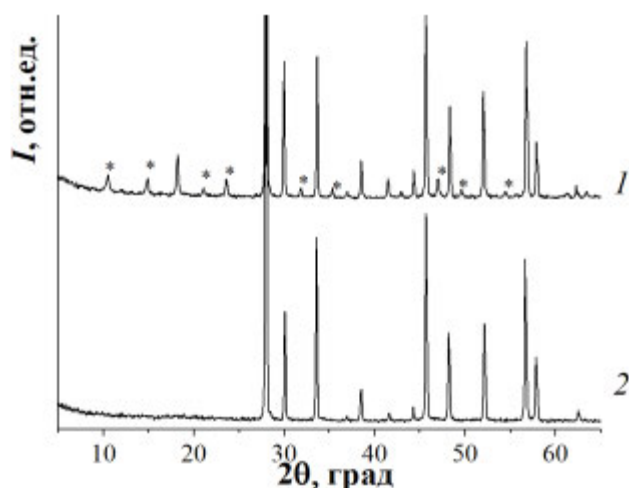
Для синтезированных порошков серий  $Sr_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}\Phi_{0.5x}Mo_{1-y}V_yO_4$  и  $Sr_{1-1.5x}Bi_x\Phi_{0.5x}Mo_{1-y}V_yO_{4-d}$ , где  $x = 0-0.667$ ,  $y = 0-1$ , методом РФА определены концентрационные интервалы существования полиморфных модификаций и границы областей гомогенности твердых растворов (рис. 1). Однофазность образцов  $Sr_{1-1.5x-y}Bi_x\Phi_{0.5x}Mo_{1-y}V_yO_{4-d}$  указывает на возможность существования анион-дефицитных

составов в узком концентрационном интервале. Сохранение собственного иону В в шеелитах тетраэдрического окружения по кислороду  $[BO_4]^{n-}$  ( $B = Mo, V$ ) может быть реализовано, к примеру, за счет сближения двух полиэдров  $BO_4$  и обобществления одной из вершин  $O_3B-O-BO_3$ . Такое сближение тетраэдров возможно только в случае общего сжатия элементарной ячейки, что наблюдается для  $Sr_{1-1.5x}Bi_x\Phi_{0.5x}Mo_{1-y}V_yO_{4-d}$ .

При низких концентрациях допанта висмута все образующиеся твердые растворы кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I4/a$ ). При ее возрастании возникает сверхструктурное упорядочение без смены пр. гр. ( $I4/a$ ), обусловленное полным заселением атомами висмута одной из А-позиций в ячейке (рис. 2). Природа сверхструктурного упорядочения, установленная с помощью полнопрофильного уточнения методом Ритвельда, по-видимому, имеет одинаковый характер для всех исследуемых систем и аналогична серии  $Sr_{1-3x}Bi_{2x}\Phi_{0.5x}MoO_4$  ( $0.025 \leq x \leq 0.30$ ), рассмотренной в работе [23]. Следует отметить, что в исследуемых системах, как описывалось в работе [23], координационная гибкость подрешетки молибдена обеспечивает возможность полного заселения  $4b$ -позиции ионами висмута благодаря смещению электронной плотности за счет неподеленной электронной пары этого иона, в то время как  $16f$ -позиция остается смешанной, т.е. частично занятой как  $Sr^{2+}$ , так и  $Bi^{3+}$ .



**Рис. 1.** Обобщенное изображение областей существования твердых растворов со структурой шеелита (серый), со структурой сверхупорядоченного шеелита (темно-серый) и с моноклинно-искаженной структурой шеелита (серый со штриховкой) в системах  $Sr_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}\Phi_{0.5x}Mo_{1-y}V_yO_4$  (а) и  $Sr_{1-1.5x}Bi_x\Phi_{0.5x}Mo_{1-y}V_yO_{4-d}$  (б).



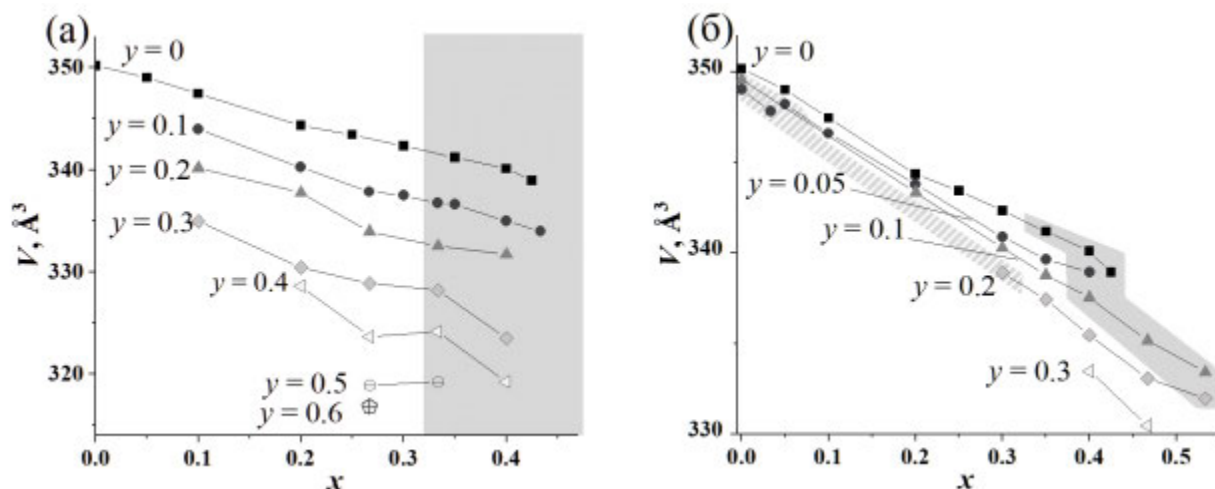
**Рис. 2.** Фрагменты типичных рентгенограмм образцов серии  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{V}_y\text{O}_4$  на примере составов  $\text{Sr}_{0.35}\text{Bi}_{0.45}\text{Mo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_4$  (1) и  $\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.36}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$  (2), звездочки — рефлексы, отвечающие сверхструктурному упорядочению.

Изменение параметров элементарной ячейки твердых растворов соответствует изменению ионных радиусов взаимно замещающих ионов:  $r(\text{Sr}^{2+}_{\text{VIII}}) = 1.26 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Bi}^{3+}_{\text{VIII}}) = 1.17 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Mo}^{6+}_{\text{IV}}) = 0.41 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{V}^{5+}_{\text{IV}}) = 0.355 \text{ \AA}$  [30]. Совместное допирование висмутом и ванадием приводит к сжатию элементарной ячейки. По динамике изменения параметров элементарной ячейки видно, что основной вклад в изменение объема вносит висмут. При высоких концентрациях висмута данные могут быть получены в рамках тетрагональной симметрии с кратно увеличен-

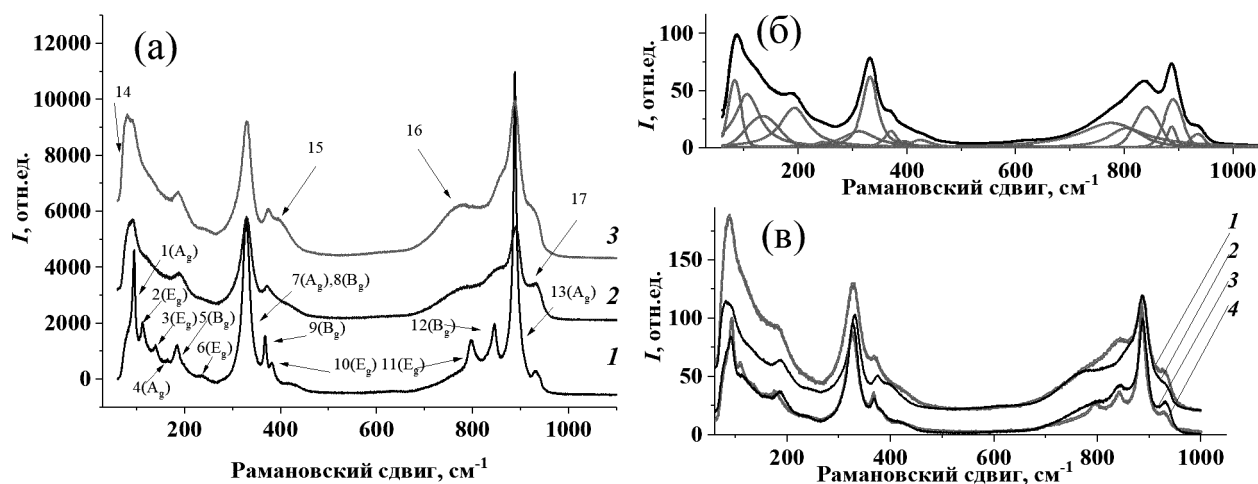
ными параметрами элементарной ячейки с размерами  $a' = \sqrt{5}a$ ,  $V' = 5V$  (рис. 36).

Изменения в структуре образцов при варьировании состава изучены методом рамановской спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния образцов всех составов подобны, но могут значительно отличаться шириной полос (рис. 4а). Для всех изучаемых образцов был произведен фитинг экспериментальных данных в приближении суммы лоренцевых и гауссовых кривых (рис. 4б).

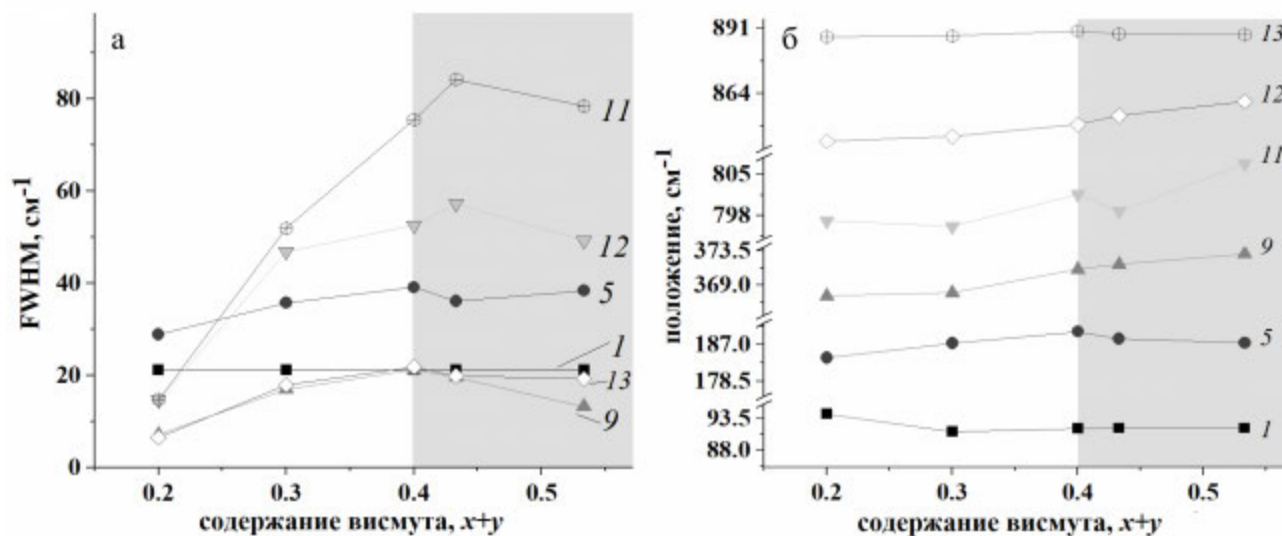
Для соединений, кристаллизующихся в структурном типе шеелита, возможны 26 мод, которые распределяются в виде:  $\Gamma = 3\text{Ag} + 5\text{Bg} + 5\text{Eg} + 5\text{Au} + 3\text{Bu} + 5\text{Eu}$ , где Ag, Bg и Eg — комбинационно-активные колебания тетраэдра  $\text{VO}_4$  [31, 32]. Для серии  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{V}_y\text{O}_4$  присутствуют ожидаемые 13 мод в спектрах всех образцов, что хорошо согласуется с литературными данными по родственным системам [31, 32]. При малом содержании ванадия моды колебаний тетраэдра  $\text{VO}_4$  отдельно не выявлены, но при максимальном содержании ванадия в спектре могут быть выделены дополнительные моды, относящиеся к этой группе. Низкочастотные колебания (моды 1–6) соответствуют внешним (решеточным) модам связей O–B–O и O–Sr–O. Моды на средних и высоких частотах (7–13) связаны с внутренними колебаниями. Моды изгиба B–O (7–10) расположены на средних частотах ( $\nu_2$  и  $\nu_4$ ). Валентные моды B–O (11–13) обнаруживаются на высоких частотах ( $\nu_1$



**Рис. 3.** Зависимости объема элементарной ячейки от концентрации допантов в сериях  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  (а) и  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  (б).



**Рис. 4.** Рамановские спектры образцов избранных составов: 1 –  $\text{Sr}_{0.75}\text{Bi}_{0.2}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$ , 2 –  $\text{Sr}_{0.45}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$ , 3 –  $\text{Sr}_{0.25}\text{Bi}_{0.533}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$  (а). Пример обработки рамановского спектра образца состава  $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$ , серым показаны компоненты разложения экспериментальной кривой (б). Сравнение вида рамановских спектров для анион-дефицитных и анион-недефицитных составов: 1 –  $x = 0.4$ ,  $y = 0.2$ , анион-дефицитный; 2 –  $x = 0.4$ ,  $y = 0.2$ ; 3 –  $x = 0.2$ ,  $y = 0.1$ , анион-дефицитный; 4 –  $x = 0.2$ ,  $y = 0.1$  (в).



**Рис. 5.** Изменения ширины (а) и центров (б) линий рамановского спектра образца состава  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{V}_{0.5y}\text{O}_4$ , где  $y = 0.1$ , номера кривых соответствуют номерам полос поглощения на рис. 4.

и  $\nu_3$ ) [31, 32]. Внедрение катионных вакансий и допантов Bi и V в структуру  $\text{SrMoO}_4$  приводит к уширению полос в рамановском спектре и появлению дополнительных мод: мода 14 при  $\sim 70 \text{ см}^{-1}$ , мода 15 при  $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ , мода 16 при  $\sim 766 \text{ см}^{-1}$  и мода 17 при  $\sim 930 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4), это связано с искажением тетраэдров  $\text{VO}_4$  при внедрении допантов, описанным ранее [17]. При фиксированном содержании ванадия и одновременном росте концентрации висмута (см. пример серии  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$

на рис. 5) обнаружено монотонное уширение полос для соединений, кристаллизующихся в структуре шеелита. При дальнейшем увеличении содержания висмута, приводящем к сверхструктурному упорядочению, наблюдается тенденция к снижению полуширины линий и минимизация сдвига полос. При этом наибольшему влиянию подвергаются полосы, отвечающие валентным колебаниям, и в меньшей степени – полосы, отвечающие деформационным колебаниям и колебаниям решетки, что говорит о



значительном воздействии висмута на длины связей внутри полиэдра  $\text{VO}_4$ . При упорядочении висмут-стронциевой подрешетки происходит резкое снижение этого искажающего фактора, что согласуется с работой [23], где подобная закономерность была показана для семейства  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ .

Рамановские спектры анион-дефицитной серии  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  однотипны и подобны спектрам  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{V}_y\text{O}_4$ . Сравнение спектров этих двух серий показывает, что при одинаковых значениях параметров  $x$  и  $y$  (в таких составах содержание ванадия и катионных вакансий одинаковое, а висмута — отличается) полуширина аналогичных полос для анион-дефицитных составов ( $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ ) меньше (рис. 4в). Это подтверждает определяющую роль висмута в искажении  $\text{VO}_4$ -полиэдров. Кроме того, в спектрах  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  наблюдаются сдвиги полос, относящихся только к трансляционным и деформационным модам, что соотносится с расчетами для дефектных шеелитов, содержащих фрагменты пирамид  $\text{VO}_3$  [33]. Вместе со значительным ростом интенсивностей полос трансляционных колебаний это подтверждает предположение о наличии полиэдров  $\text{VO}_3$  и/или динамически существующих  $\text{O}_3\text{B}-\text{O}-\text{VO}_3$ -групп.

Морфология сколов керамических образцов твердых растворов, отожженных при  $650^\circ\text{C}$ , исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 6). На поверхности можно увидеть достаточно плотно прилегающие друг к другу зерна округлой формы. Проведенный энергодисперсионный рентгеновский анализ подтвердил, что во всем исследуемом диапазоне концентраций формируются однородные порошки, межзеренная область не содержит включений посторонних фаз, распределение элементов в образцах равномерное. Размер зерен варьирует в пределах 2–10 мкм, контрастность определяется топографией поверхности образцов.

Для оценки плотности спекания керамических брикетов  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  измерена объемная и рассчитана рентгенографическая плотность образцов. Разница значений рентгенографической ( $5.09\text{--}5.39\text{ г/см}^3$ ) и экспериментальной плотности ( $5.04\text{--}5.40\text{ г/см}^3$ ) нахо-

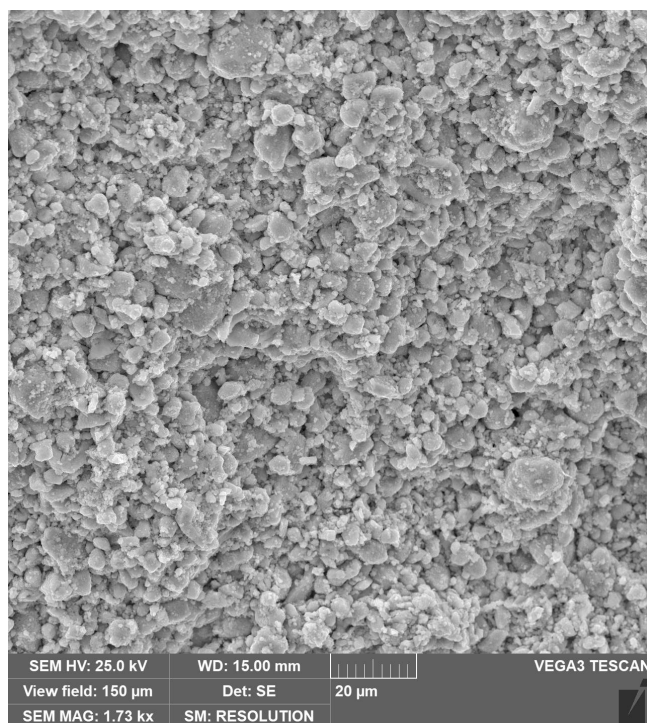


Рис. 6. СЭМ-изображение скола керамики образца  $\text{Sr}_{0.95}\text{Bi}_{0.033}\text{Mo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{3.725}$ , спеченного при  $650^\circ\text{C}$ .

дится в пределах погрешности измерения. Повышение плотности брикетов с увеличением содержания висмута в составе связано с введением в систему более тяжелого иона висмута и указывает (как и близость значений плотности) на то, что ионы висмута входят в подрешетку стронция.

Общая электропроводность полученных образцов оценена методом импедансной спектроскопии. Вид годографа импеданса, характерный для всех исследуемых твердых растворов, и отвечающая ему эквивалентная схема приведены на рис. 7 для  $650$  и  $550^\circ\text{C}$ .

Годограф импеданса представляет собой полу-круг и не меняет общий вид независимо от тем-

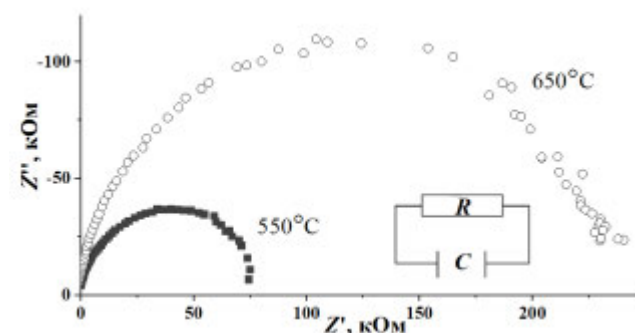
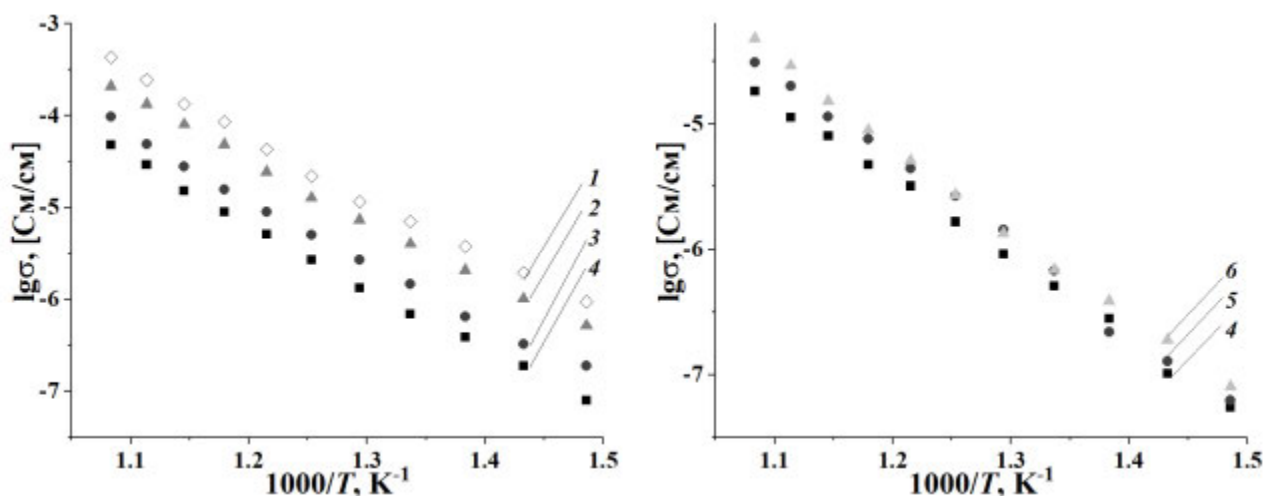


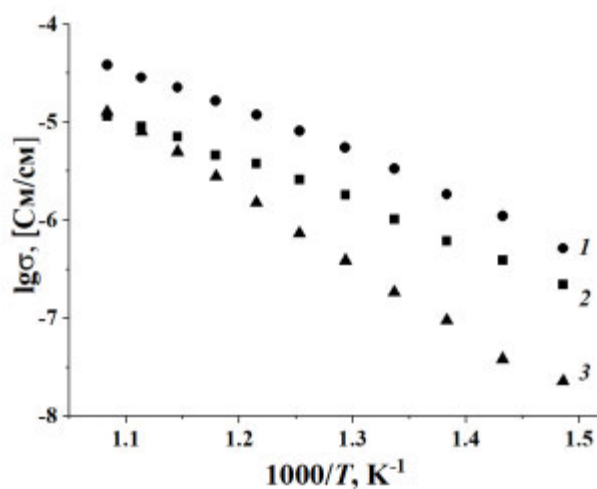
Рис. 7. Годографы импеданса для состава  $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$  при  $650$  и  $550^\circ\text{C}$ .



**Рис. 8.** Температурные зависимости электропроводности для избранных составов системы  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ : 1 –  $\text{Sr}_{0.1}\text{Bi}_{0.7}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$ ; 2 –  $\text{Sr}_{0.2}\text{Bi}_{0.633}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$ ; 3 –  $\text{Sr}_{0.3}\text{Bi}_{0.567}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$ ; 4 –  $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$ ; 5 –  $\text{Sr}_{0.35}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$ ; 6 –  $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.5}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$ .

пературы и состава исследуемых систем. Импедансная диаграмма может быть описана параллельным соединением конденсатора и резистора. Емкость конденсатора в этом случае составляет  $\sim 10^{-12} - 10^{-11}$  Ф, что соответствует объемному сопротивлению электролита [34]. По результатам обработки годографов импеданса были построены температурные зависимости электропроводности в аррениусовских координатах, примеры которых представлены на рис. 8.

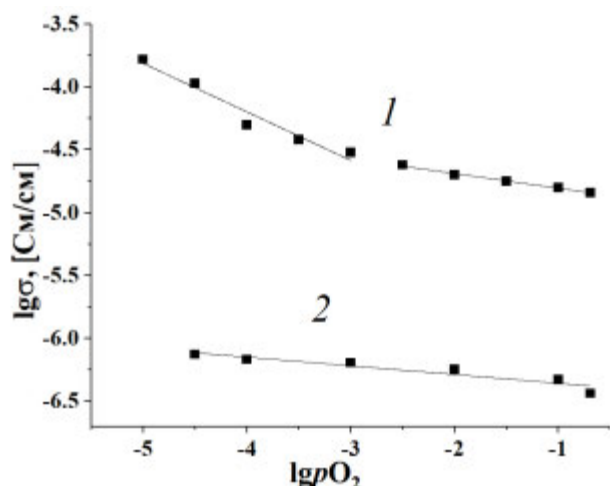
Общая электропроводность образцов системы  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  незначительно возрастает с увеличением содержания висмута и ванадия. При этом значение  $E_{\text{акт}}$  проводимости изменяется от 1.22 до 1.37 эВ при росте концентрации ванадия и фиксированном содержании висмута. Обратная тенденция наблюдается при росте концентрации висмута и фиксированном содержании ванадия. Вероятно, причиной подобных изменений является междоузельный механизм переноса ионов кислорода в  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ , аналогичный механизму в иных шеелитоподобных системах [35]. При изменении состава твердого раствора количество подвижных ионов увеличивается за счет деформации  $\text{VO}_4$ , определяемой прежде всего замещением подрешетки стронция висмутом и в меньшей степени – подрешетки молибдена ванадием, как было показано выше. В исследованной области температур все составы системы  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  имеют величину



**Рис. 9.** Температурные зависимости электропроводности избранных составов системы  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ : 1 –  $\text{SrMo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{3.975}$ ; 2 –  $\text{Sr}_{0.95}\text{Bi}_{0.033}\text{Mo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{3.725}$ ; 3 –  $\text{Sr}_{0.475}\text{Bi}_{0.35}\text{Mo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{3.975}$ .

общей электропроводности в интервале  $6.14 \times 10^{-8} - 8.05 \times 10^{-4}$  См/см при  $400^\circ\text{C}$  и  $1.65 \times 10^{-5} - 1.18 \times 10^{-2}$  См/см при  $650^\circ\text{C}$ .

Для анион-дефицитной серии  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  наблюдается противоположная зависимость: общая электропроводность системы падает при введении висмута и ванадия (рис. 9). Вероятной причиной такого поведения может служить возникающая конкуренция различных механизмов возникновения заряда. Анионные вакансии снижают концентрацию междоузельного кислорода, сгенериро-



**Рис. 10.** Зависимость электропроводности  $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$  (1) и  $\text{Sr}_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{MoO}_4$  (2) от парциального давления кислорода при  $650^\circ\text{C}$ .

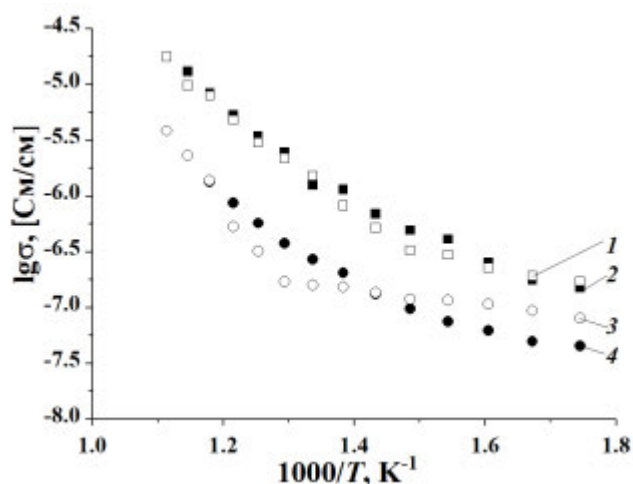
ванного в результате введения висмута в систему и участвующего в переносе заряда. Общая электропроводность анион-дефицитной системы находится в диапазоне  $8.31 \times 10^{-9} - 1.30 \times 10^{-5}$  См/см при  $400^\circ\text{C}$  и  $1.15 \times 10^{-5} - 4.61 \times 10^{-3}$  См/см при  $650^\circ\text{C}$ .

Второй возможной причиной повышения электропроводности  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{V}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  может быть увеличение электронной компоненты проводимости из-за появления на поверхности зерен образцов атомов молибдена в более низких степенях окисления [36, 37]. Для выявления возможного вклада электронной проводимости измерены величины общей электропроводности системы  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  при различном парциальном давлении кислорода  $p\text{O}_2$  (рис. 10).

Тангенс угла наклона  $\text{tg } \alpha$  прямолинейной зависимости  $\lg \sigma = f(\lg p\text{O}_2)$  позволяет оценить наличие вклада электронной компоненты в общую проводимость системы. Для состава  $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$  имеются два участка с  $\text{tg } \alpha = 0.39$  и  $0.12$  при низком и высоком давлении кислорода соответственно. На состав  $\text{Sr}_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{MoO}_4$  с более низким содержанием висмута изменение  $p\text{O}_2$  не оказывает значительного влияния, тангенс угла наклона составляет  $0.07$ . Тем не менее результаты указывают на наличие электронного вклада в общую проводимость, который растет с понижением  $p\text{O}_2$ , причем при больших концентрациях висмута рост более существенный. Данный эффект согласуется с поведением молибде-

на или ванадия в молибдатах и ванадатах висмута или кальция, где  $\text{Mo}/\text{V}$  на поверхности зерен может легко и обратимо восстанавливаться [36–38], однако в окислительной атмосфере воздуха их обнаружение затруднительно. При этом более подвижным считается ион кислорода связи  $\text{Bi}-\text{O}-\text{Me}$ , что также согласуется с полученными нами данными, а именно с увеличением электронного вклада в проводимость при замене стронция на висмут в твердых растворах.

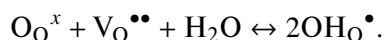
Ранее [39] для родственных шеелитоподобных соединений  $\text{Sr}_y\text{La}_{1-y}\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{4-d}$  была показана возможность наличия протонной проводимости. Поэтому в настоящей работе проведены оценочные измерения электропроводящих характеристик некоторых составов во влажной атмосфере. Обнаружено, что в области относительно низких температур ( $400-500^\circ\text{C}$ ) наблюдается изменение наклона температурной зависимости электропроводности, что, вероятно, связано с испарением адсорбированной воды. При этом для серии  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{V}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  влияние атмосферы незначительно ( $<0.3$  порядка  $\lg \sigma$ ), однако для анион-дефицитных составов  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{V}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  во влажной атмосфере наблюдается заметное повышение электропроводящих свойств исследуемых соединений (на  $0.5-1$  порядка) (рис. 11). Отсюда можно сделать вывод, что для  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{4-d}$ ,



**Рис. 11.** Электропроводность избранных составов висмут- и ванадий-замещенных молибдатов стронция от обратной температуры в атмосфере влажного и сухого воздуха. 1, 2 –  $\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$ , 3, 4 –  $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{3.9}$ ; 1, 3 – влажный воздух, 2, 4 – сухой воздух.



как и для  $\text{Sr}_y\text{La}_{1-y}\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{4-d}$  [39], протонная проводимость, скорее всего, определяется природой и количеством допанта в В-подрешетке, в данном случае ванадия, и обеспечивается взаимодействием кислородных вакансий, атомов кислорода и адсорбированной воды согласно квазихимическому уравнению



Итогом является локализация протонов на  $\text{VO}_n$ -полиэдрах. Данное явление в серии  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  может быть интересно с точки зрения поиска новых протонных проводников и требует дальнейшего детального изучения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом синтезированы твердые растворы  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ . С помощью РФА определены границы области существования твердых растворов со структурой шеелита (составы с малым содержанием висмута) и сверхструктурно упорядоченного шеелита (составы с большим содержанием висмута). Образование твердых растворов во всех случаях сопровождается линейной зависимостью параметров элементарных ячеек от состава. Рамановская спектроскопия показала существенное влияние висмута на искажение тетраэдров  $\text{VO}_4$ , нивелирующееся при упорядочении катионной подрешетки. Зафиксировано повышение общей электропроводности твердых растворов  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  с ростом количества висмута и ванадия в системах. Анионные вакансии в  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  отрицательно влияют на общую проводимость всех составов серии: общая электропроводность образцов падает с увеличением концентрации висмута и ванадия. При понижении парциального давления кислорода электропроводность исследуемых составов растет, электронная компонента проводимости увеличивается с ростом концентрации висмута в системе. Оценен вклад протонной составляющей, показан рост проводимости составов в системе  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  на 0.5–1 порядка во влажной атмосфере, что может быть обусловлено локализацией протонов на полиэдрах  $\text{VO}_n$ .

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП “Урал-М” ИМЕТ УрО РАН, КР-спектры получены с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках ГБ темы ИГГ УрО РАН №124020300057-6.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Ma J., Tao J. et al. // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. № 4. P. 693.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.11.003>
2. Nikl M., Bohacek P., Mihokova E. et al. // *J. Lumin.* 2000. V. 87. P. 1136.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00569-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00569-4)
3. Errandonea D., Manjon F.J. // *Prog. Mater. Sci.* 2008. V. 53. № 4. P. 711.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.02.001>
4. Sczancoski J.C., Cavalcante L.S., Joya M.R. et al. // *Chem. Eng. J.* 2008. V. 140. № 1. P. 632.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.015>
5. Salavati-Niasari M., Shoshtari-Yeganeh B., Bazarganipour M. // *Superlattices Microstruct.* 2008. V. 58. P. 20.  
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.02.003>
6. Noori E., Bazarganipour M., Salavati-Niasari M. et al. // *J. Cluster Sci.* 2013. V. 24. № 4. P. 1171.  
<https://doi.org/10.1007/s10876-013-0607-y>
7. Sujatha R.A., Flower N.A.L., Vinitha G. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 490. P. 260.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.086>
8. Bi J., Wu L., Zhang Y. et al. // *Appl. Catal., B.* 2009. V. 91. № 1. P. 135.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.016>
9. Thongtem T., Kungwankunakorn S., Kuntalue B. et al. // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 506. № 1. P. 475.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.033>
10. Li Z., Wang J., Zhang H. et al. // *J. Cryst. Growth.* 2011. V. 318. № 1. P. 679.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.207>
11. Cavalcante L.S., Sczancoski J.C., Batista N.C. et al. // *Adv. Powder Technol.* 2013. V. 24. № 1. P. 344.  
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.08.007>
12. Errandonea D., Kumar R.S., Ma X. et al. // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. № 2. P. 355.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.12.010>

13. *Luo J., Bai X., Li Q. et al.* // Nano Energy. 2019. V. 66. P. 104187.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104187>
14. *Elakkiya V., Sumathi S.* // Mater. Lett. 2019. V. 263. P. 127246.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127246>
15. *Benchikhi M., Azzouzi A., Hattaf R. et al.* // Opt. Mater. 2022. V. 132. P. 112802.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112802>
16. *Cui J., Li Y., Li H. et al.* // Microchem. J. 2022. V. 181. P. 107736.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107736>
17. *Guo J., Randall C.A., Zhou D. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 16. P. 4459.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.020>
18. *Esaka T.* // Solid State Ionics. 2000. V. 136. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00377-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00377-5)
19. *Yang X., Wang Y., Wang N. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2014. V. 25. P. 3996.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-014-2119-4>
20. *Jena P., Nallamuthu N., Satyanarayana N. et al.* // TechConnect Briefs. 2012. V. 4. P. 176.
21. *Sleight J.A.W., Aykan K., Rogers D.B.* // J. Solid State Chem. 1975. V. 13. № 3. P. 231.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90124-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90124-3)
22. *Wang Y., Xu H., Shao C. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 392. P. 649.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.097>
23. *Mikhaylovskaya Z.A., Pankrushina E.A., Komleva E.V. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2022. V. 281. P. 115741.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115741>
24. *Mikhaylovskaya Z.A., Buyanova E.S., Petrova S.A. et al.* // Chim. Techno Acta. 2021. V. 8. № 2. P. 20218204.  
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.2.04>
25. *Никитина А.А., Михайловская З.А., Князев Н.С. и др.* // Сб. статей Междунар. молодежн. науч. конф. “Физика. Технологии. Инновации”. Екатеринбург: УрФУ, 2020. С. 213.
26. *Климова А.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С., Петрова С.А.* // Тр. Кольского научного центра РАН. Сер. Технические науки. 2023. Т. 14. № 3. С. 176.  
<https://doi.org/10.37614/2949-1215.2023.14.3.032>
27. High-Performance Scientific Instruments and Solutions for Molecular and Materials Research, as well as for Industrial and Applied Analysis. Bruker AXS GmbH. Karlsruhe. 2017.
28. PDF-4+ JCPDS International Centre for Diffraction Data. Newtown Square. 2016.
29. *Laugier J., Bochu B.* Basic Demonstration of CELREF Unit-Cell refinement software on a multiphase system. Collaborative Computational. Project № 14. London. 2003.
30. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. 1976. V. 32. № 5. P. 751.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
31. *Vali R.* // Comp. Mater. Sci. 2011. V. 50. № 9. P. 2683.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.04.018>
32. *Hardcastle F.D., Wachs I.E.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 95. № 26. P. 10763.  
<https://doi.org/10.1021/j100179a045>
33. *Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарунов Х.Т., Фомичев В.В.* Колебательные спектры молибда-тов и вольфрамов. Ташкент: Фан, 1990. 136 с.
34. *Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R.* // Adv. Mater. 1990. V. 2. № 3. P. 132.  
<https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>
35. *Hoffart L., Heider U., Jorissen L. et al.* // Solid State Ionics. 1994. V. 72. № 2. P. 195.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90146-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90146-5)
36. *Vinke I.C., Diepgrood J., Boukamp B.A. et al.* // Solid State Ionics. 1992. V. 57. № 1–2. P. 83.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90067-Y](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90067-Y)
37. *Ayame A., Uchida K., Iwataya M. et al.* // Appl. Catal., A. 2002. V. 227. № 1. P. 7.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00918-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00918-8)
38. *Friedric M., Karthe W.* // Phys. Status Solidi B. 1980. V. 97. № 1. P. 113.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.2220970111>
39. *Brandao A.D., Nasani N., Yaremchenko A.A. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 40. P. 18682.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.146>

# SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ AND $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ SOLID SOLUTIONS

A. V. Klimova<sup>a, b, \*</sup>, Z. A. Mikhaylovskaya<sup>b</sup>, E. S. Buyanova<sup>a</sup>, S. A. Petrova<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Ural Federal University the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, 620002 Russia

<sup>b</sup>The Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia

<sup>c</sup>Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia

\*e-mail: bbgivongchy@gmail.com

The article is devoted to the study of synthesis conditions and structure details of cation- and anion-deficient scheelite-related solid solutions  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Phi_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  and their electrical conductive properties. For both series the homogeneity ranges were determined and the structural features were studied by X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy. The morphology of ceramic samples was studied by scanning electron microscopy. The total electrical conductivity of the compounds was measured by impedance spectroscopy in the temperature range 400–650°C. To estimate the contribution of the electron and proton components to the total electrical conductivity of solid solutions, the electrical conductive characteristics were measured in a humid atmosphere and at various partial pressures of oxygen. The Arrhenius plots of the electrical conductivity are analyzed.

**Keywords:** scheelite,  $\text{SrMoO}_4$ , bismuth, vanadium, electrical conductivity, Raman spectroscopy

## ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА MnO/C В ПРИСУТСТВИИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2024 г. Г. С. Захарова<sup>a, \*</sup>, З. А. Фаттахова<sup>a</sup>, А. А. Трофимов<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 01.07.2024 г.

После доработки 02.09.2024 г.

Принята к публикации 02.09.2024 г.

Гидротермально-микроволновой обработкой водного раствора перманганата калия с аскорбиновой кислотой и последующим отжигом прекурсора в инертной атмосфере при температуре 500°C впервые синтезированы композиты на основе монооксида марганца кубической сингонии MnO/C. Установлено, что ключевым параметром, определяющим особенности формирования композита, является молярное соотношение компонентов реакционной массы Mn : C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> = 1 : (0.75–1.5). Предложен механизм образования композита MnO/C. Максимальное содержание углерода в композитном материале составляет ~3 мас. %. Методами рентгенофазового и термogravиметрического анализа, КР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота определены основные физико-химические характеристики синтезированных композитов. Исследование поведения MnO/C в качестве анодного материала литий-ионного источника тока показало эффективность его использования только при высоких плотностях тока.

**Ключевые слова:** MnO, углерод, композит, аскорбиновая кислота, гидротермальный синтез, анодный материал

**DOI:** 10.31857/S0044457X24120116, **EDN:** IWASMQ

### ВВЕДЕНИЕ

Оксиды марганца являются материалами широкого практического назначения и могут использоваться в качестве катализаторов [1–3], реагентов магнитно-резонансной томографии [4], естественных контейнеров в адресной доставке лекарственных препаратов [5], антибактериальных препаратов [6], газовых [7] и биосенсоров [8]. Среди оксидов марганца внимание исследователей привлекает MnO как потенциальный анодный материал литиевых источников тока, теоретическая разрядная емкость которого (756 мАч/г) почти в два раза превышает теоретическую разрядную емкость графита (372 мАч/г). Кроме того, MnO отличается низкими значениями потенциала гистерезиса (~0.8 В) и редокс-потенциала (1.032 В относительно Li/Li<sup>+</sup>), определяющими эффективность работы химического источника

тока [9–11], а также обладает высокой плотностью (5.43 г/см<sup>3</sup>) и является экологически безопасным соединением. Монооксид марганца известен как природный минерал манганозит, кристаллизующийся в кубической сингонии. Подобно другим оксидам переходных металлов использование MnO ограничивается его низкой проводимостью и недостаточной электрохимической стабильностью, обусловленной заметным изменением объема при электрохимическом циклировании вследствие протекания конверсионной реакции [12–14]. Решением указанных проблем является использование гибридных углеродсодержащих материалов MnO/C, в которых углерод выполняет роль буфера за счет высокой гибкости и пористости материала, предотвращающего критическое изменение объема в процессе циклирования, а также компонента, позволяю-

щего значительно повысить проводимость системы в целом. Так, было показано, что разрядная емкость анода на основе  $\text{MnO}$ , равная 621 мАч/г после 100 циклов заряда/разряда и плотности тока 0.2 А/г, упала до 198 мАч/г, тогда как композит  $\text{MnO/C}$  в процессе циклирования при плотности тока 0.2 А/г (200 циклов заряда/разряда) показал уменьшение первоначальной разрядной емкости, равной 993 мАч/г, до 669.3 мАч/г, что составляет 67.4% от первоначального значения [15]. Дополнительно электрохимические параметры химических источников тока можно улучшить, используя электродный материал в нанодисперсном состоянии. Однако из-за склонности частиц монооксида марганца к агломерации, приводящей к снижению характеристик электрохимического поведения анодного материала, положительный эффект в этом случае является минимальным [16, 17].

В ходе многочисленных исследований было показано, что комбинация активного  $\text{MnO}$  с углеродной матрицей является верным решением проблемы, позволяющим оптимизировать электрохимические параметры литиевых источников тока [18–20]. Для получения углеродсодержащего материала на основе  $\text{MnO}$  предложены различные синтетические подходы. Композиты  $\text{MnO/C}$  могут быть получены методом электроформовки [21], химическим осаждением из паровой фазы [22], золь-гель методом с последующим отжигом [23], термолизом [24], с использованием реакции горения [25]. Однако наиболее перспективным методом синтеза композита  $\text{MnO/C}$  является гидротермальная обработка реакционной смеси, обеспечивающая протекание реакции в мягких условиях низкзатратно и экологически безопасно [26, 27]. В качестве источника углерода используют доступные и дешевые углеродсодержащие соединения, легко подвергающиеся карбонизации при гидротермальной обработке в автоклаве, например глюкозу [28, 29] и трубчатые грибы [30, 31].

В настоящей работе впервые гидротермально-микроволновой обработкой водного раствора перманганата калия и аскорбиновой кислоты как источника углерода с последующим отжигом в инертной атмосфере получен композит  $\text{MnO/C}$ , исследованы его текстурные, термические и электрохимические свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  и аскорбиновую кислоту  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  марки “х. ч.”. Композит  $\text{MnO/C}$  синтезировали в две стадии. На первой стадии водный раствор, содержащий  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  в молярном соотношении  $\text{Mn} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1 : (0.25–2.5)$ , помещали в реактор Monowave 300 (Anton Parr) и выдерживали при температуре 200°C и постоянном перемешивании в течение 20 мин. В результате были получены осадки, обозначенные как  $\text{MnO-X}$ , где X – молярное содержание аскорбиновой кислоты в реакционной массе, которые далее использовали в качестве прекурсоров. На второй стадии  $\text{MnO-X}$  подвергали прокаливанию в токе азота со скоростью 5 град/мин при температуре 400–600°C в течение 1 ч. Для сравнения также был получен чистый монооксид марганца  $\text{MnO}$  методом осаждения из реакционного раствора, содержащего  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  в молярном соотношении 1 : 2, с последующим отжигом полученного осадка в токе азота при температуре 500°C. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Морфологию порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM 6390 LA со встроенным энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре inVia Reflex (Renishaw) с использованием твердотельного лазера RL532-08 с длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт. Для понижения поглощения лазерного излучения, приводящего к нагреву образца и изменению его структуры, мощность лазера уменьшали до 1%. Термический анализ выполняли на анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403, при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха (ТГ-ДСК-МС). Определение содержания общего углерода проводили с помощью экспресс-анализатора Метавак CS-30. Текстурные характеристики композитов (удельная поверхность  $S_{\text{БЕТ}}$ , объем пор  $V_{\text{пор}}$ , преимущественный диаметр пор  $D_{\text{пор}}$ ) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini VII (Micromeritics). Удельную поверхность рассчитывали по методу Бру-

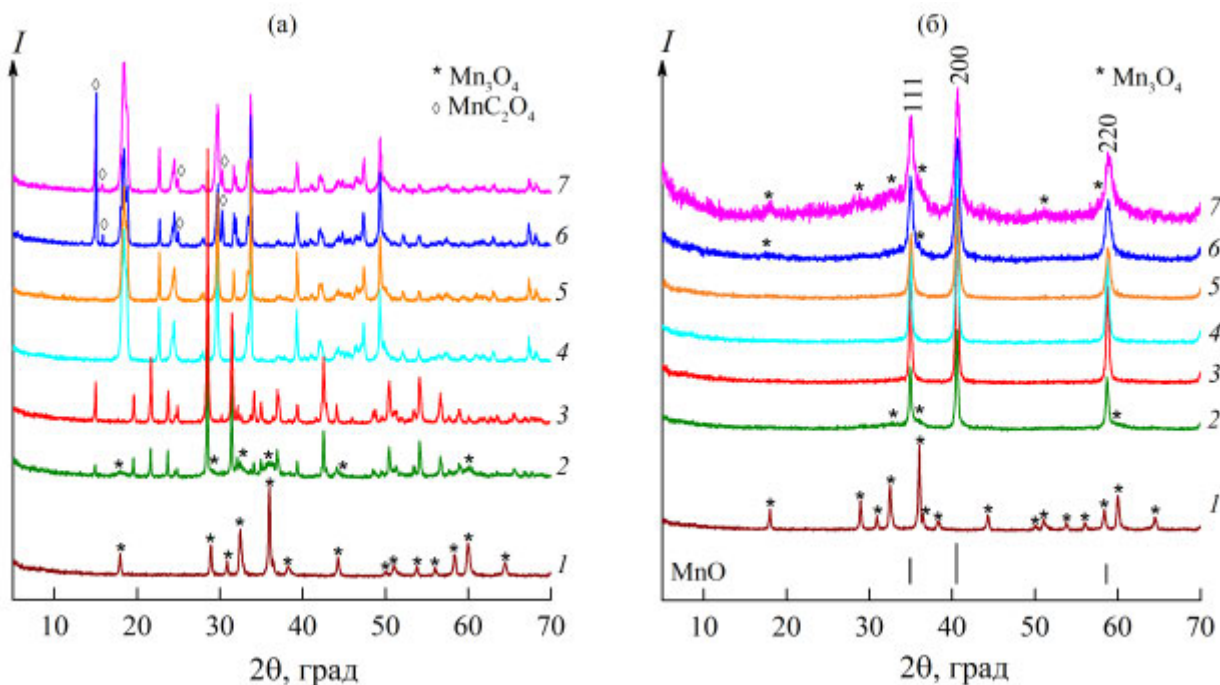
науэра—Эммета—Теллера (БЭТ). Анализ пористости материалов выполняли с использованием данных изотерм сорбции по методу Баррета—Джойнера—Халенда.

Оценку электрохимических свойств материалов осуществляли в составе анодного полуэлемента для литий-ионных источников тока. При изготовлении электрода использовали пасту следующего состава: 80 мас. % основного компонента, 10 мас. % электропроводящей добавки (углеродная сажа), 10 мас. % полимерного связующего поливинилиденфторида, растворенного в *n*-метилпирролидоне. Токоподводом для пасты служила сетка из нержавеющей стали с рабочей поверхностью  $1.5 \times 1.5$  см. Удельная загрузка активного материала составляла 3–4 мг/см<sup>2</sup>. После сушки электродов под вакуумом при 120°C в течение 12 ч дальнейшие работы проводили в перчаточном боксе (содержание O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O составляло 0.1 м.д.). Все измерения проводили по трехэлектродной схеме во фторопластовой ячейке при плотной упаковке электродов с использованием полипропиленового сепаратора и 1 М раствора LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната (1 : 1 : 1 по объему) в качестве электролита. Электрохимические испытания проводили с использованием потенциостата Wonatech Zive SP2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что фазовый состав конечного продукта реакции зависит от состава прекурсора MnO-Х и определяется молярным соотношением компонентов в реакционной массе. Согласно данным РФА, в результате гидротермально-микроволновой обработки реакционной смеси при  $X = 0.25$  образуется Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ICSD 109250) (рис. 1а). При увеличении содержания аскорбиновой кислоты в реакционной смеси до  $X = 0.5$  в составе прекурсора помимо основной фазы гидроксооксалата марганца (MnOH)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICSD 96427) фиксируются следовые количества Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Дальнейшее повышение содержания аскорбиновой кислоты в реакционной массе до  $X = 0.75$  и 1–1.5 приводит к образованию прекурсоров состава (MnOH)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (ICSD 150588) соответственно. При молярном соотношении исходных компонентов  $1.5 < X \leq 2.5$  наблюдается формирование прекурсора смешанного состава, содержащего MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O и MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICPDS 32-0646) в качестве основной и примесной фаз соответственно.

Формирование углеродсодержащего композита на основе структуры MnO происходит в результате термолитиза прекурсоров в атмосфере азота. Определена оптимальная температура отжига

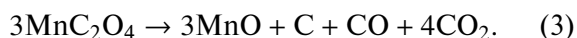
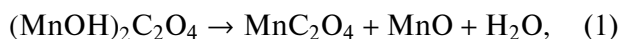


**Рис. 1.** Дифрактограммы прекурсоров MnO<sub>x</sub>-X (а), композитов MnO<sub>x</sub>/C-X (б) при  $X = 0.25$  (1), 0.5 (2), 0.75 (3), 1 (4), 1.5 (5), 2 (6), 2.5 (7) и позиции брэгговских пиков Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ICSD 109250) и MnO (ICSD 657309).



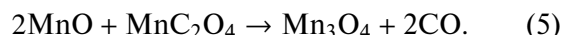
прекурсоров, равная 500°C. Ниже указанной температуры в продуктах реакции наряду с основной фазой MnO присутствует в качестве примеси  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. S1). Повышение температуры термолиза прекурсоров до 600°C приводит к уменьшению содержания углерода в конечном продукте. Изучение фазового состава конечных продуктов, образующихся в результате отжига прекурсоров состава MnO-X ( $0.25 \leq X \leq 2.5$ ) при температуре 500°C, показало, что при  $X < 0.75$  и  $X > 1.5$  в качестве примеси фиксируется  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$  соответственно (рис. 16). Формирование композита на основе MnO наблюдается лишь при термолизе прекурсора состава MnO-X ( $0.75 \leq X \leq 1.5$ ).

Учитывая фазовый состав прекурсора и конечного продукта, образующегося в результате термолиза прекурсора в атмосфере азота, предложен следующий механизм образования композита MnO/C:



Образование композита на основе структуры MnO наблюдается в результате поэтапного термолиза дигидроксооксалата марганца (реакция (1)) или оксалата марганца дигидрата (реакция (2)) через образование безводного оксалата марганца с последующим его разложением и формированием углеродсодержащего композита MnO/C (реакция (3)). Следует отметить, что наличие в составе прекурсора  $\text{MnC}_2\text{O}_4$ , образующегося при гидротермально-микроволновой обработке реакционной смеси с содержанием аскорбиновой кислоты  $X > 1.5$ , не приводит к образованию композита MnO/C. Возможно, это объясняется высокой реакционной способностью MnO, формирующегося при избыточном коли-

честве безводного оксалата марганца по реакциям:



Синтезированные композиты MnO/C-X кристаллизуются в кубической сингонии с пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , их параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1. Установлено, что параметр  $a$  кристаллической решетки практически не зависит от содержания аскорбиновой кислоты в реакционной массе. С помощью уравнения Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов MnO:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta}, \quad (6)$$

где  $D_{hkl}$  – размер кристаллитов,  $k$  – безразмерный коэффициент формы частиц, равный 0.9 (постоянная Шеррера),  $\Delta(2\theta)$  – полуширина угла дифракции,  $\theta$  – брэгговский угол,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (табл. 1). Расчет вели по дифракционным пикам (111), (200) и (220). Установлено, что варьированием содержания органической компоненты в реакционной массе можно существенно изменять средний размер частиц MnO.

На рис. 2 показана морфология композитов MnO/C в зависимости от содержания аскорбиновой кислоты в реакционной массе. По данным СЭМ, порошки композитов MnO/C-X состоят из сильно агломерированных частиц. С увеличением содержания  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  в реакционной смеси размер частиц композита заметно уменьшается, при этом появляются частицы с формой, близкой к кубу.

Методом КР-спектроскопии был выполнен анализ основной фазы и углеродной компоненты композитов MnO/C (рис. 3). В интервале частот 400–800  $\text{cm}^{-1}$  фиксируется интенсивная по-

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки ( $a$ ), средний размер кристаллитов MnO ( $D_{hkl}$ ), текстурные характеристики и содержание углерода (C) в композитах MnO/C-X и MnO по данным химического анализа

Композит	$a$ , Å	$D_{hkl}$ , нм	$S_{\text{БЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{пор}}$ , нм	C, мас. %
MnO/C-0.75	4.442(2)	26	22.5	0.13	22	1.86
MnO/C-1	4.445(2)	23	18.9	0.12	17	2.96
MnO/C-1.5	4.440(5)	16	29.7	0.14	13	3.02
MnO	4.440(4)	22	26	0.11	13	—

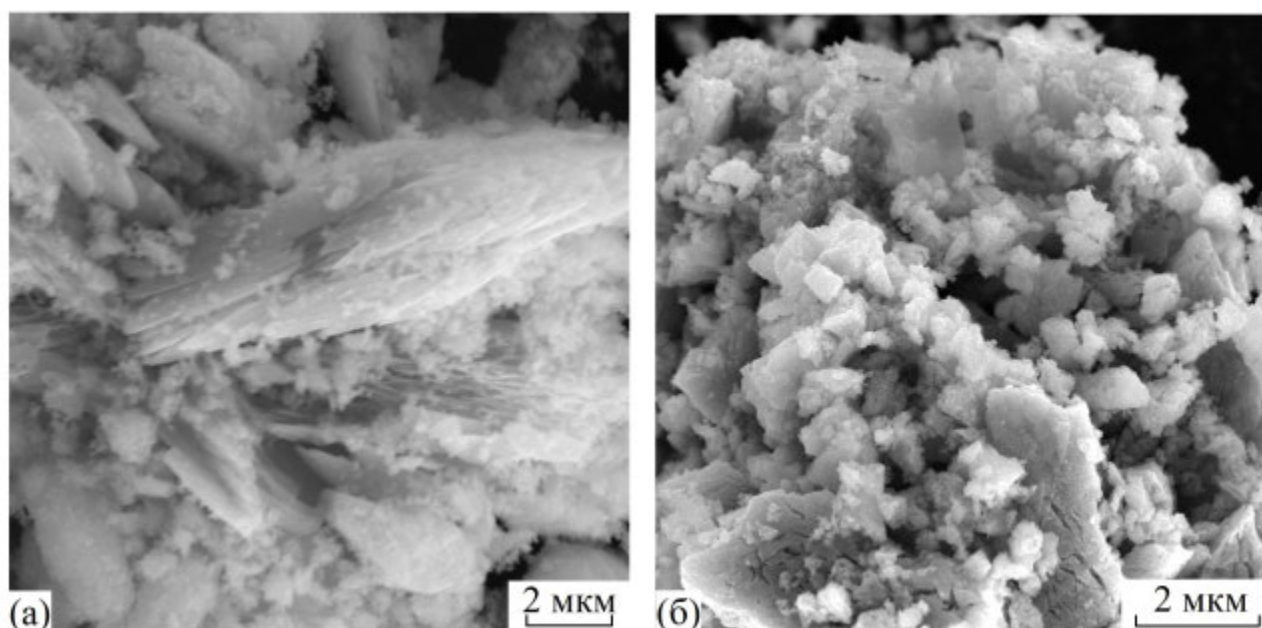


Рис. 2. СЭМ-изображения композитов MnO/C-0.75 (а) и MnO/C-1.5 (б).

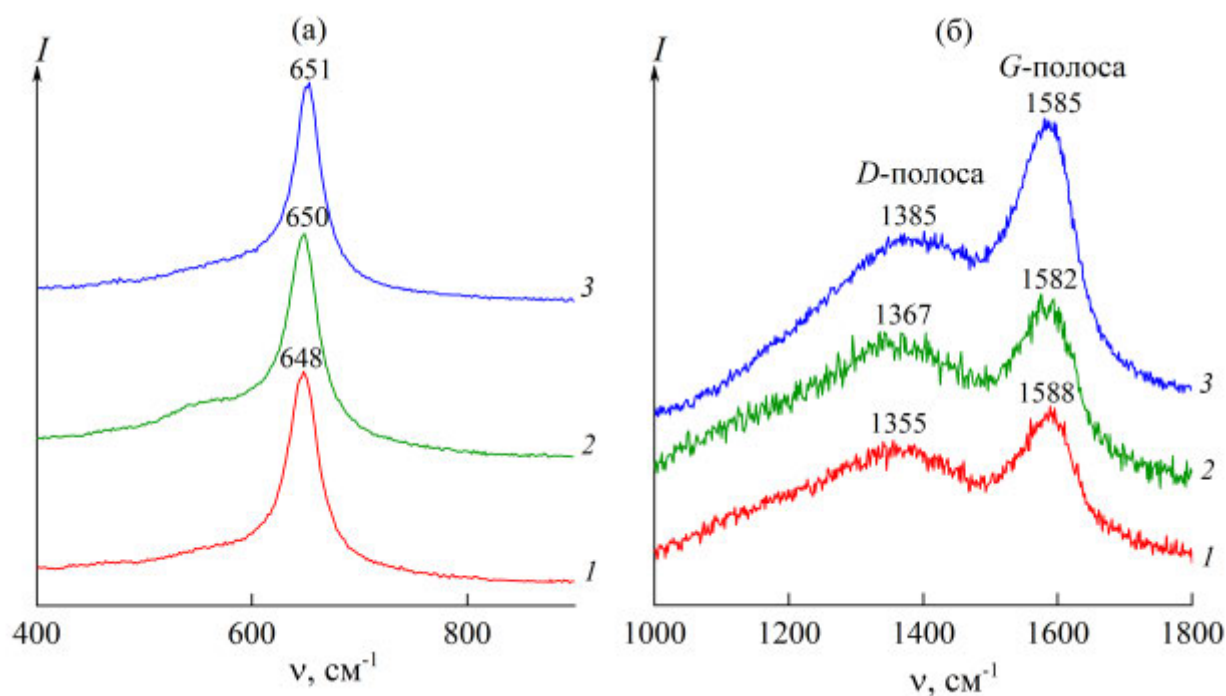


Рис. 3. КР-спектры композитов MnO/C-0.75 (1), MnO/C-1.0 (2) и MnO/C-1.5 (3) в диапазонах частот 400–900  $\text{cm}^{-1}$  (а) и 1000–1800  $\text{cm}^{-1}$  (б).

лоса при  $649 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленная колебаниями связей Mn–O монооксида марганца [20, 30]. Характеристические пики, описывающие колебания углерода композита с  $sp^3$ - ( $D$ -полоса) и  $sp^2$ -типом гибридизации ( $G$ -полоса), наблюда-

ются при частотах 1360–1384 и 1587  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Отношение интенсивностей  $D$ - и  $G$ -линий ( $I_D/I_G$ ) позволило оценить степень разупорядочения и дефектность углеродной составляющей композита MnO/C [32]. Для композитов

MnO/C-0.75, MnO/C-1, MnO/C-1.5 значение показателя ID/IG равно 0.90, 0.89 и 0.75 соответственно. Очевидно, что увеличение содержания аскорбиновой кислоты в реакционной массе сопровождается формированием высокоупорядоченного графитизированного углерода в композите MnO/C, что обеспечивает повышение проводимости активного материала [33].

С помощью ТГ-ДСК-МС-анализа была исследована термическая стабильность композитов MnO/C-X на воздухе (рис. 4). Термическому разложению композитов предшествует убыль массы 0.5–1.1 мас. %, обусловленная дегидратацией образца. Выделение адсорбционной воды подтверждается наличием широкого пика на МС-кривой (зависимость ионного тока от температуры), соответствующего молекулярному иону  $\text{H}_2\text{O}^+$  с  $m/z = 18$  а.е.м. Процесс дегидратации сопровождается слабым эндоэффектом с температурой экстремума  $57 \pm 2^\circ\text{C}$ . При дальнейшем нагревании композитов MnO/C-X наблюдается прирост массы и сильный экзотермический эффект. Указанный экзоэффект описывает окисление углеродной составляющей композита до  $\text{CO}_2$ , регистрируемого в виде молекулярного иона  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z = 44$  а.е.м.) на кривой МС. Одновременно происходит окисление оксида MnO до  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (рис. S2). Дальнейший ход

термолиза композитов в интервале температур  $300\text{--}490^\circ\text{C}$  определяется содержанием аскорбиновой кислоты в реакционной массе (X). На ТГ-кривой композитов MnO/C-X, где  $X > 0.75$ , в указанном температурном диапазоне наблюдается двухступенчатая убыль массы. До температуры  $\sim 375^\circ\text{C}$  на МС-кривых фиксируется еще один пик выделения углерода в виде  $\text{CO}_2$ . В интервале температур  $375\text{--}490^\circ\text{C}$  происходит удаление остаточных продуктов разложения аскорбиновой кислоты, состав которых нами не был определен. Для композитов состава MnO/C-0.75 вследствие незначительного содержания аскорбиновой кислоты выделение  $\text{CO}_2$  происходит в одну стадию и заканчивается при температуре  $260^\circ\text{C}$ . Дальнейшее нагревание композитов (независимо от X) сопровождается приростом массы, соответствующей окислению промежуточного продукта  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  до  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (рис. S2). Процесс сопровождается сильным экзоэффектом при температуре  $>511^\circ\text{C}$ , свидетельствующим о рекристаллизации оксида марганца. Анализ результатов термогравиметрии не позволил оценить содержание углерода в композитах на основе монооксида марганца. Поэтому для определения концентрации углеродной составляющей композита использовали данные химического анализа (табл. 1).

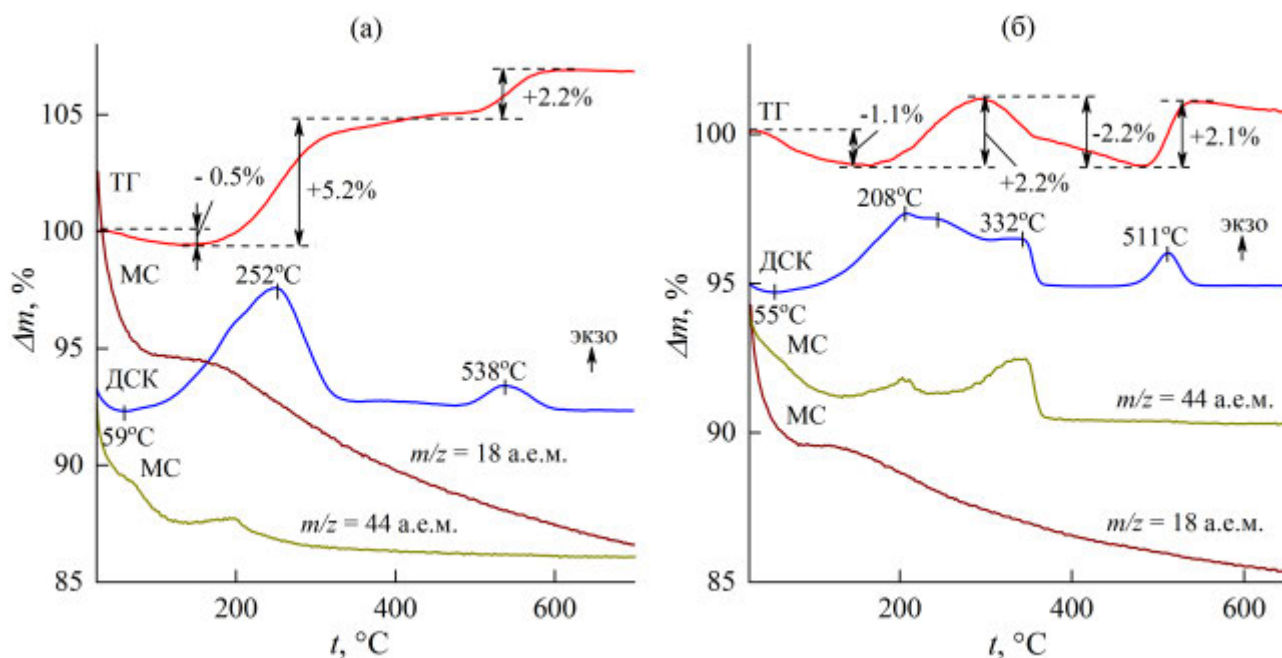


Рис. 4. Кривые ТГ-ДСК-МС композитов MnO/C-0.75 (а) и MnO/C-1.5 (б).

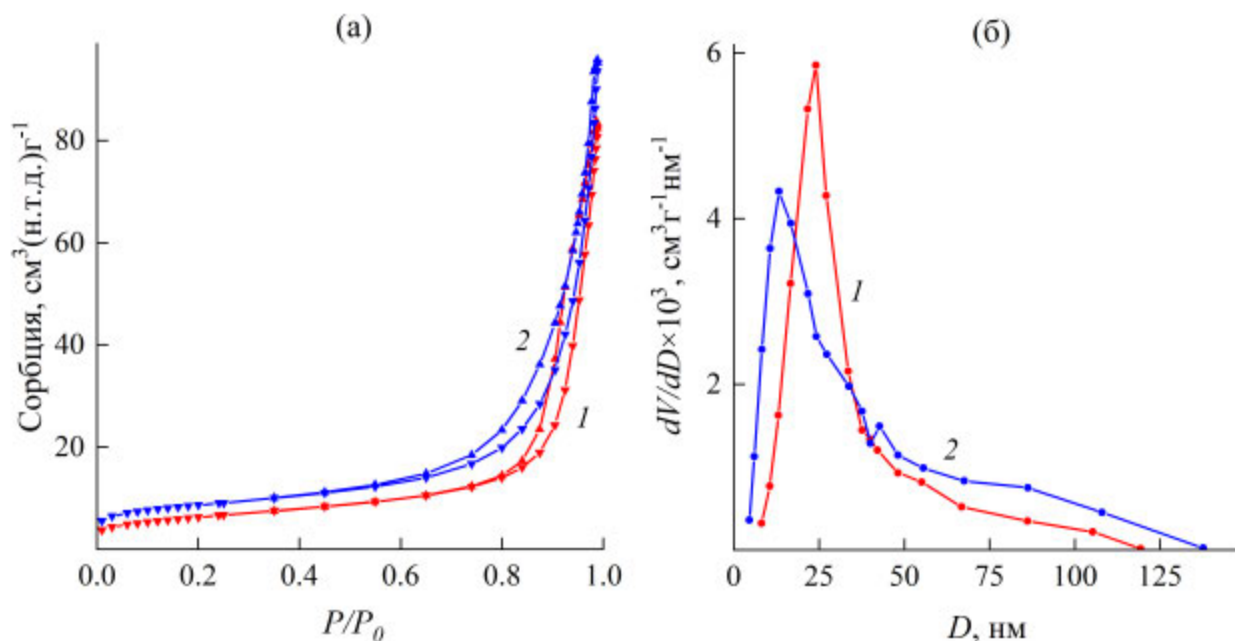


Рис. 5. Изотермы сорбции (а) и кривые распределения пор по размерам (б) композитов MnO/C-0.75 (1) и MnO/C-1.5 (2).

Результаты исследования текстурных характеристик композитов MnO/C-X в зависимости от содержания аскорбиновой кислоты в реакционной массе представлены на рис. 5 и в табл. 1. Согласно классификации ИЮПАК [34], полученные изотермы сорбции синтезированных композитов относятся к IV типу, характерному для мезопористых материалов с петлей гистерезиса НЗ. Гистерезис петли типа НЗ, как правило, наблюдается в образцах, состоящих из плоскопараллельных частиц, имеющих щелевидные поры. Удельная поверхность композитов MnO/C-X слабо зависит от содержания аскорбиновой кислоты в реакционной массе, однако значительно выше по сравнению с MnO [29]. Для всех композитов наблюдается мономодальное распределение пор с преобладанием мезопор.

Электрохимические свойства композита MnO/C-1 были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования в диапазоне потенциалов 0.01–2 В. На рис. 6 представлена циклическая вольтамперограмма 1-го и 2-го циклов при скорости сканирования 0.1 мВ/с. На катодной кривой первого цикла при ~0.46 В наблюдается пик, который на начальном этапе циклирования соответствует формированию межфазного слоя на границе электрод/электролит, а также

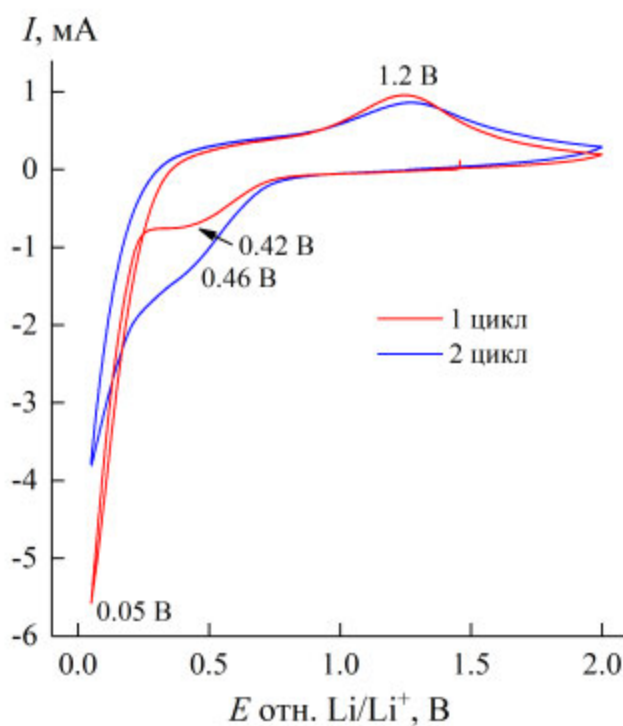
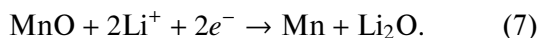


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма композита MnO/C-1.

началу процесса восстановления  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^0$ . При последующем циклировании указанный пик незначительно сдвигается до 0.42 В за счет улучшенной кинетики процесса после пер-



вого процесса литирования, обусловленного образованием  $\text{Li}_2\text{O}$  и металлическим  $\text{Mn}$  [35]. Основной пик на катодной кривой при 0.05 В описывает процесс восстановления  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^0$  по реакции:



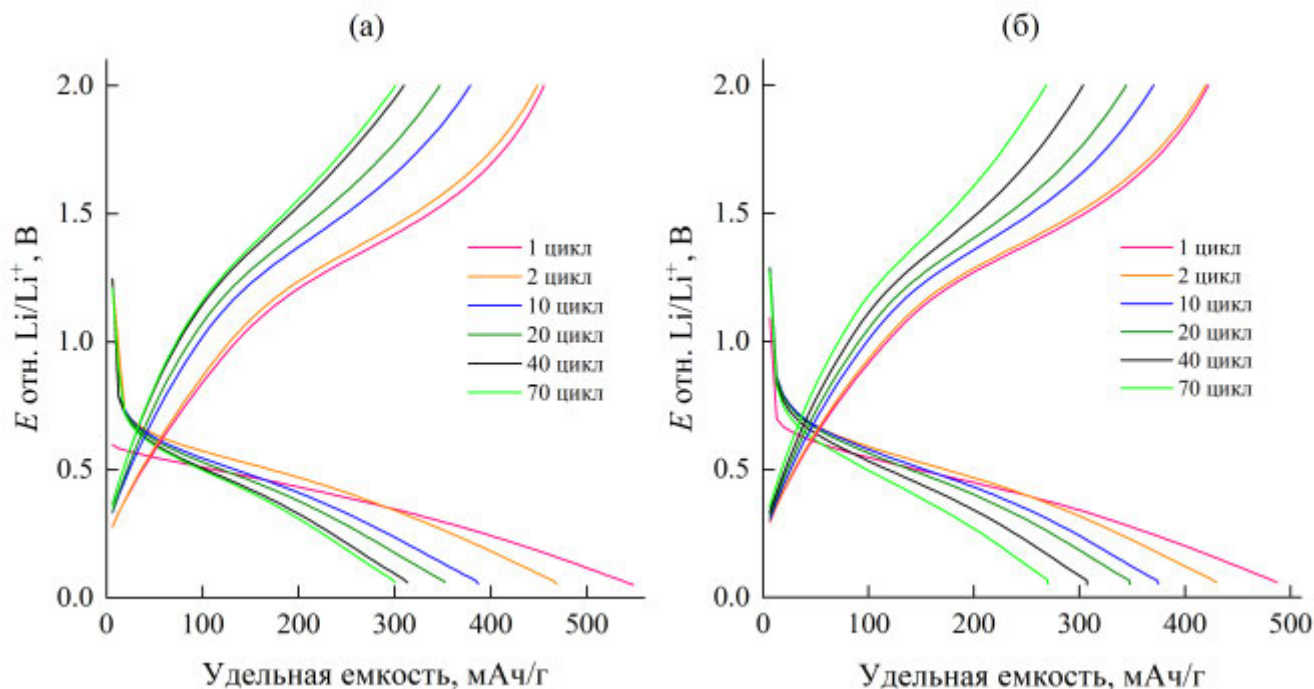
Анодный пик в области 1.2 В обусловлен обратимым окислением  $\text{Mn}$  до  $\text{MnO}$  по реакции:



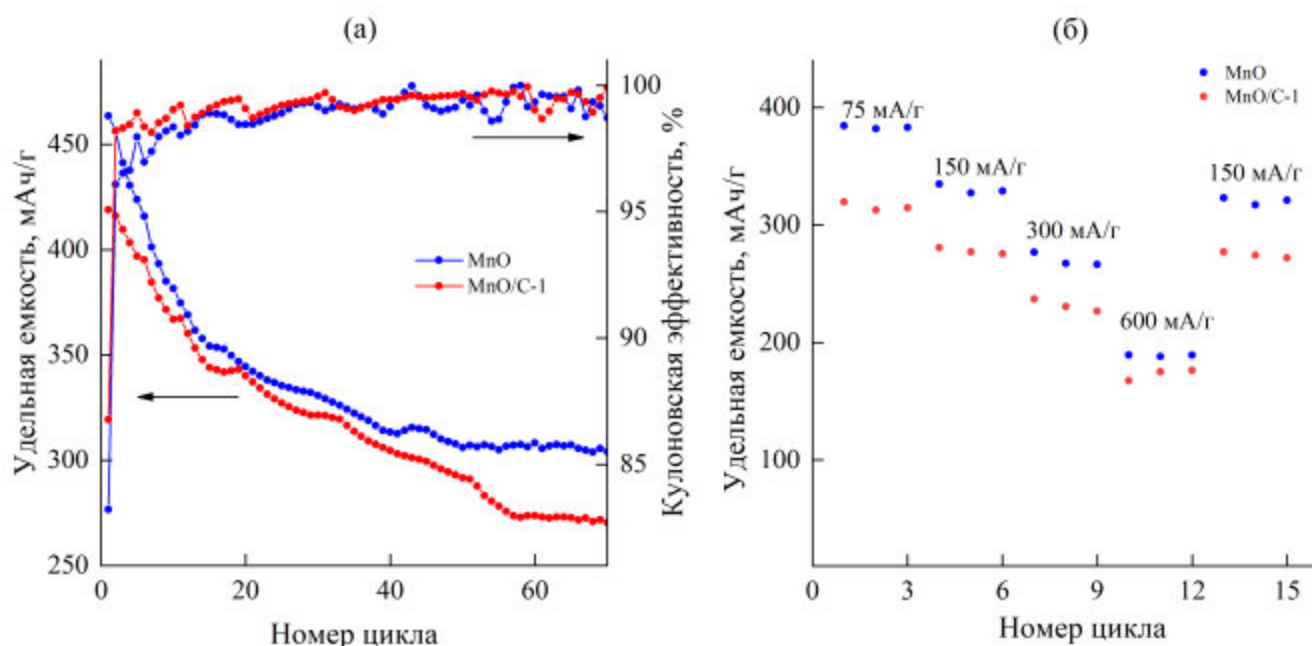
Реакции (7) и (8) соответствуют конверсионному механизму работы анодного материала на основе монооксида марганца [35, 36].

На рис. 7 представлены заряд/разрядные кривые композита  $\text{MnO/C-1}$  в сравнении с монооксидом марганца. Рентгенограмма и текстурные характеристики  $\text{MnO}$  представлены на рис. S3 и в табл. 1. Установлено, что наличие углерода в составе образца не оказывает значительного влияния на форму получаемых кривых. Профили потенциалов для исследуемых анодных материалов, как и кривые циклической вольтамперометрии, не имеют четко выраженных плато, описывающих окислительно-восстановительные реакции, протекающие в процессе циклирования.

Согласно зависимости разрядной емкости от номера цикла, на начальном этапе циклирования наблюдается значительное падение ее значения (рис. 8а). После 20-го цикла литирования скорость потери емкости за цикл составляет 0.74 и 1.4 мАч/г для  $\text{MnO}$  и  $\text{MnO/C-1}$  соответственно. Разрядная емкость исследуемых образцов достигает постоянного значения после 60-го цикла и составляет 304 и 271 мАч/г для  $\text{MnO}$  и  $\text{MnO/C-1}$  соответственно. На начальной стадии циклирования монооксид марганца демонстрирует более низкую кулоновскую эффективность (83%) по сравнению с углеродсодержащим композитом (87%). После 60-го цикла кулоновская эффективность для обоих образцов становится равной ~99%. На рис. 8б приведены результаты испытаний материалов в процессе циклирования при различных плотностях тока. Независимо от плотности тока анодный материал на основе  $\text{MnO}$  демонстрирует более высокую разрядную емкость по сравнению с  $\text{MnO/C-1}$ . Однако увеличение плотности тока приводит к значительному уменьшению этой разницы, и при 600 мА/г разрядные емкости обоих образцов становятся сопоставимыми. Вероятно, указанный положительный эффект композитного материала связан с увеличением его электропроводности и обусловлен наличием углерода в образце.



**Рис. 7.** Заряд/разрядные кривые анодных материалов на основе  $\text{MnO}$  (а) и композита  $\text{MnO/C-1}$  (б) в составе полуэлемента при токе  $C/2$ .



**Рис. 8.** Зависимости разрядной емкости и кулоновской эффективности от номера цикла при токе C/2 (а), циклируемость при плотности тока от 75 до 600 мА/г (б) для MnO и MnO/C-1.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены условия получения монооксида марганца MnO и углеродсодержащего композита на его основе MnO/C. Установлено, что молярное соотношение компонентов реакционной массы определяет фазовый состав конечного продукта реакции. Согласно предложенному механизму, формирование MnO/C протекает в результате термолитиза в токе азота прекурсора, полученного гидротермально-микроволновой обработкой реакционной смеси состава  $\text{KMnO}_4 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1 : (0.75-1.5)$ . По данным химического анализа, содержание углерода в композитном материале изменяется в интервале 1.86–3.02 мас. %. Наиболее развитой удельной поверхностью (29.7 м<sup>2</sup>/г) отличается MnO/C-1.5, синтезированный при максимально допустимом содержании аскорбиновой кислоты. Исследование электрохимического поведения MnO/C в качестве анодного материала в сравнении с MnO показало значительное снижение разрядной емкости при циклировании на начальном этапе, значение которой стабилизируется после 60-го цикла. Положительный эффект от введения углерода в состав композита наблюдается только при высоких плотностях тока. Вероятно, образующийся углеродсодержащий слой затрудняет диффузию ионов лития, ограничивая проникновение  $\text{Li}^+$  к MnO.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН “Теоретические и экспериментальные основы разработки новых функциональных материалов и перспективных технологий” (№ 124020600024-5).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24120116>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Y., Liu Y., Liu Y. et al. // J. Water Process Eng. 2022. V. 48. P. 102864. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102864>
2. Журавлев В.Д., Халиуллин Ш.М., Ермакова Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1317.
3. Иванова О.С., Теплоногова М.А., Япрыцев А.Д. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 678.
4. Li J., Wu C., Hou P. et al. // Biosens. Bioelectron. 2018. V. 102. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.10.047>



5. Zhang Z., Ji Y., Lin C., Tao L. // *Mater. Sci. Eng., C: Mater. Biol. Appl.* 2021. V. 131. P. 112504.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112504>
6. Chowdhury A.-N., Azam M.S., Aktaruzzaman M., Rahim A. // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 172. № 2–3. P. 1229.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.129>
7. Bigiani L., Zappa D., Maccato C. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 512. P. 145667.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145667>
8. Liu R., Haruna S.A., Ali S. et al. // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2022. V. 270. P. 120855.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.120855>
9. Chen J., Yang K., Wang J. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 849. P. 156637.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156637>
10. Wang J.-G., Zhang C., Jin D. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. № 26. P. 13699.  
<https://doi.org/10.1039/C5TA02440D>
11. He C., Li J., Zhao X. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2023. V. 614. P. 156217.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156217>
12. Cui X., Wang Y., Chen Z. et al. // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 180. P. 858.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.012>
13. Xiang F., Hou W., Gu X. et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 897. P. 163202.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163202>
14. Sheng L., Liang S., Wei T. et al. // *Energy Storage Mater.* 2018. V. 12. P. 94.  
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.11.014>
15. Zhan D., Yuan X., Xiang C. et al. // *Sustain. Mater. Technol.* 2021. V. 29. P. e00322.  
<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00322>
16. Xiao Z., Ning G., Ma X. et al. // *Carbon.* 2019. V. 142. P. 461.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.039>
17. Huang H.-W., Fan S.-S., Dong W. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 473. P. 893.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.230>
18. Wang S., Xing Y., Xiao C. et al. // *J. Power Sources.* 2016. V. 307. P. 11.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.125>
19. Liu R., Chen X., Song H., Li C. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 545. P. 148913.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148913>
20. Liu Z., Wang X., Lai F. et al. // *Chem. Eng. J. Adv.* 2021. V. 8. P. 100146.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100146>
21. Radhakanth S., Singhal R. // *Chem. Eng. Sci.* 2022. V. 265. № 6. P. 118224.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118224>
22. Yan L., Zong L., Zhang Z. et al. // *Carbon.* 2022. V. 190. P. 402.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.035>
23. Li C., Wang S., Zhang G. et al. // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 161. P. 32.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.097>
24. Xiao L., Jia L., Zhao S. et al. // *J. Electroanal. Chem.* 2020. V. 858. P. 113823.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113823>
25. Zhu C., Han C., Saito G., Akiyama T. // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 689. P. 931.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.054>
26. Li S., Yu D., Liu L. et al. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 430. P. 132673.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132673>
27. Zhou H., Zhan Y., Guo F. et al. // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 390. P. 138817.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138817>
28. Xiao Z., Yu Z., Ayu M. et al. // *Chem. Eng. Sci.* 2021. V. 245. P. 116968.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116968>
29. Fu W., Liu T., Hou S. et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 861. P. 157961.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157961>
30. Zhu L., Wang Y., Wang M. et al. // *Carbon.* 2021. V. 184. P. 706.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.081>
31. Luo J.-D., Zhang H., Qi X.-T. et al. // *Carbon.* 2020. V. 162. P. 36.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.022>
32. Gao M., Dong X., Wang K. et al. // *J. Energy Storage.* 2021. V. 33. P. 102162.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102162>
33. Li X., Xiong S., Li J. et al. // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. № 34. P. 11310.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201203553>
34. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603.  
<http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>
35. Zhang S., Xu Y., Cheng X. et al. // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 941. P. 168847.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168847>
36. Wang J.-G., Liu H., Liu H. et al. // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 328. P. 591.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.039>

## HYDROTHERMAL-MICROWAVE SYNTHESIS OF MnO/C COMPOSITE IN THE PRESENCE OF ASCORBIC ACID

G. S. Zakharova<sup>a, \*</sup>, Z. A. Fattakhova<sup>a</sup>, A. A. Trofimov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Institute of Solid State Chemistry UrB of RAS, Yekaterinburg, 620990 Russia*

<sup>b</sup> *Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia*

<sup>\*</sup> *e-mail: volkov@ihim.uran.ru*

For the first time composites based on manganese monoxide of cubic crystal system MnO/C were synthesized by hydrothermal-microwave treatment of aqueous solution of potassium permanganate with ascorbic acid and subsequent annealing of the precursor in an inert atmosphere at temperature of 500°C. It was found that the key parameter determining the features of composite formation is the molar ratio of the reaction mass components equal to Mn : C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> = 1 : (0.75–1.5). A mechanism of MnO/C composite formation is proposed. The maximum carbon content in the composite material is ≈ 3 wt. %. The main physicochemical characteristics of the synthesized composites were determined using the methods of X-ray phase and thermogravimetric analysis, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, low-temperature nitrogen adsorption. The study of the behavior of MnO/C as an anode material for a lithium-ion battery showed the efficiency of its use only at high current densities.

**Keywords:** carbon, composite, ascorbic acid, hydrothermal synthesis, anode material

УДК 546.02

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА С МЕТИЛМОЧЕВИНОЙ И ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДОМ

© 2024 г. Е. В. Савинкина<sup>a,\*</sup>, А. Е. Герусова<sup>a</sup>, М. Н. Давыдова<sup>a</sup>,  
М. С. Григорьев<sup>b</sup>, Г. А. Бузанов<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА –

Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

<sup>b</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>c</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: savinkina@mirea.ru

Поступила в редакцию 15.05.2024 г.

После доработки 29.06.2024 г.

Принята к публикации 17.07.2024 г.

Взаимодействие галогенидов цинка с метилмочевинной (MeUr) в водном растворе в соотношении 1 : 2 приводит к образованию соединений  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{Br}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{I}_2]$ . Новые координационные соединения выделены и исследованы методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Изучена структура не описанной ранее полиморфной модификации комплекса бромиды цинка с диметилацетамидом (DMA)  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$ . Показано, что комплексы являются молекулярными, тетраэдрическими. Рассчитаны дипольные моменты комплексных соединений галогенидов цинка с метилмочевинной (9.3–9.7 Д) и диметилацетамидом (6.6–8.2 Д).

**Ключевые слова:** хлорид, бромид, иодид, цинк, амиды

DOI: 10.31857/S0044457X24120129, EDN: IVYJQO

### ВВЕДЕНИЕ

Комплексы галогенидов цинка с амидами привлекают внимание исследователей в связи с развитием направления, связанного с созданием новых электрентных материалов на основе полимерных композитов [1]. Тетраэдрические комплексы цинка с двумя разными лигандами являются высокодипольными соединениями и могут использоваться в качестве компонентов для включения в полимерные пленки [2]. Хорошие результаты показали электрентные материалы на основе комплексных соединений бромиды цинка с мочевиной [3].

Синтезированы и структурно охарактеризованы комплексные соединения галогенидов цинка с формамидом [4], карбамидом [5, 6], бензамидом [7, 8], диметилформамидом [9], диметилацетамидом [10]. Они имеют схожее строение в виде тетраэдра, где атом цинка окружен двумя атомами галогена и двумя молекулами

лиганда, координированными через кислород. Кристаллическая структура соединений зависит от природы как амида, так и галогена; почти все они не изоструктурны друг другу. Следует отметить, что для комплекса иодида цинка с диметилформамидом обнаружен обратимый фазовый переход при охлаждении  $<228\text{ К}$  с изменением пр. гр. от  $C2/c$  к  $P2/n$ , вызванный поворотом одного из лигандов вокруг связи  $\text{Zn}-\text{O}$  [11]. При использовании других солей цинка тетраэдрические комплексы с амидными лигандами образуются не всегда. Так, в результате взаимодействия нитрата цинка с мочевиной (Ur) или перхлората цинка с никотинамидом (Nia) получены соединения  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Ur})_2](\text{NO}_3)_2$  [12] и  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Nia})_2](\text{ClO}_4)_2$  [13] с *транс*-расположением амидных лигандов.

С целью продолжения поиска закономерностей образования и строения полярных комплексов галогенидов цинка с амидными лигандами

в настоящей работе синтезированы и исследованы комплексы с метилмочевинной (**MeUr**) и диметилацетамидом (**DMA**).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллогидраты  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ABCR) с содержанием основного вещества не менее 98%, а также метилмочевину и диметилацетамид ( $\geq 99\%$ , Merck).

Соединения  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{Cl}_2]$  (**I**),  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{Br}_2]$  (**II**),  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{I}_2]$  (**III**) и  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$  (**IV**) получали взаимодействием соответствующих галогенидов цинка с метилмочевинной или диметилацетамидом в соотношении 1 : 2.

Для синтеза комплексов **I**–**III** навески кристаллогидратов галогенидов цинка и метилмочевины (1.57 г, 7.58 ммоль  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и 1.12 г, 15.16 ммоль **MeUr**; 1.37 г, 5.24 ммоль  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 0.78 г, 10.48 ммоль **MeUr**; 1.96 г, 5.80 ммоль  $\text{ZnI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 0.86 г, 11.60 ммоль **MeUr**) растворяли в воде (3.0 мл), для синтеза соединения **IV** навеску  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1.53 г, 5.86 ммоль) растворяли в смеси диметилацетамида (1.02 г, 11.72 ммоль) и воды (2 мл). Кристаллы были получены в результате испарения растворителя из реакционной смеси при ее выдерживании без перемешивания при комнатной температуре в течение 7 сут, отделены фильтрованием и высушены. Выход комплексов **I**–**IV** составил 1.63 г (71%), 1.40 г (65%), 1.40 г (61%) и 11.45 г (57 %) соответственно.

Для **I** вычислено, %: С 16.89; Н 4.25; N 19.70; Zn 22.98.

Найдено, %: С 16.70; Н 4.21; N 19.52; Zn 22.53.

Для **II** вычислено, %: С 12.87; Н 3.24; N 15.01; Zn 17.51.

Найдено, %: С 12.41; Н 3.27; N 14.31; Zn 17.62.

Для **III** вычислено, %: С 10.28; Н 2.59; N 12.02; Zn 14.00.

Найдено, %: С 10.33; Н 2.59; N 11.88; Zn 14.15.

Для **IV** вычислено, %: С 24.06; Н 4.54; N 7.01; Zn 16.37.

Найдено, %: С 23.78; Н 4.51; N 7.47; Zn 16.46.

Содержание цинка определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Avio 200 (PerkinElmer Inc., США). Содержание С, Н, N определяли на приборе CHNS Flash EA 1112 (Thermo Finnigan, Италия).

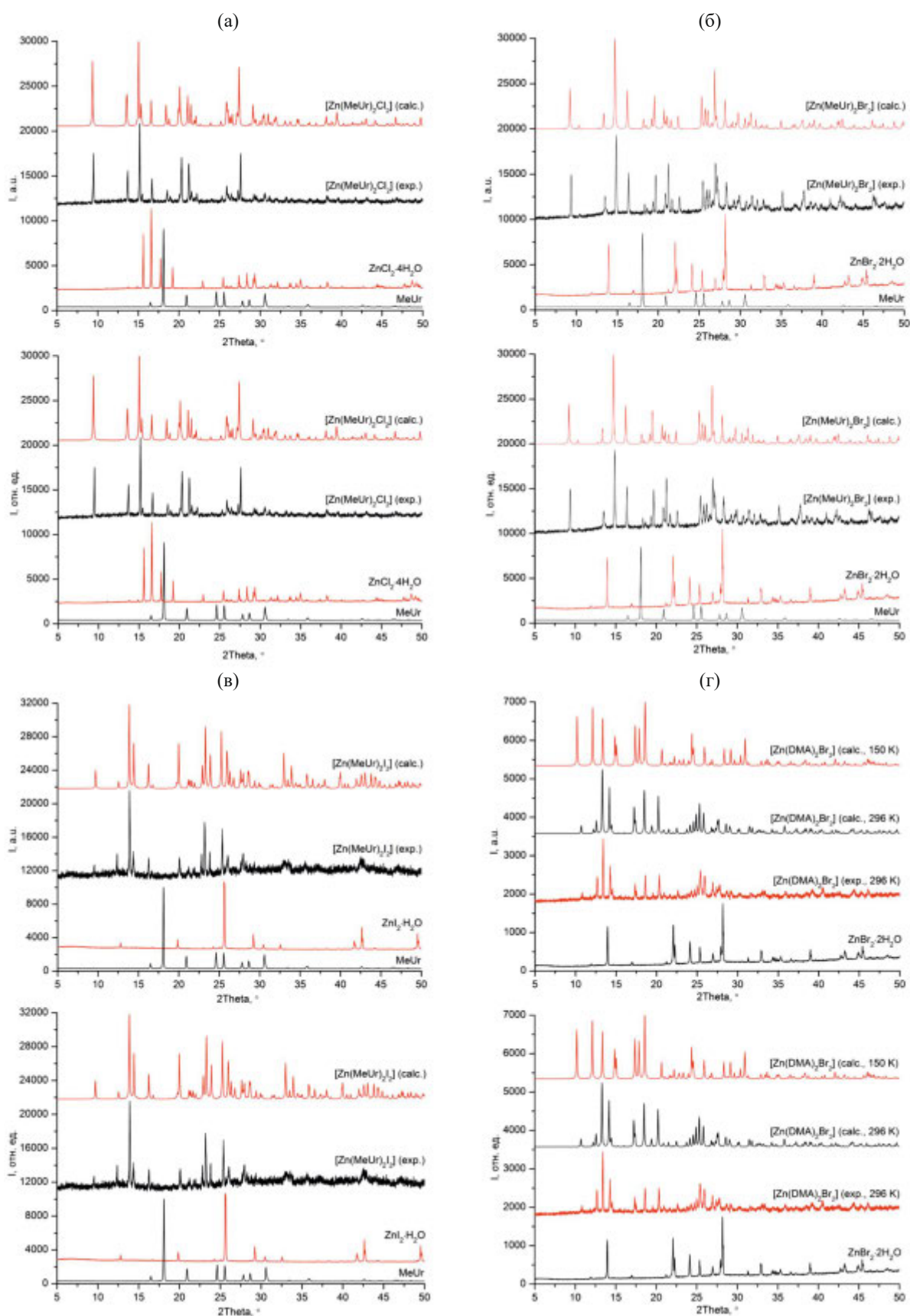
Температуру плавления соединений измеряли на приборе Stuart SMP10/SMP20 в диапазоне до 300°C с точностью  $\pm 2.5^\circ\text{C}$ . После выхода температуры на плато (при 100°C) дальнейшая скорость роста температуры после начала плавления вещества составляла 1 град/мин. Значения температуры плавления находятся в пределах 118–123°C для диметилацетамидных комплексов и в диапазоне 126–130°C для комплексов с метилмочевинной.

ИК-спектры поглощения комплексов были записаны на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55 (Bruker, Германия) и спектрометре Инфраспек ФТ-02 (Санкт-Петербург, РФ). Образцы для съемки готовили в виде таблеток с бромидом калия. Температура съемки составляла 25°C. Ошибка измерения частот максимумов поглощения была не более 3–4  $\text{см}^{-1}$ .

Порошковые рентгеновские дифракционные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (геометрия на отражение, детектор Lynxeye,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, типичные условия эксперимента: интервал углов  $10^\circ$ – $60^\circ$ , шаг  $0.01139^\circ$ , время накопления не менее 0.15 с). Непосредственно перед измерением исследуемые образцы измельчали в агатовых ступках и помещали в низкофоновые кюветы с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния.

Эксперименты по монокристаллической рентгеновской дифракции для комплексов **I**–**IV** проводили на автодифрактометре Bruker KAPPA APEX II с двумерным детектором ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение) [14]. Для низкотемпературных измерений использовали низкотемпературную приставку Cryostream 800 (Oxford Cryosystems). Параметры элементарной ячейки были уточнены по всем массивам данных [15]. Экспериментальные интенсивности скорректированы на поглощение с помощью программы SADABS-2016/2 [16].

Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье [17] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по  $F^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов [18]. Атомы Н размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами, равными  $1.2U_{\text{экр}}(\text{C}, \text{N})$



**Рис. 1.** Дифракционные картины прекурсоров и выделенных комплексов, экспериментальные (эксп.) и рассчитанные по данным PCA (расч.): а –  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{Cl}_2]$  (I); б –  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{Br}_2]$  (II); в –  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{I}_2]$  (III); г –  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$  (IV).

для групп NH и NH<sub>2</sub> и  $1.3U_{\text{экв}}(\text{C})$  для групп CH<sub>3</sub>. Ориентацию групп CH<sub>3</sub> уточняли.

Температуру фазового перехода определяли по изменению параметров ячейки монокристалла с помощью низкотемпературной приставки Cryostream 800.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депозиты 2363108–2363111, 2364808).

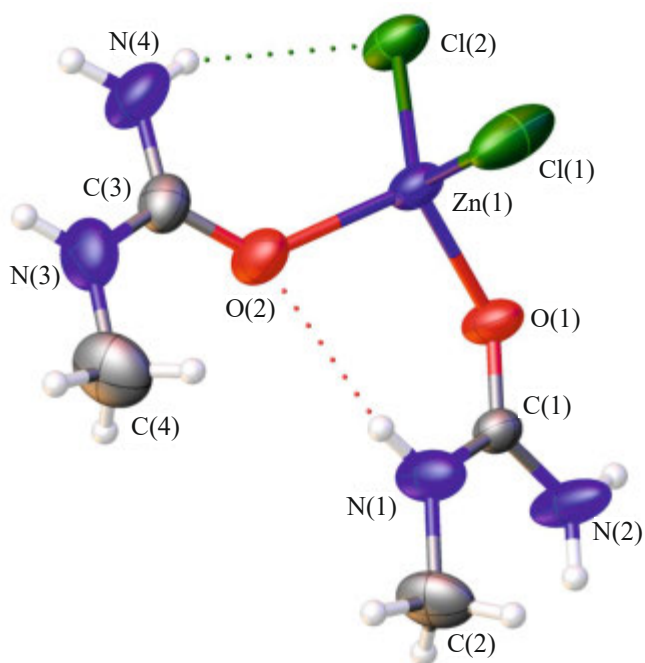
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате реакций хлорида, бромида и иодида цинка с метилмочевиной и диметилацетамидом получены комплексы [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (I), [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (II), [Zn(MeUr)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (III) и [Zn(DMA)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (IV) с соотношением цинк : амид = 1 : 2. Порошковая рентгеновская дифракция показала отсутствие исходных реагентов в продуктах (рис. 1). Хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных по данным PCA дифракционных картин для комплексов I–IV свидетельствует о фазовой чистоте выделенных соединений.

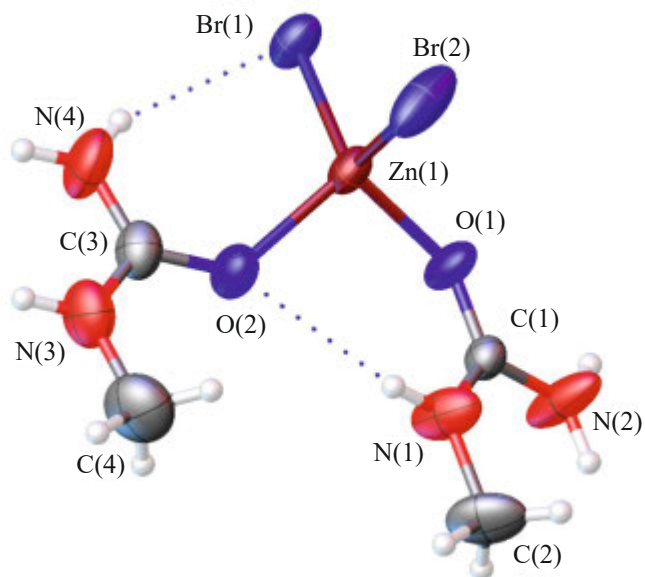
Исследование методом ИК-спектроскопии (рис. S1–S4) показало, что в комплексах I–III координация молекулы метилмочевины осуществляется через донорный атом кислорода карбонильной группы, о чем свидетельствует смещение полосы валентных колебаний связи амид I ( $\nu(\text{CO})$  1602–1645 см<sup>−1</sup>) в сторону меньших частот по сравнению со свободной метилмочевиной (1651 см<sup>−1</sup>) (табл. S1).

Аналогично в комплексе IV координация молекулы диметилацетамида осуществляется через атом кислорода карбонильной группы, о чем свидетельствует смещение полосы валентных колебаний связи амид I ( $\nu(\text{CO})$  1602 см<sup>−1</sup>) в сторону меньших частот по сравнению со свободным диметилацетамидом (1654 см<sup>−1</sup>) (табл. S2). Комплексы I–IV были получены в виде монокристаллов, пригодных для рентгеновского дифракционного анализа. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структур приведены в табл. 1.

Структуры соединений галогенидов цинка с метилмочевиной представлены на рис. 2–4. Во всех комплексах галогенидов цинка с метилмочевиной цинк имеет тетраэдрическое координа-



**Рис. 2.** Молекулярная структура комплекса [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (I) при 296(2) К. Эллипсоиды температурных смещений представлены с вероятностью 50%. Пунктиром изображены Н-связи.



**Рис. 3.** Молекулярная структура комплекса [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (II) при 296(2) К. Эллипсоиды температурных смещений представлены с вероятностью 50%. Пунктиром показаны Н-связи.

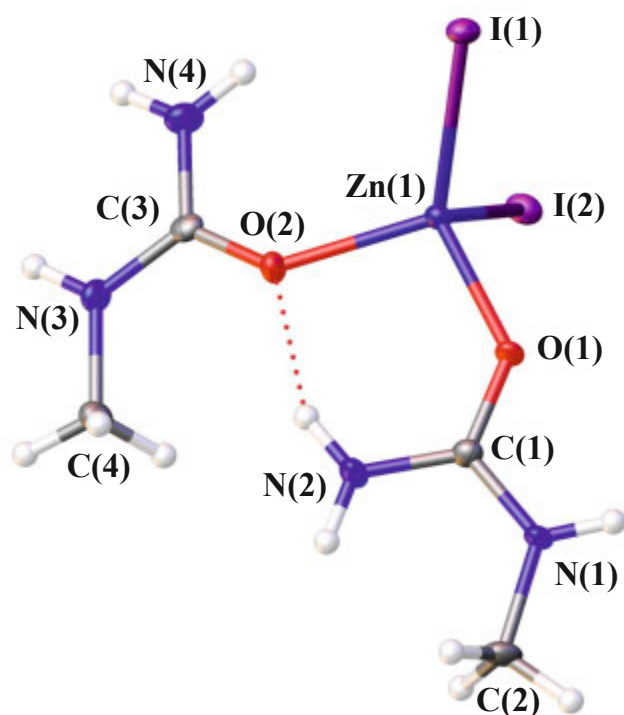


**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структур I–IV

Параметр	Соединение					
	I		II	III	IV (настоящая работа)	IV [10]
Номер депозита CCDC	2363108	2364808	2363109	2363110	2363111	
Формула	[Zn(MeUr) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]		[Zn(MeUr) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	[Zn(MeUr) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	[Zn(DMA) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	
Эмпирическая формула	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zn		C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zn	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> I <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zn	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zn	
<i>M</i>	284.45	284.45	373.37	467.35	399.43	399.4
Пр. гр.	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Сингония	Моноклинная			Триклинная	Моноклинная	Триклинная
<i>a</i> , Å	13.8898 (10)	14.7804(14)	14.0616(15)	8.0370(11)	10.3447(5)	10.093(3)
$\alpha$ , град	90	90	90	73.844(5)	90	79.711(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2195.7(3)	6368.5(10)	2342.3(4)	621.12(15)	1483.70(13)	1428.6(8)
<i>Z</i>	8	24	8	2	4	4
<i>T</i> , К	296(2)	100(2)	296(2)	100(2)	296(2)	150
Цвет кристаллов	Бесцветные					
Размеры кристаллов	0.400 × 0.300 × 0.120	0.400 × 0.300 × 0.120	0.300 × 0.220 × 0.180	0.400 × 0.160 × 0.120	0.360 × 0.220 × 0.180	
<i>d</i> , г/см <sup>3</sup>	1.721	1.780	2.118	2.499	1.788	
$\mu$ , мм <sup>−1</sup>	2.701	2.794	8.899	6.928	7.028	
<i>F</i> (000)	1152	3456	1440	432	784	
Диапазон сбора данных по 2 $\theta$	4.234–29.998	4.077–29.999	4.186–29.997	4.322–29.999	4.193–29.999	
Диапазоны <i>h, k, l</i>	−19 < <i>h</i> < 19	−20 < <i>h</i> < 20	−19 < <i>h</i> < 19	−11 < <i>h</i> < 11	−14 < <i>h</i> < 14	
Число измеренных отражений	17823	159216	16634	15644	28709	
Число независимых отражений с <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	2090	7689	2404	3108	2631	
Число уточняемых параметров	120	715	120	120	142	

Таблица 1. Окончание

Параметр	Соединение					
	I		II	III	IV (настоящая работа)	IV [10]
Число уточняемых параметров	120	715	120	120	142	
GOOF по $F^2$	0.996	1.042	1.034	1.034	1.005	
$R$ -фактор ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0398	0.0616	0.0391	0.0245	0.0396	
$R$ -фактор (все данные)	0.0781	0.1425	0.0663	0.0322	0.0870	
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ , $e/\text{\AA}^{-3}$	0.471/–0.654	0.932/–1.094	1.246/–1.871	0.905/–0.740	0.767/–0.783	



**Рис. 4.** Молекулярная структура комплекса  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{I}_2]$  (III) при 100(2) К. Эллипсоиды температурных смещений представлены с вероятностью 50%. Пунктиром изображены Н-связи.

онное окружение из двух галогенид-ионов и двух атомов кислорода амидных лигандов.

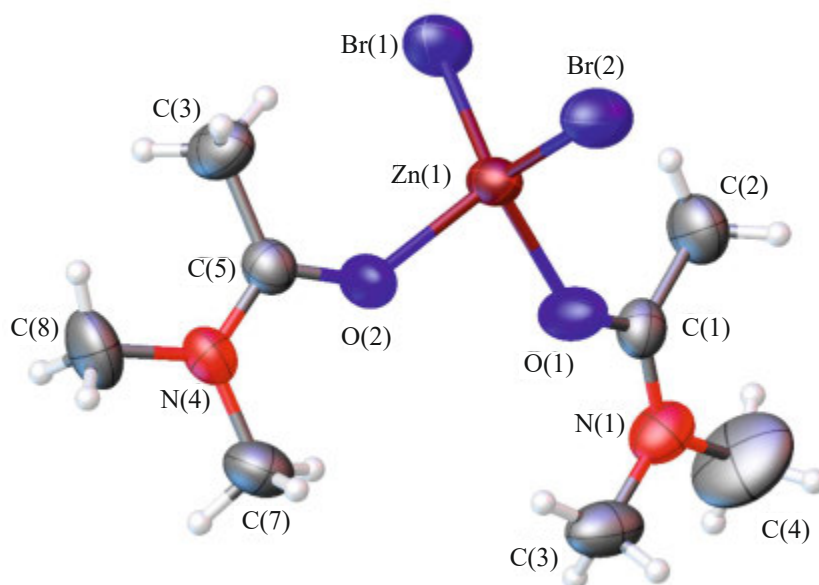
При понижении температуры структура I изменяется. Фазовый переход наблюдается при 125(2) К. Число независимых молекул  $[\text{Zn}(\text{MeUr})_2\text{Cl}_2]$  увеличивается от 1 до 6; элементарная ячейка утраивается. При этом в

низкотемпературной структуре наблюдается существенный разброс длин связей и валентных углов. Фазовый переход сопровождается частичным изменением межмолекулярных водородных связей, внутримолекулярные водородные связи при этом сохраняются. В низкотемпературной структуре I наблюдаются существенные изменения взаимной ориентации лигандов MeUr. Так, в комплексе с атомом Zn(1) угол между плоскостями молекул MeUr составляет  $33.3(5)^\circ$ , а в комплексе с атомом Zn(4) –  $10.6(5)^\circ$ . При этом отклонение атома Zn(1) от плоскостей молекул MeUr составляет 0.164(13) и 0.974(12) Å, а атома Zn(4) – 0.610(12) и 0.711(12) Å.

У соединения II при 100 К структура такая же, как при 296 К; оно изоструктурно I при 296 К, поэтому полный эксперимент при 100 К не проводили.

Комплекс иодида цинка с метилмочевинной (III) имеет отличную от I и II пространственную группу. Из рис. 1в видно, что порошковая дифрактограмма III при 296 К соответствует структуре при 100 К, т.е. фазового перехода тоже нет.

Параметры химических связей в структурах I–III приведены в табл. S3. От хлорида к иодиду длины связей между комплексообразователем и атомом галогена увеличиваются от 2.221(3)–2.246(2) до 2.5594(5)–2.5704(5) Å, а длина связи между атомами кислорода и углерода карбонильной группы практически не изменяется. Валентный угол галоген–цинк–галоген



**Рис. 5.** Молекулярная структура комплекса  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$  (IV) при 296(2) К. Эллипсоиды температурных смещений представлены с вероятностью 50%.

уменьшается от  $115.07(10)^\circ$ – $117.23(9)^\circ$  до  $114.385(15)^\circ$ .

Обычно в соединениях, содержащих донорные атомы кислорода и азота, имеется достаточно большое количество водородных связей [19–21]. Это относится и к комплексным соединениям галогенидов цинка с мочевиной [2, 5]. В комплексах с метилмочевиной наблюдается внутримолекулярная водородная связь типа  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  между соседними молекулами органического лиганда, а также связи типа  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

Структуры галогенидов цинка с диметилацетамидом были описаны ранее в работе [10], где исследования проводили при 150 К. Нами был выбран другой температурный режим: измерения проводили при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ показал, что  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$  при комнатной температуре имеет иную полиморфную форму (табл. 1). Структура  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$  при 296 К отличается от таковой при 150 К. Соединение становится изоструктурным  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{I}_2]$  при 150 К [10]. Температура перехода хорошо видна по изменению картины рентгеновской дифракции и составляет 235(2) К.

Как и для других изученных соединений, в молекуле  $[\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2]$  атом цинка находится в центре несколько искаженного тетраэдра, обра-

зованного двумя атомами брома и двумя атомами кислорода молекул диметилацетамида (рис. 5).

В табл. S4 приведены значения длин связей и валентных углов для соединения  $[\text{ZnBr}_2(\text{DMAA})_2]$  при 296 и 150 К. Фазовый переход происходит, вероятно, в результате образования или упрочнения слабых межмолекулярных  $\text{H}$ -связей типа  $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{Br}$ . При 296 К кратчайшие межмолекулярные контакты  $\text{C} \cdots \text{Br}$  составляют 3.926(5) и 3.754(4) Å для Br(1) и Br(2) соответственно. При 150 К контакты укорачиваются до 3.804(4) и 3.831(4) Å для Br(1), до 3.700(4) и 3.710(4) Å для Br(2) [10]. Подобное изменение, вызванное поворотом одного из лигандов вокруг связи  $\text{Zn} \cdots \text{O}$ , наблюдалось ранее при фазовом переходе в комплексе иодида цинка с диметилформамидом [11].

Высокодипольные комплексы активно применяют в новых материалах с перспективными электрическими свойствами, таких как электретные пленки [22, 23]. Ранее было показано, что дипольные моменты молекул координационных соединений галогенидов цинка с мочевиной и бензамидом варьируют в диапазоне 9–13 Д [2]. Получены новые электретные полимерные пленки с высокими характеристиками путем интеркаляции полярных макромолекул комплекса бромида цинка с мочевиной  $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_2\text{CO}_2\text{Br}_2]$  в полимерную матрицу на основе диацетата целлю-

**Таблица 2.** Дипольные моменты комплексов галогенидов цинка с метилмочевинной и диметилацетамидом

Комплекс	Дипольный момент, Д
[Zn(MeUr) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (I)	9.7
[Zn(MeUr) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] (II)	9.3
[Zn(MeUr) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ] (III)	9.7
[Zn(DMA) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [10]	6.6
[Zn(DMA) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] (IV)	7.2
[Zn(DMA) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ] [10]	8.2

лозы (при действии постоянного внешнего электрического поля) [3].

На основании полученных и литературных структурных данных рассчитаны дипольные моменты комплексных соединений галогенидов цинка с метилмочевинной и диметилацетамидом. Расчет значений дипольных моментов был проведен в квантово-химическом пакете “Priroda” [24] методом DFT с функционалом PBE [25] в базисном наборе  $\lambda 1$  [26]. В качестве стартовой геометрии была выбрана геометрия, полученная в ходе рентгеноструктурного анализа, затем ее оптимизировали. Характер стационарной точки был подтвержден расчетом матрицы вторых производных потенциальной энергии. Результаты приведены в табл. 2.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и исследованы три новых комплексных соединения галогенидов цинка с метилмочевинной: [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] и [Zn(MeUr)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]. Для комплекса бромида цинка с диметилацетамидом [Zn(DMA)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] обнаружен фазовый переход. Рассчитаны дипольные моменты комплексных соединений галогенидов цинка с метилмочевинной и диметилацетамидом. Галогениды цинка с метилмочевинной обладают высоким значением дипольного момента (9.3–9.7 Д) и, следовательно, являются перспективными для получения эффективных электретных материалов. Комплексы с диметилацетамидом имеют более низкие значения дипольных моментов.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурный анализ проводили в Центре коллективного пользования физиче-

скими методами исследования ИФХЭ РАН, рентгенофазовый анализ — на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, элементный анализ — в Центре коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств бюджета РТУ МИРЭА, ИФХЭ РАН и ИОНХ РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24120129>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marcus M.A. // *Ferroelectrics*. 1982. V. 40. № 1. P. 29.
2. Savinkina E.V., Efimova N.A., Grigoriev M.S. et al. // *J. Coord. Chem.* 2022. V. 75. № 3–4. P. 362. <https://doi.org/10.1080/00958972.2022.2054704>
3. Тумов М.И., Буш А.А., Агеева Т.А. и др. // *Журн. прикл. химии*. 2023. Т. 96. № 4. С. 363.
4. Savinkina E., Zamilatskov I., Buravlev E. et al. // *Mendelev Comm.* 2008. V. 18. № 2. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2008.03.014>
5. Фурманова В.Г., Реснянский В.Ф., Сулайманкулова Д.К. и др. // *Кристаллография*. 2001. Т. 46. № 1. С. 58
6. Durski Z. // *Ros. Chem.* 1970. V. 44. P. 687.
7. Tinapple E., Farrar S., Johnston D.H. // *Acta Crystallogr., Sect E*. 2021. V. 77. P. 880. <https://doi.org/10.1107/S2056989021008264>
8. Savinkina E.V., Buravlev E.A., Zamilatskov I.A. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009. V. 635. P. 1458. <https://doi.org/10.1002/zaac.200801337>
9. Edwards R.A., Gladkikh O.P., Nieuwenhuyzen M., Wilkins C.J. // *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* 1999. V. 214. P. 111. <https://doi.org/10.1524/zkri.1999.214.2.111>
10. Turnbull M.M., Wikaira J.L., Wilkins C.J. // *Z. Kristallogr.* 2000. V. 215. № 11. P. 702. <https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.11.702>
11. Edwards R.A., Eastale A.J., Gladkikh O.P. et al. // *Acta Crystallogr., Sect B*. 1998. V. 54. P. 663. <https://doi.org/10.1107/S0108768198000536>
12. Караваев И.А., Савинкина Е.В., Понкрашина С.С., Григорьев М.С. // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68. № 7. С. 923.

13. Рукк Н.С., Каберник Н.С., Бузанов Г.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1087.
14. APEX2. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS (2008).
15. SAINT-Plus. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS (2008).
16. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS (2008).
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. P. 112.  
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
19. Hansen P.E. // Molecules. 2021. V. 26. № 9. P. 2409.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26092409>
20. Shi X., Bao W. // Front. Chem. 2021. V. 9. P. 723718.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.723718>
21. Рукк Н.С., Шамсиев Р.С., Альбов Д.В., Мудрецова С.Н. // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 2. С. 113.
22. Галиханов М.Ф., Гороховатский Ю.А., Гулякова А.А. и др. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2014. № 23. С. 164.
23. Ageeva T.A., Bush A.A., Golubev D.V. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 922. P. 121355.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121355>
24. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 3. С. 804.
25. Ernzerhof M., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 11. P. 5029.  
<https://doi.org/10.1063/1.478401>
26. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. P. 116.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>

## SYNTHESES, CRYSTAL STRUCTURES AND DIPOLE MOMENTS OF ZINC HALIDE COMPLEXES WITH METHYLUREA AND DIMETHYLACETAMIDE

E. V. Savinkina<sup>a,\*</sup>, A. E. Gerusova<sup>a</sup>, M. N. Davydova<sup>a</sup>, M. S. Grigoriev<sup>b</sup>, G. A. Buzanov<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA—Russian Technological University, Moscow, 119571 Russia

<sup>b</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, 119071 Russia

<sup>c</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: savinkina@mirea.ru

Reactions of zinc halides with methylurea (MeUr) in aqueous solution result in formation of new coordination compounds [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], [Zn(MeUr)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>], and [Zn(MeUr)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]. The coordination compounds were isolated and studied by X-ray diffraction and IR spectroscopy. In addition, we have studied the structure of the new polymorphic modification of the zinc bromide complex with dimethylacetamide (DMA) [Zn(DMA)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]. The complexes are molecular, tetrahedral. Calculated dipole moments for the halide zinc complexes with methylurea and dimethylacetamide (with the PRIRODA quantum-chemical package) vary in the 9.3–9.7 D and 6.6–8.2 D ranges for zinc halide complexes with methylurea and dimethylacetamide, respectively.

**Keywords:** chloride, bromide, iodide, zinc, amides

УДК 541.49+546.96

# ИЗМЕНЕНИЕ ПУТИ РЕЛАКСАЦИИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ БИПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Ru(II) С ЗАМЕЩЕННЫМИ ИМИДАЗО[4,5-f][1,10]ФЕНАНТРОЛИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ ПРИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ КООРДИНАЦИИ ВТОРОГО КАТИОНА МЕТАЛЛА

© 2024 г. А. Ботезату<sup>а</sup>, С. Д. Токарев<sup>а</sup>\*, Ю. В. Федоров<sup>а</sup>, О. А. Федорова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: tokarev@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 28.04.2024 г.

После доработки 26.08.2024 г.

Принята к публикации 29.08.2024 г.

Представлен новый тип разнوليгандных гетеробиметаллических комплексов рутения(II). На первом этапе получены монорутениевые комплексы, в которых катион рутения(II) координирован по N,N-фрагменту имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинового лиганда, дополнительно содержащего мостиковый тиюфеновый фрагмент и свободный координационный центр пиридина. Данный координационный центр прочно связывает второй катион металла из изученной серии ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Pb}^{2+}$ ) с образованием гетеробиметаллического комплекса, что подтверждено методами оптического, люминесцентного и ЯМР-титрования, а также квантово-химическими расчетами. Координация второго катиона приводит к значительному снижению энергии НСМО по сравнению с исходным монорутениевым комплексом, в результате чего тушится фосфоресценция, связанная с релаксацией возбужденного  $^3\text{MLCT}$ -состояния, характерного для монорутениевых комплексов. Дополнительно показано, что присутствие мостикового тиюфенового фрагмента повышает нуклеофильность атома азота пиридина и позволяет ему координировать второй катион. В отсутствие тиюфенового кольца лиганд теряет способность координировать двухзарядные катионы.

**Ключевые слова:** биметаллический комплекс, имидазо[4,5-f][1,10]фенантролины, комплекс рутения(II), комплексообразование, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X24120133, EDN: IVIMSM

## ВВЕДЕНИЕ

Фотофизические и окислительно-восстановительные свойства рутениевых(II) полипиридиновых комплексов широко исследуются уже на протяжении нескольких десятилетий [1–5]. Люминесцентное поведение триплетного возбужденного состояния, характерного для таких комплексов, сильно зависит от параметров среды и структуры молекулы, поэтому комплексы Ru(II) с имидазо[4,5-f][1,10]фенантролиновыми лигандами широко изучаются как люминесцентные сенсоры на различные аналиты. Одним из направлений таких исследований является разработка сенсоров на катионы металлов. В структуре

сенсоров на катионы должен содержаться катионофорный фрагмент, в качестве которого обычно используются краун-эфиры [6–8] или иные гетероароматические фрагменты [9–12].

Ранее мы сообщали о новых биметаллических комплексах рутения с краунсодержащими производными имидазофенантролина в качестве общего лиганда для двух катионов. В работе [13] описан синтез и основные физико-химические характеристики одного из таких комплексов, содержащих  $\text{Ru}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Введение в состав комплекса  $\text{Cu}^{2+}$  привело к разгоранию люминесценции. В работе [14] описано применение таких комплексов для улучшения характеристик газовых полупроводниковых сенсоров. В работе [15]



исследован мультипараметрический молекулярный сенсор, координирующий катионы металлов по пиридиновому остатку.

Цель настоящей работы — получение и исследование гетеробиметаллических рутений(II)Ru(II) содержащих комплексов на основе политопных лигандов. Синтезированные имидазофенантролиновые лиганды включают три стерически доступных для координации донорных атома азота: два в 1,10-фенантролиновом структурном фрагменте и один в пиридиновом. В качестве второго катиона, способного к координации с фрагментом пиридина, были выбраны  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Pb}^{2+}$ . В представленном наборе катионы ранжированы по жесткости, кроме того, катион  $\text{Fe}^{3+}$  обладает дополнительным зарядом, а  $\text{Zn}^{2+}$  — заполненной  $d$ -оболочкой.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы** и растворители были приобретены у компаний Sigma-Aldrich, Fluka и Реахим. Ацетонитрил- $d_3$  (D, 99.5%) был приобретен у компании Сольвекс. Большинство из них использовали без дополнительной очистки, за исключением  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  (ТВАНФР) для электрохимического анализа, который применяли в качестве поддерживающего электролита после перекристаллизации из влажного этанола и тщательной сушки. Безводный ацетонитрил ( $\text{MeCN}$ ) для электрохимических и оптических измерений был спектроскопической чистоты.

**Оборудование.** Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах INOVA-400 и Bruker Avance 400 (частоты 400.13 и 100.13 МГц для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соответственно). Химические сдвиги приведены относительно остаточного протонного сигнала используемого растворителя, т.е. 1.94 м.д. для  $\text{CD}_3\text{CN}$ , в случае  $^{13}\text{C}$  1.32 м.д. для  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Cary 300, для спектров флуоресценции использовали спектрофлуорометр Cary Eclipse. Оптическое и флуориметрическое титрование проводили следующим образом: к 2.5 мл  $2 \times 10^{-5}$  М раствора комплекса рутения(II) **1** или **2** последовательно добавляли небольшие порции  $10^{-3}$  М растворов  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  или  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ , отмечая изменения спектров полученных растворов; титрование заканчивали при отсутствии заметных изменений спектра при добавлении очередной

порции титранта. Полученные наборы спектров поглощения были обработаны с помощью программы SPECFIT32 для установления констант устойчивости полученных комплексов. Все измеренные спектры люминесценции были скорректированы на неоднородность спектральной чувствительности детектора. В качестве стандартов для измерения квантового выхода люминесценции использовали родамин 101 ( $\varphi_{\text{fl}} = 1$ ) в этаноле. Квантовый выход люминесценции рассчитывали по формуле:

$$\varphi_i = \varphi_0 \frac{(1 - 10^{-A_0}) S_i n_i^2}{(1 - 10^{-A_i}) S_0 n_0^2},$$

где  $\varphi_i$  и  $\varphi_0$  — квантовые выходы люминесценции исследуемого раствора и стандарта соответственно;  $A_i$  и  $A_0$  — оптические плотности на длине волны возбуждения исследуемого раствора и стандарта соответственно;  $S_i$  и  $S_0$  — площади под кривыми люминесценции исследуемого раствора и стандарта соответственно;  $n_i$  и  $n_0$  — показатели преломления растворителей для исследуемого вещества и стандарта соответственно ( $n_i = 1.3288$ , ацетонитрил;  $n_0 = 1.361$ , этанол).

Электрохимические измерения выполняли при 22°C с помощью потенциостата Metrohm Autolab B.V. Эксперименты проводили в трех-электродной ячейке, оснащенной стеклоуглеродным (GC) рабочим электродом (диск  $d = 2$  мм),  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{нас}}$  электродом сравнения и платиновым противоелектродом. Соединения растворяли в дегазированном сухом  $\text{CH}_3\text{CN}$ , содержащем ТВАНФР в качестве поддерживающего электролита (0.1 М). Перед проведением циклической вольтамперометрии растворы продували сухим аргонном в течение 15 мин. Скорость сканирования составляла 200 мВ/с.

Колоночную флеш-хроматографию проводили на хроматографе Biotage Isolera Prime. Оксид кремния набивали в картридж вручную мокрым методом.

Элементный анализ был выполнен в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

**Квантово-химические расчеты.** Оптимизацию геометрии при минимуме  $S_0$  осуществляли без ограничений на уровне B3LYP/3-21G для атомов C, H, N, O и B3LYP/LANL2DZ для Ru, Fe, Zn, Pb с использованием программного обеспечения

и двумерные ЯМР-спектры представлены на рис. S1–S5. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ;  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 7.23 (тр, 2H,  $J = 6.7$ ,  $\text{H}^{13}$ ), 7.45 (тр, 2H,  $J = 6.3$ ,  $\text{H}^{10}$ ), 7.61 (д, 2H,  $J = 5.5$ ,  $\text{H}^{12}$ ), 7.66 (д, 2H,  $J = 5.1$ ,  $\text{H}^6$ ), 7.74 (м, 3H,  $\text{H}^{5,2}$ ), 7.86 (д, 2H,  $J = 5.9$ ,  $\text{H}^{11}$ ), 7.96 (д, 1H,  $J = 3.5$ ,  $\text{H}^4$ ), 7.99 (м, 4H,  $\text{H}^{1,14}$ ), 8, 11 (тр, 2H,  $J = 6.3$ ,  $\text{H}^9$ ), 8.52 (д, 2H,  $J = 7.8$ ,  $\text{H}^{15}$ ), 8.54 (д, 2H,  $J = 8.2$ ,  $\text{H}^8$ ), 8.63 (д, 2H,  $J = 5.9$ ,  $\text{H}^7$ ), 8.89 (д, 2H,  $J = 8.2$ ,  $\text{H}^3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  АРТ ( $\text{CD}_3\text{CN}-d_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 119.51 (6), 123.47 (d), 124.21 (5), 124.23 (4), 124.27 (g), 125.79 (2), 127.04 (c), 127.53 (13), 127.57 (10), 128.26 (g), 130.25 (1), 133.92 (e), 137.75 (14), 137.83 (9), 140.02 (a, b), 143.14 (h), 145.64 (i), 147.74 (f), 150.18 (7), 150.41 (3), 151.92 (12), 152.10 (11), 156.99 (15), 157.17 (8).  $t_{\text{пл}} > 320^\circ\text{C}$ . ESI-MS  $m/z$ : 396.56  $[\text{2-2ClO}_4^-]^{2+}$ .

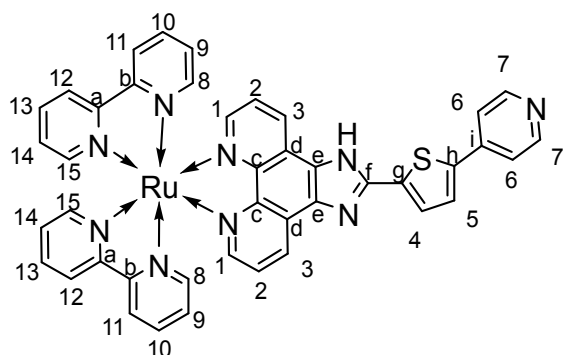
Вычислено для  $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_9\text{O}_8\text{SRu}$ , %: C 50.86, H 2.95, N 12.71, Ru 10.19.

Найдено, %: C 50.80, H 3.07, N 12.63, Ru 10.16.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Синтез и физико-химические свойства комплексов.** В настоящей работе получено два полипиридиновых комплексов рутения(II) (схема 1), содержащих в структуре одного из лигандов дополнительный пиридиновый фрагмент для связывания второго катиона металла. Ввиду возможности соответствующих производных  $^1\text{H}$ -имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов (**ImPh**) координировать рутений(II) как по атомам азота фенантролина, так и по атому азота пиридина на первоначальном этапе был синтезирован комплекс 1,10-фенантролин-5,6-диона с *цис*-бис(2,2'-бипиридин)дихлоридом рутения(II). Далее посредством реакции замыкания имидазольного цикла получены комплексы **1** и **2**. Комплексы очищены методом колоночной хроматографии и выделены в виде перхлоратов реакцией анионного обмена.

На рис. 1 показаны электронные спектры поглощения и эмиссии комплексов **1** и **2**. Полосы поглощения, расположенные в УФ-области, соответствуют лиганд-центрированным  $\pi-\pi^*$ -переходам. Для обоих комплексов полосы около 280 нм обусловлены  $\pi-\pi^*$ -переходами 2,2'-бипиридиновых (**bipy**) лигандов [18]. Полоса поглощения с максимумом при 360 нм для **2** и плечо при 317 нм для **1** соответствуют внутрелигандным переходам в ImPh-лигандах



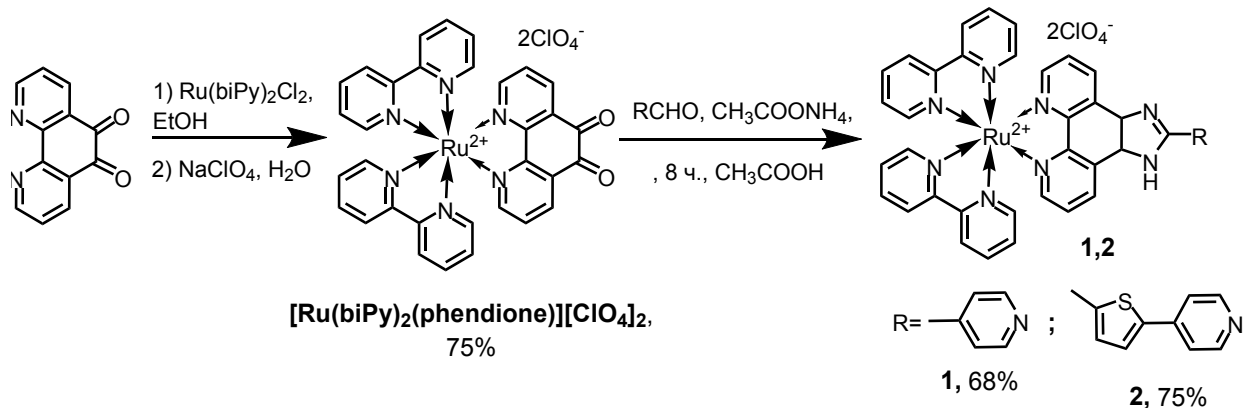
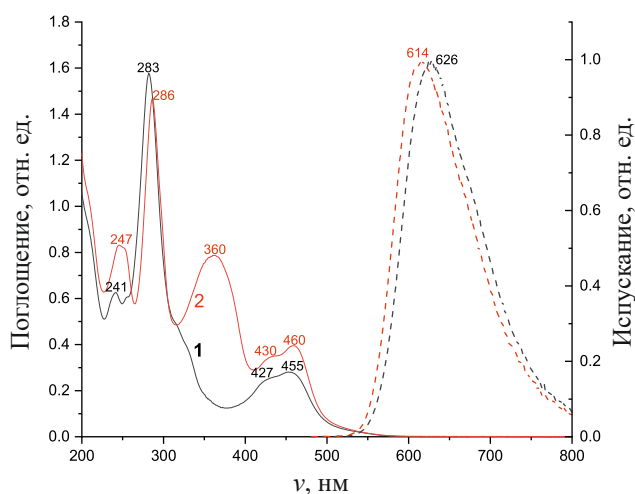


Схема 1. Синтез комплексов **1** и **2**.



**Рис. 1.** Спектры поглощения (сплошные линии) и испускания (пунктирные линии) соединений **1** (черный) и **2** (красный) в растворах ацетонитрила.  $C_{1\text{или}2} = 2 \times 10^{-5}$  моль/л,  $\lambda_{\text{возб}} = 460$  нм.

комплексов **2** и **1**. Наличие донорного фрагмента тиофена в ImPh-лиганде комплекса **2** приводит к батохромному смещению полосы, соответствующей внутрилигандному переходу в ImPh-лиганде, по сравнению с комплексом **1**. В видимой области для обоих комплексов присутствуют широкие полосы поглощения сложного строения, которые следует отнести к переходам с переносом заряда металл–лиганд (metal-to-ligand charge transfer,  $^1MLCT$ ) [20, 21]. Оба комплекса демонстрируют широкую полосу эмиссии с максимумами в диапазоне 616–625 нм. При комнатной температуре в насыщенных растворах на воздухе квантовые выходы довольно низкие, вероятно, из-за того, что излучательным состоянием является  $^3MLCT$ . Триpletные воз-

бужденные состояния комплексов Ru(II) имеют тенденцию передавать энергию молекулам растворенного кислорода, что приводит к тушению эмиссии [22]. Оптические и электрохимические свойства комплексов **1** и **2** представлены в табл. 1.

На вольтамперограмме комплекса **2** наблюдаются две волны окисления и три волны восстановления (рис. S6). Малоинтенсивную необратимую волну окисления при 1.10 В следует отнести к окислению атома серы тиофена [23]. Последнее квазиобратимое окисление при 1.3 В соответствует одноэлектронному окислению катиона рутения(II). [24] Все волны восстановления являются лиганд-центрированными и обратимыми, поэтому были отнесены к лигандам bipy, поскольку зарегистрированные потенциалы близки к таковым для  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$  [25]. Мы использовали потенциал первого восстановления для оценки энергии низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО).

**Исследование образования биметаллических комплексов.** Методами спектрофотометрического,  $^1H$  ЯМР- и люминесцентного титрования была изучена возможность соединений **1** и **2** образовывать гетеробиметаллические комплексы с катионами  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Заметные изменения спектров поглощения и люминесценции при последовательном добавлении небольших порций перхлората металла к раствору **1** или **2** в ацетонитриле указывают на перераспределение электронной плотности в комплексе **1** или **2** в результате комплексообразования. Обнаружено, что комплекс **1** взаимодействует только с катионом  $Fe^{3+}$ , в то время как добавление других катионов не вызывает значительных

Таблица 1. Оптические и электрохимические свойства комплексов **1** и **2**

Комплекс	$\lambda_{\text{abs}}$	$\lambda_{\text{em}}$	$\Phi$	$E_{\text{ox}}^{\text{a}}$	$E_{\text{red}}^{\text{a}}$	$\text{ВЗМО}^{\text{б}}$	$\text{НСМО}^{\text{б}}$	$\Delta E_g^{\text{б}}$
	Нм			В		эВ		
1	454	625	0.014	1.31 <sup>B</sup>	−1.50 <sup>B</sup> −1.75 <sup>B</sup> −2.09 <sup>B</sup>	−5.68	−2.84	2.82
2	460	616	0.026	1.10 low 1.30/1.18	−1.42/−1.55 −1.63/−1.80 −2.01/−2.16	−5.61	−2.89	2.72

<sup>a</sup>Электрохимические потенциалы указаны относительно хлорсеребряного электрода.

<sup>b</sup>Уровни энергии ВЗМО и НСМО для комплексов оценены на основе уровня энергии ферроцена в качестве внутреннего стандарта (4.8 эВ ниже уровня вакуума): ВЗМО/НСМО =  $-(E_{\text{ox}}$  или  $E_{\text{red}} - 0.43 \text{ В}) - 4.8 \text{ эВ}$ , где значение 0.43 В для ферроцена/ферроцения  $E_{1/2}$  по сравнению с электродом сравнения.

<sup>B</sup>Работа [18]. Значения потенциалов пересчитаны относительно хлорсеребряного электрода.

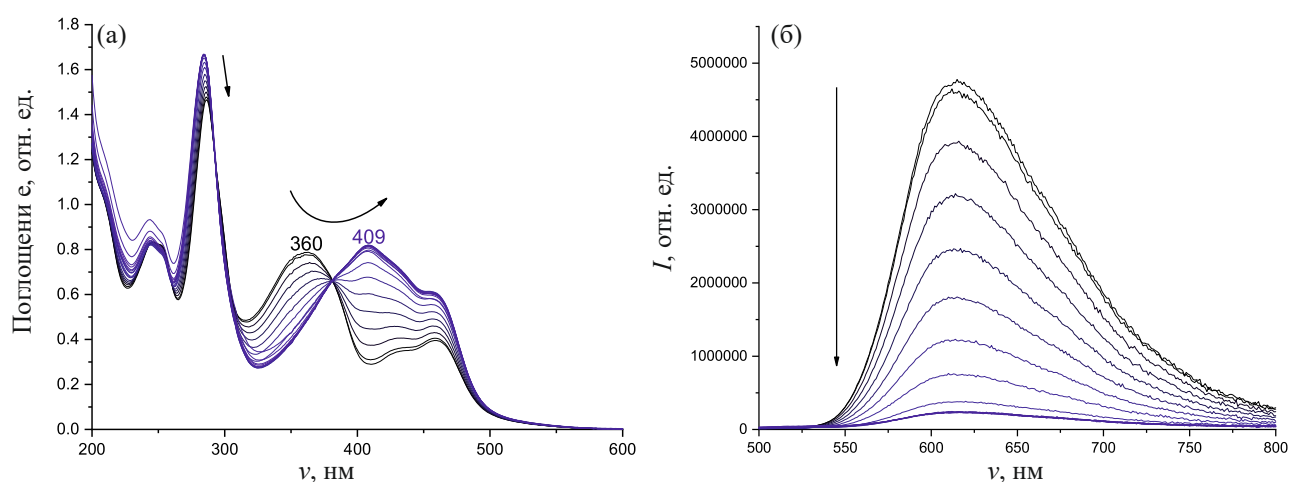


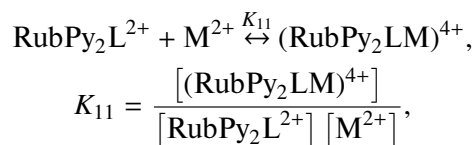
Рис. 2. Электронные спектры поглощения (а) и эмиссии (б) раствора комплекса **2** в MeCN при различных концентрациях перхлората железа(III). Начальная концентрация **2**  $C_2 = 2 \times 10^{-5}$  моль/л, концентрация соли варьирует в пределах  $0 - 4 \times 10^{-3}$  моль/л,  $\lambda_{\text{возб}} = 460 \text{ нм}$ .

изменений в спектрах поглощения и испускания (рис. S7–S10). Комплекс **2** взаимодействует со всеми представленными катионами. Таким образом, наличие донорного тиофенового фрагмента значительно повышает нуклеофильность атома азота пиридина (рис. 2, рис. S11–S14). При этом характер изменений идентичен для всех исследуемых катионов.

При спектрофотометрическом титровании в спектрах поглощения наблюдается батохромный сдвиг полос внутримолекулярного  $\pi-\pi^*$ -перехода в ImPh. Вероятно, в результате взаимодействия по пиридиновому рецепторному центру происходит усиление электроноакцепторного характера дан-

ного фрагмента, что облегчает внутримолекулярный переход [26].

Константы устойчивости комплексов были рассчитаны по изменению спектров поглощения при спектрофотометрическом титровании с помощью программы SpecFit32 по следующей схеме комплексообразования:



где L — соответствующий имидазофенантролиновый лиганд.

**Таблица 2.** Рассчитанные константы устойчивости биметаллических комплексов

Комплекс	$\lg K_{11}$
<b>1</b> · Fe <sup>3+</sup>	7.9 ± 0.6
<b>2</b> · Zn <sup>2+</sup>	3.6 ± 0.1
<b>2</b> · Pb <sup>2+</sup>	3.9 ± 0.1
<b>2</b> · Fe <sup>2+</sup>	5.5 ± 0.3
<b>2</b> · Fe <sup>3+</sup>	7.5 ± 0.8

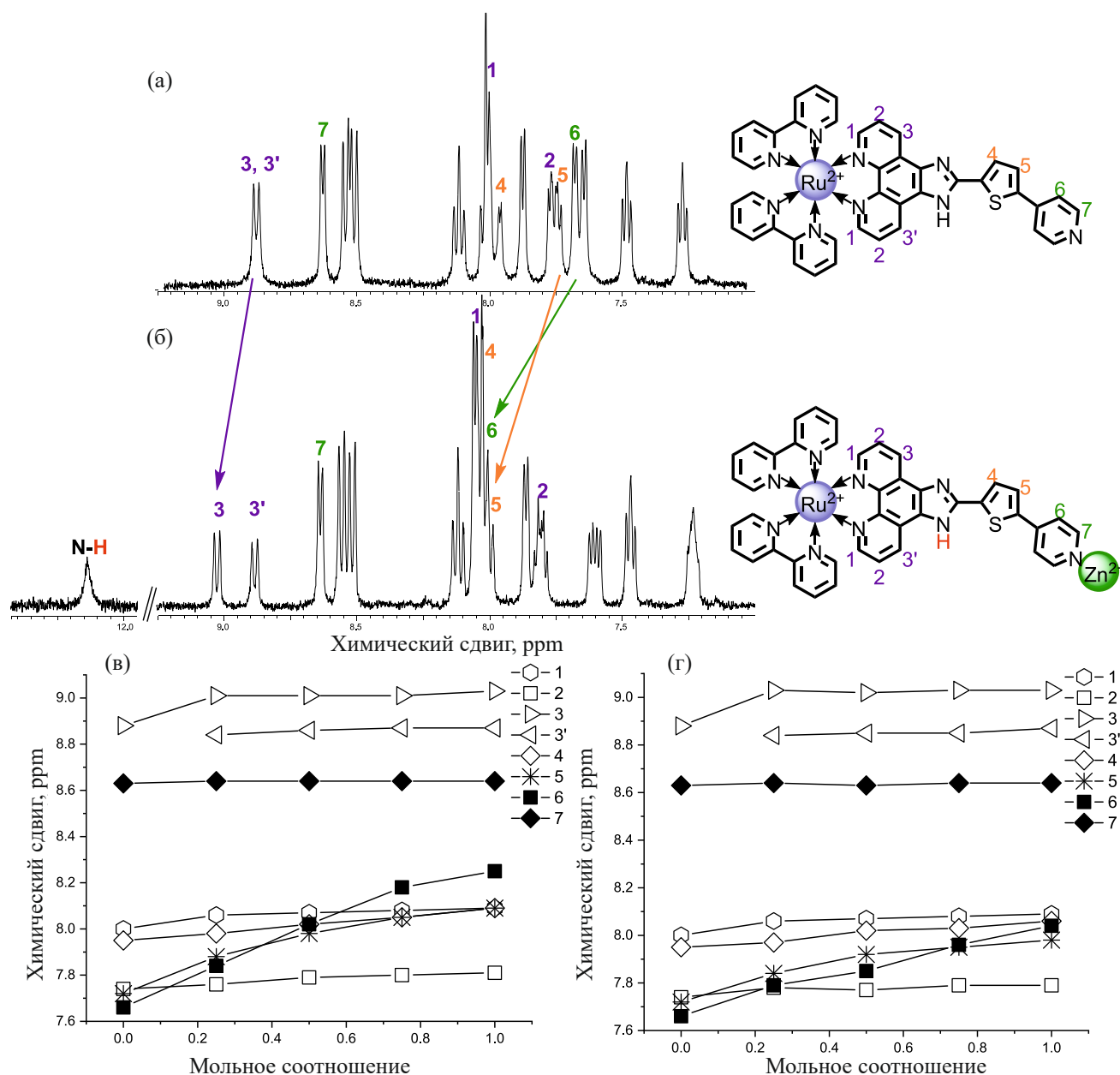
Рассчитанные значения констант устойчивости комплексов представлены в табл. 2. Во всех случаях образуются комплексы состава лиганд : металл = 1 : 1. Среди двухзарядных катионов наиболее устойчивый комплекс с азотом пиридина — промежуточным основанием Льюиса — образует Fe<sup>2+</sup>. Более мягкие Zn<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> образуют комплексы с константами устойчивости меньше на 1–1.5 порядка. Наиболее устойчивые комплексы как для соединения **1**, так и для **2** наблюдались при взаимодействии с Fe<sup>3+</sup>. Этот катион проявляет свойства более жесткой кислоты Льюиса, чем Fe<sup>2+</sup>, и одновременно Fe<sup>3+</sup> несет дополнительный положительный заряд.

На рис. 3 представлены <sup>1</sup>H ЯМР-спектры исходного комплекса **2** и в присутствии 1 экв. Zn<sup>2+</sup>, а также приведены графики изменения сигналов протонов в ходе <sup>1</sup>H ЯМР-титрования солями Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (на основе изменений в ходе титрования, рис. S15, S16). Добавление катионов металлов приводит к слабому смещению сигналов имидазофенантролинового лиганда в результате электростатического взаимодействия при комплексообразовании. Для комплекса **2** сигнал протона имидазольного фрагмента не проявляется в спектре ЯМР <sup>1</sup>H, поскольку оба атома азота имидазола являются структурно-эквивалентными, и происходит быстрый обмен протона между ними и растворителем [27], что приводит к отсутствию этого сигнала в спектрах имидазофенантролиновых производных [28, 29] и их рутениевых комплексов [30, 31]. Однако в результате комплексообразования **2** с катионами Zn<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> сигнал N–H появляется одновременно с расщеплением сигналов протонов в положениях 3 и 3' фенантролинового фрагмента. Вероятно, координация металла препятствует свободному обмену протона имидазольного фрагмента, что, в свою очередь, де-

лает неэквивалентными положения 3 и 3' фенантролинового лиганда. Наиболее заметное смещение наблюдалось для протонов пиридина, что подтверждает координацию катионов металла по данному фрагменту.

В спектрах испускания комплексообразование приводит к тушению люминесценции с сохранением формы и положения максимума спектра (рис. 2, рис. S17–S24). Для комплекса **1** заметное тушение наблюдается только при добавлении Fe<sup>3+</sup>. Вероятно, причиной тушения люминесценции является значительное изменение локализации граничных орбиталей в результате введения второго положительно заряженного катиона [32–34]. Граничные орбитали имидазофенантролинсодержащих полипиридиновых комплексов рутения(II), участвующие в испускании фотона, локализованы на катионе Ru<sup>2+</sup> (высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО)) и на близлежащих фрагментах 1,10-фенантролина ImPh- и bipy-лигандов (НСМО) [19]. Координация второго катиона по фрагменту пиридина должна значительно усиливать акцепторную способность последнего. В результате снижается энергия свободной орбитали, локализованной на пиридиновом фрагменте ImPh-лиганда, и она становится ниже свободной. Теперь НСМО лежит не на фрагментах 1,10-фенантролина ImPh- и bipy-лигандов, а на удаленном пиридиновом остатке ImPh-лиганда. Уровень новой пиридин-локализованной НСМО ниже возбужденного <sup>3</sup>MLCT-состояния, что делает переход на уровень последней, как и релаксацию через MLCT-фосфоресценцию, невозможным. Таким образом, релаксация на ВЗМО происходит безызлучательно. Схема 2 иллюстрирует данную гипотезу.

Для подтверждения гипотезы структуры исходного комплекса **2** и гетеробиметаллических производных были оптимизированы с помощью метода DFT (B3LYP) с базисными наборами 3-21G для атомов C, H, S, N и LANLD2Z для металлов. На схеме 2 приведены граничные орбитали соединения **2** и его производного **2** · Zn<sup>2+</sup>. ВЗМО комплекса **2** локализовано на Ru<sup>2+</sup> и ImPh-лиганде, ВЗМО-1 — практически полностью на Ru<sup>2+</sup>, что хорошо согласуется с электрохимическими и литературными данными. НСМО локализована на bipy- и 1,10-фенантролиновом фрагментах. Таким образом,



**Рис. 3.**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры исходного комплекса **2** (а) и в присутствии 1 экв.  $\text{Zn}^{2+}$  (б). Стрелками показаны наиболее выраженные смещения сигналов. Изменение сигналов  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) комплекса **2** при добавлении  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  (в) и  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  (г).

переходы ВЗМО  $\rightarrow$  НСМО и ВЗМО-1  $\rightarrow$  НСМО имеют классическую MLCT-природу с образованием возбужденного состояния  $^3\text{MLCT}$ , которое релаксирует путем фосфоресценции. Введение катиона  $\text{Zn}^{2+}$  в координацию с азотом пиридинового фрагмента значительно изменяет локализацию НСМО. Она становится локализованной на пиридин-тиофеновом фрагменте, а ВЗМО и ВЗМО-1 не изменяют свою природу и по-прежнему находятся на катионе  $\text{Ru}^{2+}$ . НСМО+1

для комплекса **2**  $\cdot \text{Zn}^{2+}$  локализована на *bi*py- и 1,10-фенантролиновом фрагментах, однако имеет энергию на 0.38 эВ выше, чем НСМО. Теперь переходы ВЗМО  $\rightarrow$  НСМО и ВЗМО-1  $\rightarrow$  НСМО приводят к переносу электрона на “другой край” комплекса, граничные орбитали перекрываются слабо, что ведет к тушению испускания. Таким образом, введение в состав комплекса второго катиона приводит к значительному перераспределению электронной плот-



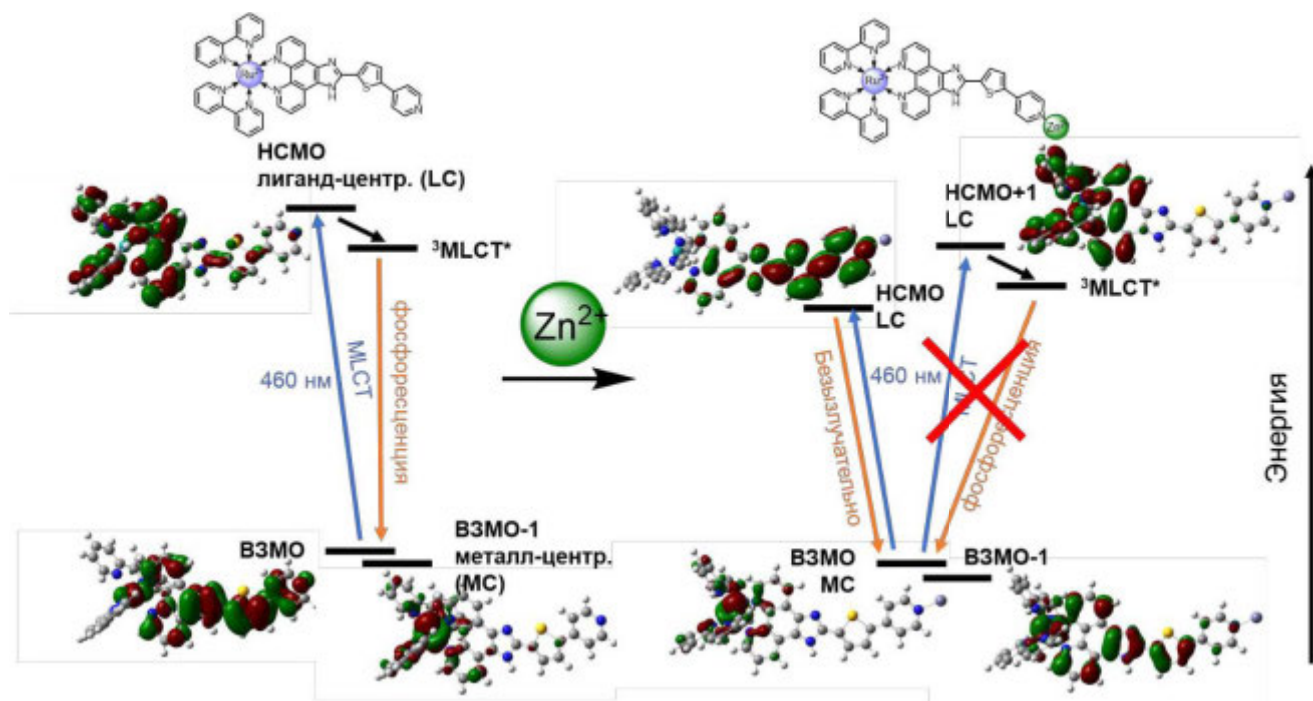


Схема 2. Диаграмма молекулярных орбиталей комплекса **2** и  $2 \cdot \text{Zn}^{2+}$ .

ности и оказывает влияние на эффективность и дальность внутримолекулярного переноса заряда. В табл. S1 представлены результаты оптимизации структур и локализации граничных МО для остальных биметаллических комплексов. Они демонстрируют аналогичное поведение.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен и исследован новый тип биметаллических рутенийсодержащих комплексов на основе тиофен-, пиридин- и фенантролинсодержащего лиганда, который координирует два катиона одновременно. В изученных комплексах рутений(II) связан с 1,10-фенантролиновым фрагментом и оказывает заметное влияние на оптические свойства комплекса. Второй катион металла координируется по пиридиновому остатку в составе 1,10-фенантролинового лиганда. При координации второго катиона происходит значительное тушение люминесценции в результате перераспределения электронной плотности на НСМО.

Взаимодействие тиофенсодержащего монорутениевого комплекса **2** со вторым катионом не селективно в рамках исследованной серии, тем не менее величина константы устойчивости для мягких катионов на 1–1.5 порядка ниже, чем для

промежуточного  $\text{Fe}^{2+}$ . Показано, что выведение мостикового тиофенового фрагмента из состава лиганда значительно снижает нуклеофильность атома азота пиридина, и последний теряет способность координировать двухзарядные катионы, тем самым проявляя селективность по отношению к  $\text{Fe}^{3+}$  на фоне катионов с зарядом +2.

Полученные результаты показывают, что введение второго катиона металла в состав комплекса рутения(II) может оказывать значительное влияние на механизм релаксации возбужденного состояния биметаллического комплекса и, как следствие, на проявляемые оптические характеристики. Данные результаты следует учитывать при построении фотоактивных органометаллических комплексов рутения(II).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00267).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24120133>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balzani V., Bergamini G., Marchioni F. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. № 11. P. 1254. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.11.013>
2. Andreiadis E.S., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M. et al. // *Photochem. and Photobiol.* 2011. V. 87. № 5. P. 946. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2011.00966.x>
3. Rau S., Zheng S. // *Curr. Med. Chem.* 2012. V. 12. № 3. P. 197. <https://doi.org/10.2174/156802612799078946>
4. Liu J., Zhang C., Rees T.W. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 363. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.002>
5. Kal'tenberg A.A., Bashilova A.D., Somov N.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 12. P. 1247. <https://doi.org/10.1134/S0036023623700286>
6. Alreja P., Kaur N. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 28. P. 23169. <https://doi.org/10.1039/C6RA00150E>
7. Patra S., Boricha V.P., Sreenidhi K.R. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2010. V. 363. P. 1639. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.01.003>
8. Schmittel M., Lin H.W. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007. V. 119. № 6. P. 911. <https://doi.org/10.1002/ange.200603362>
9. Sheet S.K., Sen B., Thounaojam R. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 3. P. 1249. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02343>
10. Khatua S., Schmittel M. // *Org. Lett.* 2013. V. 15. № 17. P. 4422. <https://doi.org/10.1021/ol401970n>
11. Cheng F., He C., Ren M. et al. // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2015. V. 136. P. 845. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.103>
12. Cheng F., Tang N., Miao K. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014. V. 640. № 8. P. 1816. <https://doi.org/10.1002/zaac.201300662>
13. Tokarev S.D., Botezatu A., Fedorov Y.V. et al. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2021. V. 57. P. 799. <https://doi.org/10.1007/s10593-021-02983-722>
14. Nasriddinov A., Tokarev S., Platonov V. et al. // *Molecules.* 2022. V. 27. P. 5058. <https://doi.org/10.3390/molecules27165058>
15. Lukovskaya E.V., Sotnikova Y.A., Bobyleva A.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2016. V. 3. № 26. P. 202. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.04.007>
16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 16. Revision C.01, Inc., Wallingford CT, 2016.
17. Han G., Li G., Huang J. et al. // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. № 1. P. 2288. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29981-3>
18. Halpin Y., Logtenberg H., Cleary L. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 24. P. 4291. <https://doi.org/10.1002/ejic.201300366>
19. Ioachim E., Medlycott E.A., Hanan G.S. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. V. 359. № 3. P. 766. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.03.057>
20. Monti F., Hahn U., Pavoni E. et al. // *Polyhedron.* 2014. V. 82. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.05.030>
21. Al-Ghezi B.S.M., Khasanov A.F., Starnovskaya E.S. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. P. 285. <https://doi.org/10.1134/S1070363223140372>
22. Tang Y., Tehan E.C., Tao Z. et al. // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. № 10. P. 2407. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.05.030>
23. Tokarev S., Rumyantseva M., Nasriddinov A. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. № 15. P. 8146. <https://doi.org/10.1039/C9CP07016H>
24. Li J., Lu C.H., Zhao B.B. et al. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2008. V. 4. № 1. P. 46. <https://doi.org/10.3762/bjoc.4.46>
25. Juris A., Balzani V., Barigelletti F. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 1988. V. 84. P. 85. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)80032-8](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)80032-8)
26. Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Andryukhina E.N. et al. // *New J. Chem.* 2003. V. 27. № 2. P. 280. <https://doi.org/10.1039/B205305E>
27. Reddy G.S., Hobgood R.T., Goldstein J.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. № 3. P. 336. <https://doi.org/10.1021/ja00862a004>
28. Tian G., Han Y.Z., Yang Q. // *Results Chem.* 2023. V. 5. P. 100899. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100899>
29. Han Y.Z., Tian G., Yang Q. // *Inorg. Chem. Commun.* 2023. V. 155. P. 111105. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111105>
30. Roque III J.A., Cole H.D. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. № 18. P. 8317. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c02475>
31. Cole H.D., Vali A. et al. // *Inorg. Chem.* 2024. V. 63. № 21. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c04382>
32. Bissell R.A., de Silva A.P., Gunaratne H.Q.N. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 1992. V. 21. P. 187. <https://doi.org/10.1039/CS9922100187>
33. De Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunlaugsson T. et al. // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. P. 1515. <https://doi.org/10.1021/cr960386p>
34. Zhao Q., Li F., Huang C. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 3007. <https://doi.org/10.1039/B915340C>

# CHANGES IN THE EXCITED STATE RELAXATION PATHWAY OF MONORUTHENIUM (II) BIPYRIDINE COMPLEXES WITH SUBSTITUTED IMIDAZO[4,5-f][1,10]PHENANTHROLINE LIGANDS UPON INTRODUCTION OF THE SECOND METAL CATION INTO COMPLEX COMPOSITION

A. Botezatu<sup>a</sup>, S. D. Tokarev<sup>a, \*</sup>, Yu. V. Fedorov<sup>a</sup>, O. A. Fedorova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow 119334 Russia

\*e-mail: tokarev@ineos.ac.ru

A new type of heterobimetallic ruthenium-containing complexes based on thiophene-, pyridine- and phenanthroline-containing ligand has been obtained and investigated. In the studied complexes, ruthenium(II) is bound to the 1,10-phenanthroline moiety and has a marked effect on the optical properties of the complex. The second metal cation is coordinated on the pyridine residue within the phenanthroline ligand. The coordination of the second cation results in a significant quenching of luminescence as a result of redistribution of electron density on the LUMO. It is also shown that the removal of the bridging thiophene fragment from the ligand composition significantly reduces the nucleophilicity of the pyridine nitrogen atom, and the latter loses the ability to coordinate doubly charged cations.

**Keywords:** Bimetallic complex, imidazo[4,5-f][1,10]phenanthrolines, ruthenium (II) complex, complex formation, phosphorescence

# СТРУКТУРА И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИЗОМЕРОВ ОКСО- И ОКСОГИДРОКСОАЛКОКСОПРОИЗВОДНЫХ РЕНИЯ И МОЛИБДЕНА $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O}_{6-n}(\text{OH})_n(\text{OMe})_{10}$ ( $x = 0-4$ , $n = 1, 2, 4$ )

© 2024 г. Е. Г. Ильин<sup>а</sup> \*, В. Г. Яржемский<sup>а</sup>, И. И. Банных<sup>а</sup>, А. С. Паршаков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: eg\_ilin@mail.ru

Поступила в редакцию 18.04.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 12.09.2024 г.

Методами квантовой химии проведены расчеты гетероядерных кластеров оксоалкоксо- ( $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ ) и оксогидроксоалкоксокомплексов ( $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O}_{6-n}(\text{OH})_n(\text{OMe})_{10}$ ,  $n = 1, 2, 4$ ) рения и молибдена. Остов кластеров представляет собой ромб из четырех атомов металла, связанных мостиковыми атомами кислорода по сторонам и малой диагонали. Алкоксогруппы занимают концевые положения. Рассчитано строение и относительная стабильность изомеров положения гетероатомов металлов по вершинам ромба. Определены теоретические разности полных энергий относительно наиболее стабильного изомера, длины связей металл–металл, индексы порядков связей и суммы этих индексов для каждого изомера. Установлено, что в ряде случаев наряду с мостиковыми связями  $\text{M}-\text{O}-\text{M}'$  образуются связи металл–металл.

**Ключевые слова:** квантово-химические расчеты, тетраядерные кластеры, геометрические изомеры, рений, молибден

DOI: 10.31857/S0044457X24120148, EDN: IVDIAM

## ВВЕДЕНИЕ

Алкоксо- и оксоалкоксопроизводные кластеры Re и других 4d- и 5d-металлов широко используются в ряде органических каталитических реакций, в частности в качестве прекурсоров в синтезе наноматериалов и катализаторов процессов нефтепереработки в производстве топлива [1–4]. Состав и свойства оксоалкоксокластеров рения и гетероядерных кластеров исследованы в ряде экспериментальных и теоретических работ [5–8]. Сложность процессов формирования наноматериалов затрудняет получение информации об их геометрическом строении физико-химическими методами, поскольку даже в условиях сверхвысокого вакуума нельзя исключить протекание процессов гидролиза. В этой связи квантово-химическое моделирование кластеров переходных металлов может обеспечить надежные и фундаментально значимые структурные данные, дополняющие современные экс-

периментальные исследования [9–12]. В частности, на основе квантово-химических расчетов установлена структура и относительная термодинамическая стабильность симметричных “cage” структур катионных кластеров нестехиометрических оксидов молибдена, идентифицированных в газовой фазе методом LDI-TOF масс-спектрометрии [13]. Комбинацией этих методов были изучены кластеры анионов высших оксидов молибдена [14]. Ранее этот подход мы использовали для изучения катализаторов линейной полимеризации ацетилена на основе галогенидов молибдена. В [15] было показано, что активными центрами катализатора являются 13-атомные металлоорганические кластеры низших хлоридов молибдена. Квантово-химические расчеты оксидов ниобия и тантала  $\text{M}_4\text{O}_n$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) показали стабильность тетраядерных  $T_d$ -структур [16]. Установлено, что из кластеров оксидов переходных металлов  $\text{M}_n\text{O}_n$  ( $\text{M} = \text{V}$ ,

Nb, Ta) наиболее стабильными являются  $M_2O_4^+$ ,  $M_3O_7^+$ ,  $M_4O_9^+$ ,  $M_5O_{12}^+$ ,  $M_6O_{14}^+$  и  $M_7O_{17}^+$  [17]. Изучение нейтральных кластеров оксидов ванадия, ниобия и тантала показало, что для семейств тантала и ниобия с четным числом атомов металлов кислорододефицитные кластеры имеют общую формулу  $((MO_2)_2M_2O_5)_y$  [18]. В состав соединений  $Cs_2PbTa_6Cl_{18}$  и  $CsPbTa_6Cl_{18}$  входят октаэдрические кластеры  $Ta_6Cl_{18}$  [19].

Выбор в качестве объекта исследования оксоизопротопилата рения  $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$  определяется тем, что его синтез и структура описаны ранее [6]. Молекулы  $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$  имеют структуру искаженного ромба и построены подобно структуре  $Ti_4(OMe)_{16}$  [20], в которой четыре октаэдра  $MO_6$  соединены между собой общими ребрами, атомы металла лежат в одной плоскости и связаны двумя  $\mu_3$ - и четырьмя  $\mu_2$ -алкоксомостиками. В структуре  $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$  в роли мостиковых лигандов выступают атомы кислорода, изопротопсогруппы являются концевыми, и для образования связей Re—Re доступно шесть электронов. Связи металл—металл образуются по трем сторонам ромба, их длины лежат в интервале 2.52–2.54 Å, а длина связи Re—Re по малой диагонали ромба составляет 2.52 Å [6]. Оксоэтоксокомплекс рения  $Re_4O_4(OEt)_{12}$ , в котором металл находится в степени окисления +5, имеет ту же структуру, а в роли мостиковых лигандов выступают четыре атома кислорода и две этоксогруппы. Для образования в этом кластере связей Re—Re доступно восемь электронов, и связи металл—металл образуются по всем четырем сторонам ромба [7]. В нем имеются две короткие (2.54 Å) симметрично-эквивалентные связи Re—Re, длина которых сравнима с длиной связи повышенной кратности Re=Re в димерном комплексе  $Re_2(OMe)_{10}$ , составляющей 2.532 Å [8]. Две другие симметрично-эквивалентные связи Re—Re более длинные (2.65 Å). Малая диагональ ромба в  $Re_4O_4(OEt)_{12}$  также составляет 2.65 Å, и кластер представляет собой искаженный ромб [7].

Цель настоящей работы — проведение квантово-химических расчетов с целью определения возможности замещения в кластере  $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$  атомов Re на атомы Mo с сохранением кластерной структуры, а также возможности образования в качестве продуктов гидролиза оксогидроксоалкоксoproизводных.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Расчеты проводили по программе GAMESS [21, 22] в базисном наборе lan12dz [23, 24] с использованием функционала b3lyp [25, 26].

С целью проверки зависимости результатов от метода расчета для наиболее симметричной структуры  $Re_4O_2(OH)_4(OMe)_{10}$  были проведены также расчеты с использованием базисного набора SDD [27] и функционала PBE [28] (табл. 1). Оба базиса учитывают релятивистские эффекты и используют псевдопотенциалы, но отличаются количеством базисных функций. Для Re базис SDD содержит 36 орбиталей, а базис lan12dz — 22 орбитали.

С целью проверки зависимости результатов от мультиплетности были проведены расчеты указанной структуры для мультиплетностей 1, 3 и 5 (табл. 1).

В качестве исходного был выбран изопротопилат рения  $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$ , поскольку его структура известна. Для упрощения расчетов концевые группы  $OPr^i$  в комплексах  $Re_{4-x}Mo_xO_6(OPr^i)_{10}$  ( $x = 0-4$ ) заменены группой OMe, что мало влияет на геометрию металлического остова. Поскольку изомеры рассчитанных кластеров  $Re_{4-x}Mo_xO_6(OMe)_{10}$  различаются позициями атомов металлов, они указаны верхними индексами.

Для оценки химической связи металл—металл по программе Multiwfn [26] рассчитывали индексы порядка химической связи между атомами металлов A и B по Майеру [27]:

$$B_{AB} = \sum_{\lambda \in A} \sum_{\omega \in B} (PS)_{\omega, \lambda} (PS)_{\lambda, \omega}, \quad (1)$$

где S — матрица перекрывания ( $S_{\lambda\omega} = \langle \varphi_\lambda | \varphi_\omega \rangle$ ), а матрица P — результат суммирования произведений коэффициентов МО ЛКАО (молекулярных орбиталей  $i$  в виде линейной комбинации атомных орбиталей  $\lambda$ )  $c_{i\lambda}$  по всем занятым МО:

$$P_{\lambda\omega} = \sum_i 2c_{i\lambda}c_{i\omega}. \quad (2)$$

Рассчитанные стабильные структуры комплексов представлены на рис. 1–5. В табл. 2 приведены теоретические разности полных энергий относительно наиболее стабильного изомера, который в таблице и на рисунках указан первым. Приведены также длины связей металл—металл, индексы порядков связей и суммы этих индексов для каждого изомера.

**Таблица 1.** Длины связей (Å, первая строка) и индексы порядков связей по Майеру  $B^{ij}$  (вторая строка) в комплексе  $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$ , рассчитанные разными методами для различных значений полного спина

Метод	$2S + 1$	$\text{M}^1\text{—M}^2$	$\text{M}^2\text{—M}^3$	$\text{M}^3\text{—M}^4$	$\text{M}^1\text{—M}^4$	$\text{M}^1\text{—M}^3$	$\text{M}^2\text{—M}^4$	$\Sigma B^{ij}$
PBE/lanl2dz	1	2.678	2.668	2.685	2.671	4.610	2.718	3.425
		0.705	0.725	0.686	0.737	0.051	0.521	
b3lyp/lanl2dz	1	2.711	2.709	2.718	2.703	4.719	2.666	3.441
		0.679	0.684	0.660	0.706	0.048	0.664	
PBE/SDD	1	2.693	2.685	2.703	2.683	4.644	2.723	2.794
		0.633	0.558	0.550	0.559	−0.011	0.505	
b3lyp/SDD	1	2.723	2.723	2.730	2.720	4.747	2.673	2.853
		0.568	0.539	0.514	0.553	0.022	0.657	
b3lyp/lanl2dz	3	3.329	2.662	2.674	3.325	5.276	2.813	1.071
		0.011	0.390	0.398	0.022	0.002	0.250	
b3lyp/lanl2dz	5	3.345	3.320	3.332	3.315	5.748	3.356	0.089
		0.012	0.015	0.027	0.017	0.001	0.017	

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретическая структура кластера  $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ , в которой четыре атома Re образуют искаженный ромб, показана на рис. 1а. Позиция левого атома металла на длинной диагонали ромба обозначена цифрой 1, и далее нумерация атомов металла увеличивается по часовой стрелке.

Согласно расчету, в кластере  $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$  (I) (рис. 1а) связи металл–металл существуют по трем сторонам искаженного ромба:  $\text{Re}^1\text{—Re}^2$ ,  $\text{Re}^2\text{—Re}^3$  и  $\text{Re}^1\text{—Re}^4$  с близкими межатомными расстояниями 2.711, 2.849 и 2.767 Å (табл. 1) и индексами порядка связи 0.632, 0.540 и 0.577 соответственно. Сравнение полученных данных с экспериментальными межатомными расстояниями в кластере  $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$  показало адекватность применяемого метода расчета. В  $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$  связи металл–металл также образуются на трех, причем тех же самых ( $\text{Re}^1\text{—Re}^2$ ,  $\text{Re}^2\text{—Re}^3$  и  $\text{Re}^1\text{—Re}^4$ ), сторонах искаженного ромба, однако их длины несколько больше. Различия в абсолютных величинах длин связей можно отнести к отличиям природы органического радикала алкоксигрупп в теоретической структуре I и в структуре кластера  $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$  [6].

Катионы металла по стороне ромба  $\text{Re}^3\text{—Re}^4$  и по малой диагонали  $\text{Re}^2\text{—Re}^4$  связаны в основном кислородными мостиками, и индексы порядка связи металл–металл составляют лишь 0.055 и 0.100 соответственно. Связь металл–металл по длинной диагонали практически отсутствует, и индекс порядка связи составляет всего 0.020 (табл. 1).

Поскольку в ходе синтеза нельзя исключить процессы гидролиза, были выполнены расчеты строения и энергии образования оксогидроксиалкоксокластеров (1б, 1в). Замена в кластере I двух мостиковых атомов кислорода, связывающих атомы рения по малой диагонали ромба, группами  $\text{OH}^-$ -кластер  $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$  (рис. 1б) привела к укорочению имеющихся связей металл–металл и образованию связи металл–металл по малой диагонали ромба  $\text{Re}^2\text{—Re}^4$  (табл. 2). При этом сумма индексов порядка связи металл–металл выросла от 1.924 в кластере I до 2.543 в кластере  $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$ .

Замена в кластере I мостиковых атомов кислорода, связывающих атомы рения по четырем сторонам ромба,  $\text{OH}^-$ -группами привела к образованию в кластере  $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$  (рис. 1в) связей металл–металл по всем четырем сторонам и по малой диагонали ромба, а сумма индексов порядков связей составила 3.441 (табл. 2). При



**Таблица 2.** Энергии ( $\Delta E$ ), длины ( $\text{\AA}$ ) и индексы порядков связей  $M-M'$  в оксоалкоксо- ( $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ ) и оксогидроксоалкоксокомплексах ( $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O}_{6-n}(\text{OH})_n(\text{OMe})_{10}$ ,  $n = 1, 2, 4$ ). Для структур оксогидроксоалкоксопроизводных в третьей колонке приведена энергия в расчете на один атом

Кластер	Рис.	$\Delta E$ , эВ	$M^1-M^2$	$M^2-M^3$	$M^3-M^4$	$M^1-M^4$	$M^1-M^3$	$M^2-M^4$	$\Sigma B^{ij}$
$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr})_{10}^*$			2.550	2.540		2.550		2.520	
$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	1a		2.711	2.849	3.291	2.767	4.866	3.133	
			0.632	0.540	0.055	0.577	0.020	0.100	1.924
$\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$	1б		2.692	2.818	3.333	2.713	4.996	2.861	
			0.656	0.562	0.028	0.647	0.033	0.551	2.453
$\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$	1в		2.711	2.709	2.718	2.703	4.719	2.666	
			0.679	0.684	0.660	0.706	0.048	0.664	3.441
$\text{Re}_3^{1,3,4}\text{Mo}^2\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	2a	0.00**	3.297	3.203	3.250	3.279	5.571	3.353	
			0.056	0.106	0.106	0.037	0.011	0.095	0.411
$\text{Re}_3^{1,2,4}\text{Mo}^3\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	2б	+0.09**	3.272	3.280	3.243	3.274	5.648	3.285	
			0.016	0.032	0.016	0.033	0.006	0.034	0.137
$\text{Re}_3^{1,3,4}\text{Mo}^2\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$	2в		3.335	3.753	3.634	3.269	6.252	2.858	
			0.136	0.015	0.149	0.127	0.018	0.613	1.058
$\text{Re}_3^{1,2,4}\text{Mo}^3\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$	2г		2.668	3.321	3.292	2.694	5.279	2.798	
			0.641	0.047	0.039	0.671	0.028	0.551	1.977
$\text{Re}_2^{1,3}\text{Mo}_2^{2,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	3a	0.00**	3.887	2.838	3.283	3.657	5.906	3.219	
			0.007	0.600	0.050	0.192	0.009	0.077	0.935
$\text{Re}_2^{2,4}\text{Mo}_2^{1,3}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	3б	0.34**	3.271	3.307	3.294	3.271	6.015	2.638	
			0.109	0.085	0.051	0.089	0.031	0.894	1.259
$\text{Re}_2^{2,3}\text{Mo}_2^{1,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	3в	0.43**	3.258	2.512	3.223	3.364	5.150	3.336	
			0.029	1.008	0.065	0.048	0.022	0.088	1.261
$\text{Re}_2^{1,3}\text{Mo}_2^{2,4}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$	3г		3.402	3.462	3.403	3.461	6.153	3.044	
			0.041	0.077	0.041	0.078	0.011	0.717	0.964
$\text{Re}_2^{2,4}\text{Mo}_2^{1,3}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$	3д		2.824	2.801	3.354	3.350	5.278	3.037	
			0.584	0.630	0.020	0.020	0.033	0.388	1.675
$\text{Re}^2\text{Mo}_3^{1,3,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	4a	0.00**	3.270	3.263	3.301	3.287	5.672	3.297	
			0.064	0.034	0.031	0.034	0.006	0.029	0.459
$\text{Re}^3\text{Mo}_3^{1,2,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	4б	0.38**	3.272	2.729	3.223	3.360	5.308	3.334	
			0.028	0.324	0.080	0.019	0.008	0.037	0.496
$\text{Re}^2\text{Mo}_3^{1,3,4}\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$	4в		3.251	2.832	3.379	3.302	5.619	2.978	
			0.049	0.600	0.035	0.057	0.023	0.633	1.397
$\text{Mo}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	5a		3.288	2.811	3.262	3.377	5.406	3.307	
			0.058	0.631	0.059	0.036	0.017	0.083	0.881
$\text{Mo}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$	5б		3.381	3.615	3.668	3.411	6.122	2.894	
			0.105	0.206	0.105	0.069	0.101	0.802	1.388
$\text{Mo}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$	5в		2.863	2.826	3.205	2.786	4.978	3.205	
			0.639	0.644	0.093	0.681	0.011	0.093	2.161

\*Рентгеноструктурные данные.

\*\*Полная энергия относительно наиболее стабильного изомера.

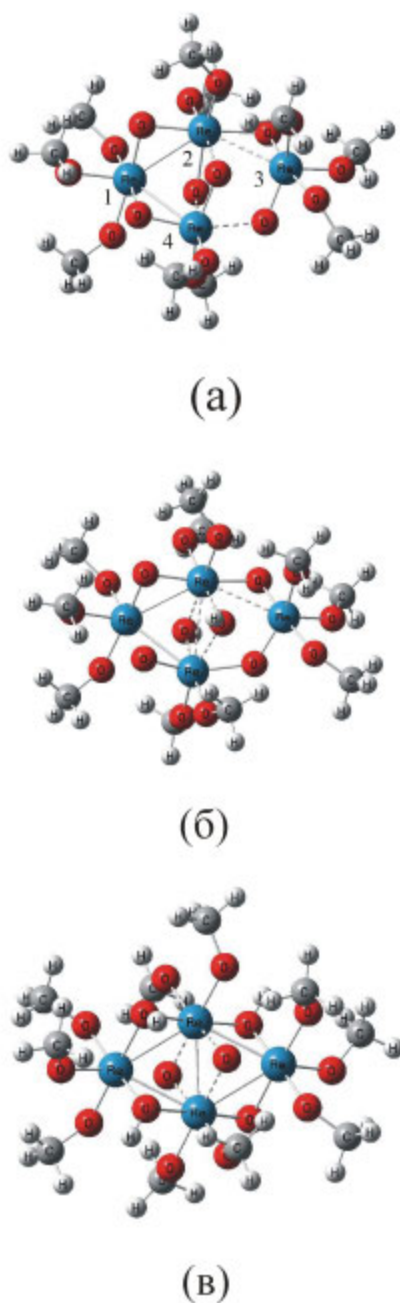


Рис. 1. Структуры кластеров: а –  $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ , б –  $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$ , в –  $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$ .

этом атомы рения образовали правильный ромб. В этом кластере имеется восемь электронов для образования связей металл–металл.

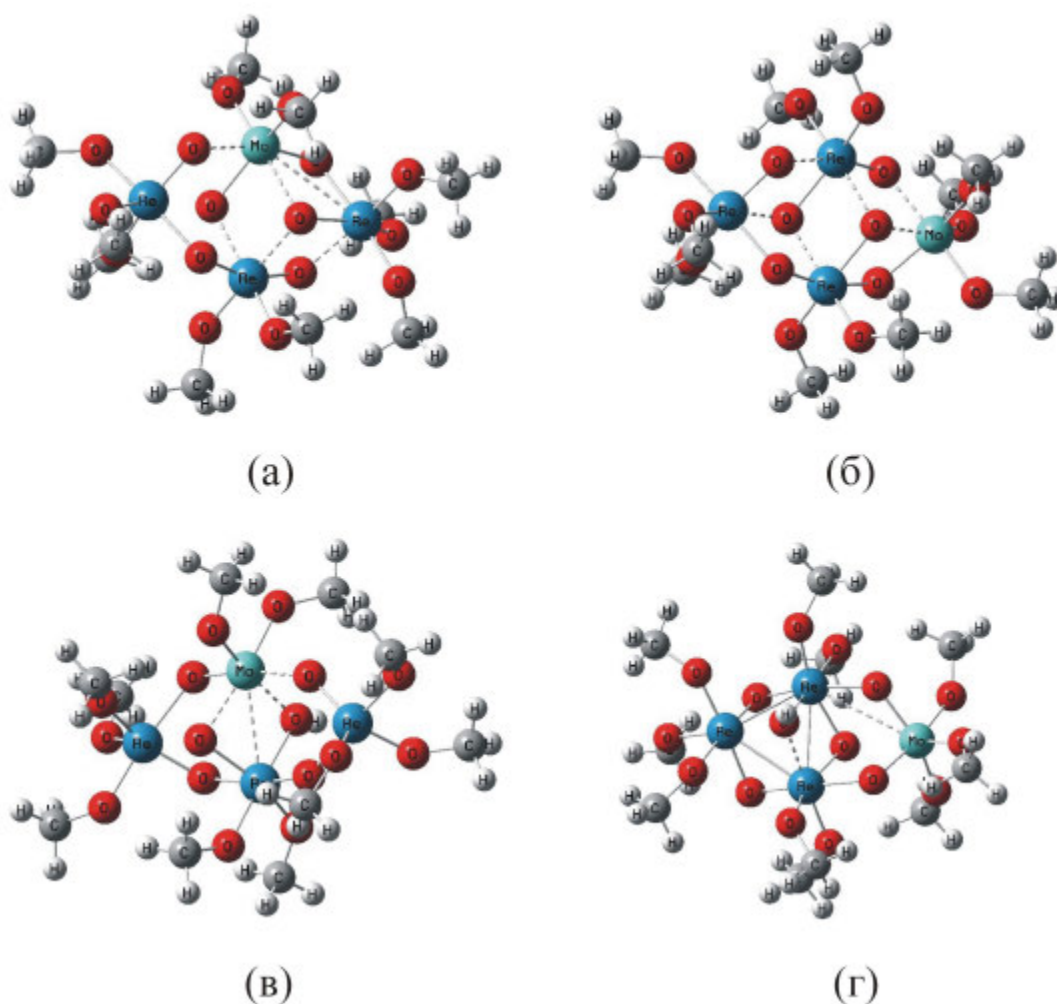
Сравнение результатов расчетов структуры  $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$  с использованием различных сочетаний базисного набора и функционала (табл.1) показало, что полученные длины и порядки связей мало различаются, поэтому для дальнейших расчетов был выбран метод  $\text{lanl2dz/b3lyp}$ , как требующий меньшего расчетного времени.

Как видно из табл. 1, при мультиплетности 3 два расстояния  $\text{Re–Re}$  значительно увеличиваются, и сумма индексов порядков связи металл–металл уменьшается более чем в 2 раза, а при мультиплетности 5 связи металл–металл в теоретическом кластере отсутствуют. Это противоречит экспериментальным данным [1, 5, 6], поэтому все дальнейшие расчеты проводили при минимальной мультиплетности, равной 1 или 2 для четного и нечетного полного числа электронов соответственно.

Замена атома рения в кластере I атомом молибдена возможна в двух неэквивалентных позициях, на короткой ( $\text{Re}_3^{1,3,4}\text{Mo}^2\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ , рис. 2а) или длинной ( $\text{Re}_3^{1,2,4}\text{Mo}^3\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ , рис. 2б) диагоналях. Согласно результатам расчета, в обоих изомерах расстояния между атомами металлов по всем сторонам и диагоналям ромба превышают 3 Å, величины индексов порядка связи составляют 0.1 и ниже (табл. 2), следовательно, связи металл–металл в этих кластерах отсутствуют. Сохранение циклического строения кластеров обеспечивается мостиковыми атомами кислорода.

Замена одного из двух мостиковых атомов кислорода на малой диагонали в изомере  $\text{Re}_3^{1,3,4}\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$   $\text{OH}^-$ -группой приводит к образованию в кластере  $\text{Re}_3^{1,3,4}\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$  (рис. 2в) связи металл–металл по малой диагонали  $\text{Mo}^2\text{–Re}^4$ . В изомере  $\text{Re}_3^{1,2,4}\text{Mo}_3\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$  (рис. 2г) аналогичная замена приводит к образованию трех связей металл–металл, причем только между атомами рения:  $\text{Re}^1\text{–Re}^2$ ,  $\text{Re}^1\text{–Re}^4$  и  $\text{Re}^2\text{–Re}^4$ . Суммарные индексы порядка связей металл–металл в изомерах на рис. 2в, 2г составляют 1.058 и 1.977 соответственно.

Для кластера  $\text{Re}_2\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$  возможно образование трех изомеров, в которых одноименные атомы металла расположены в позициях по короткой ( $\text{Re}_2^{1,3}\text{Mo}_2^{2,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ , рис. 3а) или длинной ( $\text{Re}_2^{2,4}\text{Mo}_2^{1,3}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ , рис. 3б) диагонали или по стороне  $\text{Re}_2^{2,3}\text{Mo}_2^{1,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$  (рис. 3в) искаженного ромба. Самым стабильным оказался изомер 3 (табл. 1), в котором атомы рения расположены по длинной диагонали  $\text{Re}^1\text{–Re}^3$  и координированы тремя алкоксигруппами, а атомы молибдена – по короткой диагонали  $\text{Mo}^2\text{–Mo}^4$  и связаны с двумя группами OR. Сумма индексов порядка связи ме-



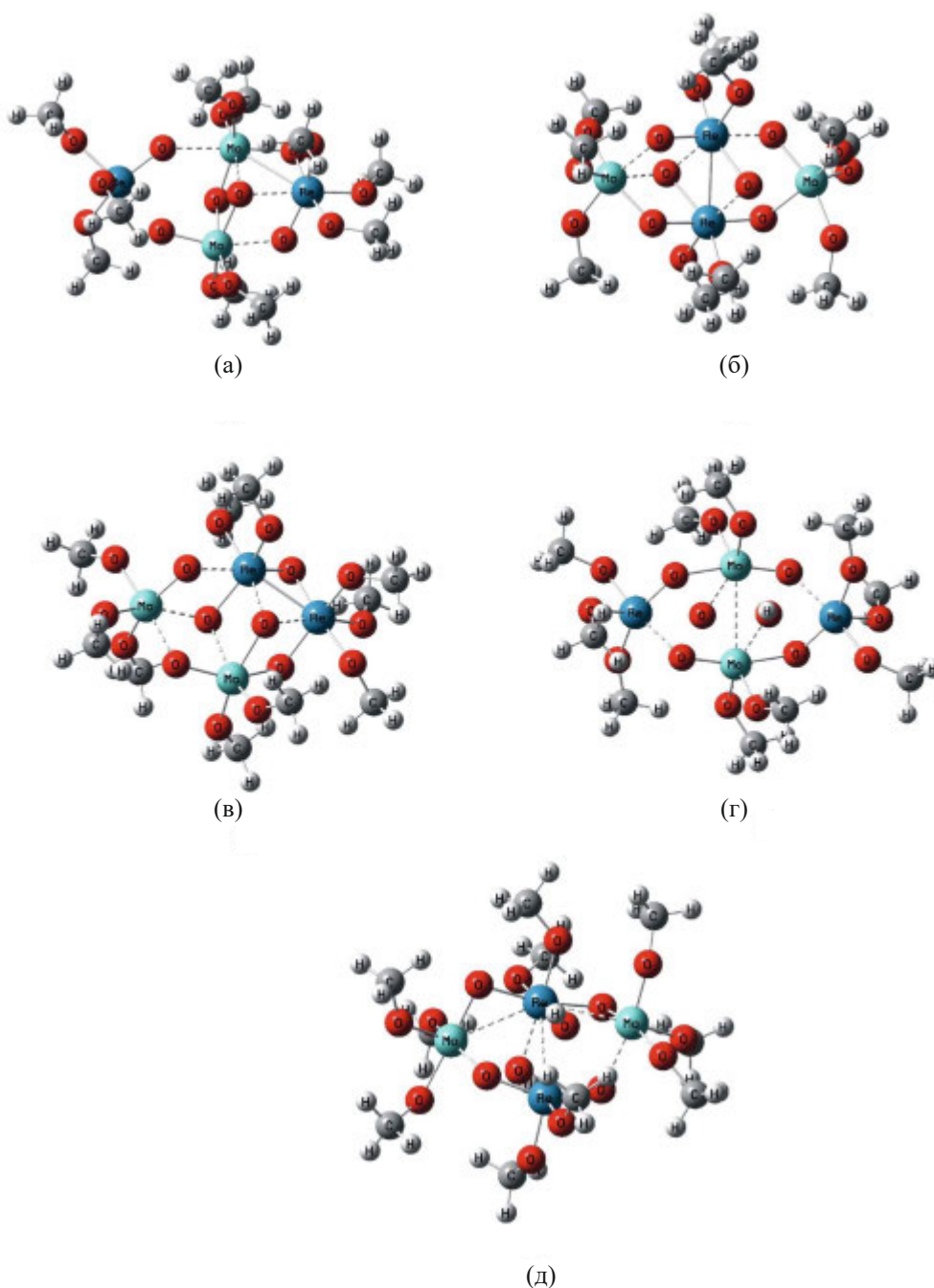
**Рис. 2.** Структуры кластеров: а —  $\text{Re}_3^{1,3,4}\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ , б —  $\text{Re}_3^{1,2,4}\text{Mo}_3\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ , в —  $\text{Re}_3^{1,3,4}\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$ , г —  $\text{Re}_3^{1,2,4}\text{Mo}_3\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$ .

талл–металл в изомере 3 немного меньше 1 (табл. 2). Следующим по относительной устойчивости оказался изомер 3б, в котором одноименные атомы металла также занимают *транс*-позиции, но атомы рения по короткой диагонали  $\text{Re}^2\text{—Re}^4$  связаны с двумя алкоксигруппами, а атомы молибдена по длинной диагонали  $\text{Mo}^1\text{—Mo}^3$  координированы и связаны с тремя группами OR. Полная энергия изомера 3б на 0.30 эВ выше, чем изомера 3а (табл. 1). Энергетически наименее выгодным оказался изомер 3в, в котором одноименные атомы металла находятся на стороне ромба в различном координационном окружении, и один связан с двумя, а другой — с тремя алкоксигруппами.

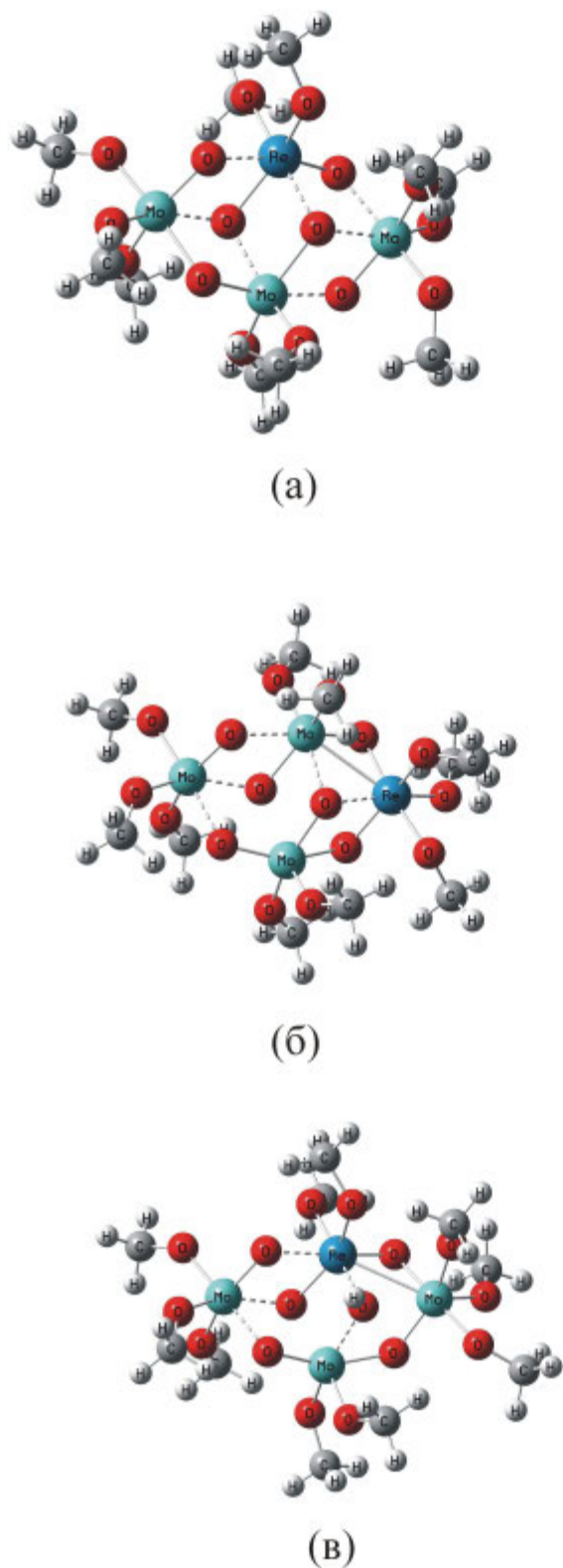
Согласно расчету, в каждом из этих изомеров образуется одна связь металл–металл. В изомерах 3а и 3в — по стороне ромба  $\text{Mo}^2\text{—Re}^3$  и  $\text{Re}^2\text{—Re}^3$  соответственно, а в изомере 3б —

по короткой диагонали  $\text{Re}^2\text{—Re}^4$ . Замена в наиболее стабильных изомерах 3а и 3б мостиковых атома кислорода, связывающих атомы металла по малой диагонали,  $\text{OH}^-$ -группами (кластеры  $\text{Re}_2^{1,3}\text{Mo}_2^{2,4}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$  (рис. 3г) и  $\text{Re}_2^{2,4}\text{Mo}_2^{1,3}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$  (рис. 3д) соответственно) привела к небольшому увеличению суммы индексов порядков связей металл–металл. В изомере 3г связи металл–металл отсутствуют и циклическое строение сохраняется за счет кислородных мостиков (табл. 1). В кластере 3д связи металл–металл образуются по соседним сторонам ромба  $\text{Mo}^1\text{—Re}^2$  и  $\text{Re}^2\text{—Mo}^3$ .

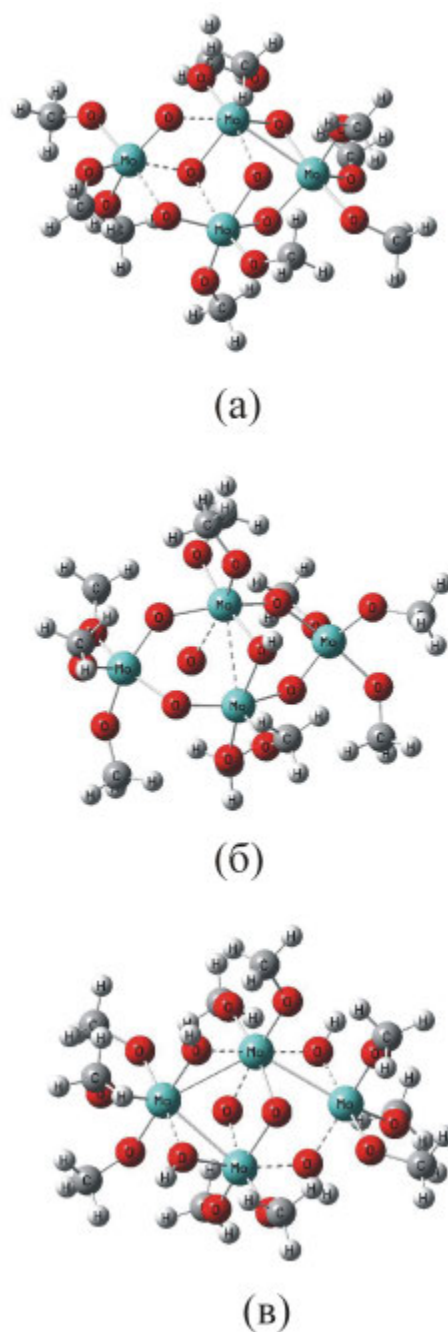
Из двух возможных изомеров комплекса  $\text{ReMo}_3\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ , содержащего три атома молибдена, наиболее стабильным оказался  $\text{Re}^2\text{Mo}_3^{1,3,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$  (рис. 4а), в котором атом рения расположен на короткой диагонали ром-





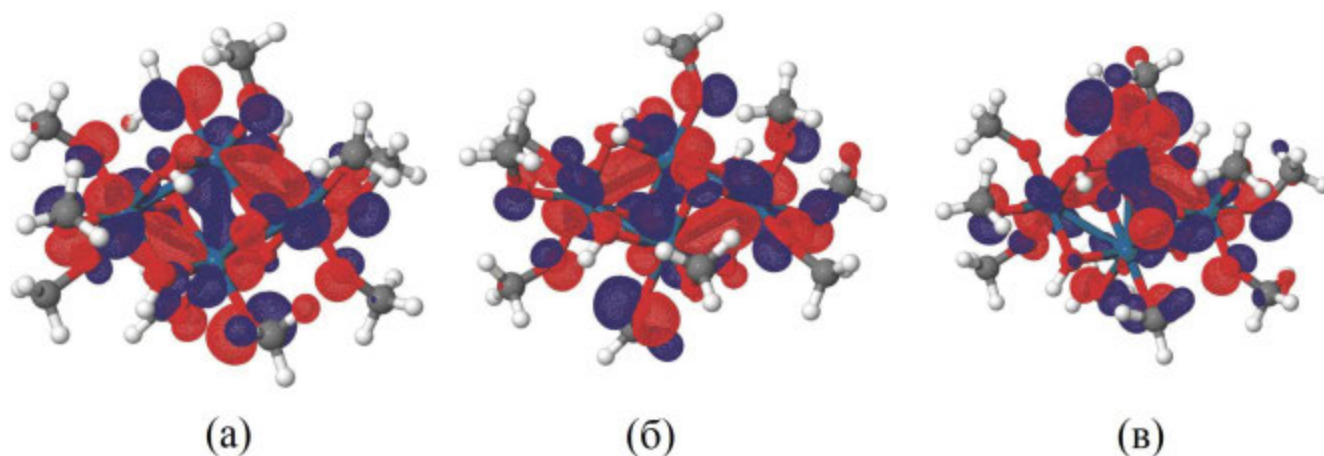


**Рис. 4.** Структуры кластеров: а —  $\text{Re}_2\text{Mo}_3^{1,3,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ , б —  $\text{Re}_3\text{Mo}_3^{1,2,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ , в —  $\text{Re}_2\text{Mo}_3^{1,3,4}\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$ .



**Рис. 5.** Структуры кластеров: а —  $\text{Mo}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ , б —  $\text{Mo}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$ , в —  $\text{Mo}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$ .

на связь металл–металл по стороне  $\text{Mo}^2\text{—Mo}^3$  (табл. 1). Замена в кластере 5а двух мостиковых атомов кислорода на малой диагонали  $\text{Mo}^2\text{—Mo}^4$   $\text{OH}^-$ -группами привела к образованию в кластере  $\text{Mo}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$  (рис. 5б) связи металл–металл по малой диагонали и увеличению длины связей  $\text{Mo}^2\text{—Mo}^3$  и  $\text{Mo}^2\text{—Mo}^4$ , при этом сумма индексов порядков связей увеличилась на 0.5 (табл. 1). Замена в кластере 5а четырех мостиковых атомов кислорода по сторонам ром-



**Рис. 6.** Молекулярные орбитали  $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$  со связью металл–металл: а – НОМО, б – НОМО-1, в – НОМО-2.

ба  $\text{OH}^-$ -группами привела к образованию в кластере  $\text{Mo}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$  (рис. 5в) связей металл–металл по трем сторонам ромба:  $\text{Mo}^1\text{—Mo}^2$ ,  $\text{Mo}^2\text{—Mo}^3$  и  $\text{Mo}^1\text{—Mo}^4$ , и суммарный порядок связи возрос.

В кластере  $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$  (1в), имеющем форму правильного ромба, для образования связей металл–металл имеется восемь электронов. На рис. 6а–6в приведены электронные плотности орбиталей НОМО, НОМО-1, НОМО-2 комплекса  $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$  соответственно.

На рис. 6 показаны молекулярные орбитали, образующие связи металл–металл в кластере  $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$ . На рис. 6а и 6б видны связи  $\text{Re}_2\text{—Re}_4$  по малой диагонали ромба, на рис. 6в – связи  $\text{Re}_2\text{—Re}^3$  и  $\text{Re}^1\text{—Re}_4$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, квантово-химические расчеты строения и относительной стабильности кластеров оксоалкоксо и оксогидроксоалкоксокомплексов  $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O}_{6-n}(\text{OH})_n(\text{OMe})_{10}$  ( $x = 0\text{--}4$ ,  $n = 1, 2, 4$ ) рения и молибдена, включая геометрические изомеры гетероядерных соединений, показали теоретическую возможность замещения атомов рения в тетраядерных кластерах атомами молибдена. При замещении Re на Mo структура искаженного ромба в кластерах сохраняется несмотря на то, что при каждой такой замене полное число электронов уменьшается на единицу. Замена мостикового атома кислорода на группу  $\text{OH}^-$ , напротив, эквивалентна добавлению к кластеру электрона и приводит либо к образо-

ванию связи металл–металл, либо к изменению длин межатомных расстояний в структуре искаженного ромба.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН и ЦКП ИОНХ РАН.

### 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. Lunk H.-J., Drobot D.V., Hartl H. // ChemTexts. 2021. V. 7. № 6. <https://doi.org/10.1007/s40828-020-00123-w>
2. Kessler V.G. // Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications. 2013. P. 455. ISBN 10:008097774X
3. Наумов А.В. // Изв. ВУЗов. Цветные металлы. 2007. № 6. С. 36.
4. Ермаков А.И., Белоусов В.В., Дробот Д.В. и др. // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 10. С. 732.
5. Shcheglov P.A., Drobot D.V., Seisenbaeva G.A. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2001. V. 4. № 5. P. 227. [https://doi.org/10.1016/s1387-7003\(01\)00154-x](https://doi.org/10.1016/s1387-7003(01)00154-x)
6. Дробот Д.В., Щеглов П.А., Сейсенбаева Г.А. и др. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2002. № 6. С. 32.



7. *Nikonova O.A., Jansson K., Kessler V.G. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 4. P. 1295.  
<https://doi.org/10.1021/ic701781k>
8. *Bryan J.C., Wheeler D.R., Clark D.L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 8. P. 3184.  
<https://doi.org/10.1021/Ja00008A064>
9. *Куликова Е.С., Дробот Д.В., Яржемский В.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 11. С. 1425.  
<https://doi.org/10.1134/S0044457X18110119>
10. *Бандура А.В., Лукьянов С.И., Домнин А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 11. С. 1588.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23601086>
11. *Чаркин О.П.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 499.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23700186>
12. *Zhabanov Yu.A., Giricheva N.I., Islyaikin M.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 3. P. 350.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622030172>
13. *Ильин Е.Г., Бейрахов А.Г., Яржемский В.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 462.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X18040116>
14. *Норов Ю.В., Паршаков А.С., Яржемский В.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 12. С. 2033.
15. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Буряк А.К. и др.* // Докл. Акад. наук. 2009. Т. 427. № 5. С. 641.
16. *Lin S.-J., Gong W.-C., Wang L.-F. et al.* // Theor. Chem. Acc. 2014. V. 133. P. 1435.  
<https://doi.org/10.1007/s00214-013-1435-8>
17. *Molek K.S., Jaeger T.D., Duncan M.A.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. № 14. P. 144313.  
<https://doi.org/10.1063/1.2050650>
18. *Dong F., Heinbuch S., He S.G. et al.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 16. P. 164318.  
<https://doi.org/10.1063/1.2358980>
19. *Cordier S., Loisel C., Perrin C. et al.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 147. № 1. P. 350.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8337>
20. *Wright D.A., Williams D.A.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1968. V. 24. № 8. P. 1107.  
<https://doi.org/10.1107/S0567740868003766>
21. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
22. *Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 15. P. 154102.  
<https://doi.org/10.1063/5.0005188>
23. *Dunning Jr. T.H., Hay P.J.* // In Modern Theoretical Chemistry, Ed. Schaefer H.F. III (Plenum, New York). 1977. V. 3. P. 1.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0887-5>
24. *Hay P.J., Wadt W.R.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 1. P. 299.  
<https://doi.org/10.1063/1.448975>
25. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.  
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
26. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
27. *Andrae D., Haeussermann U., Dolg M.H. et al.* // Theor. Chem. Acc. 1990. V. 77. № 2. P. 123.  
<https://doi.org/10.1007/BF01114537>
28. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
29. *Lu T., Chen F.* // Comput. Chem. 2012. V. 33. № 5. P. 580.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
30. *Mayer I.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 97. № 3. P. 270.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(83\)80005-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)80005-0)

**STRUCTURE AND RELATIVE STABILITY OF ISOMERS OF OXO-  
AND OXOHYDROXOALKOXO DERIVATIVES OF RHENIUM AND  
MOLYBDENUM  $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O})_6-n(\text{OH})_n(\text{OMe})_{10}$  ( $x = 0-4$ ,  $n = 1, 2, 4$ )**

**E. G. Il'in<sup>a</sup>, \*, V. G. Yarzhemsky<sup>a</sup>, I. I. Bannykh<sup>a</sup>, A. S. Parshakov<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry  
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: eg\_ilin@mail.ru*

Quantum chemistry methods were used to calculate heteronuclear clusters of oxoalkoxo- $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O})_6(\text{OMe})_{10}$  and oxohydroxoalkoxo- $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O})_6-n(\text{OH})_n(\text{OMe})_{10}$  ( $n = 1, 2, 4$ ) rhenium and molybdenum complexes. The core of the clusters is a rhombus of four metal atoms connected by bridging oxygen atoms along the sides and a small diagonal. Alkoxo groups occupy terminal positions. The structure and relative stability of the isomers of the positions of metal heteroatoms along the vertices of the rhombus are calculated. The theoretical differences in total energies relative to the most stable isomer, the length of metal-metal bonds, bond order indices and the sum of these indices for each isomer are determined. It has been established that in some cases, along with M-O-M' bridging bonds, metal-metal bonds are formed.

**Keywords:** quantum chemical calculations, tetranuclear clusters, geometric isomers, rhenium, molybdenum

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЛАСТЕРОВ $\text{Fe}_2\text{O}_7$ И $\text{Fe}_2\text{O}_9$ С МОЛЕКУЛАМИ $\text{H}_2$ И $\text{O}_2$

© 2024 г. К. В. Боженко<sup>a,\*</sup>, А. Н. Утенышев<sup>a</sup>, Л. Г. Гуцев<sup>a</sup>,  
С. М. Алдошин<sup>a</sup>, Г. Л. Гуцев<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

<sup>b</sup>Department of Physics, Florida A&M University, Tallahassee, Florida, 32307 United States

\*e-mail: bogenko@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

После доработки 26.08.2024 г.

Принята к публикации 27.08.2024 г.

Выполнены квантово-химические расчеты геометрических и электронных структур кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_9$ , а также реакций взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  с молекулами  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_9$  с молекулой  $\text{H}_2$  в газовой фазе. Расчеты выполнены методом теории функционала плотности в приближении обобщенного градиента с использованием базиса triple-zeta. Найдены отличия тепловых эффектов данных реакций при взаимодействии кластеров с молекулами  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . Обнаружено, что в случае реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  с молекулой  $\text{H}_2$  суммарные спины начальных реагентов и конечных продуктов не совпадают, т.е. в течение реакции происходит спиновая релаксация.

**Ключевые слова:** кластеры оксидов железа, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044457X24120153, EDN: IVDBXW

### ВВЕДЕНИЕ

До недавних пор субнаноразмерные металлические катализаторы изучали исключительно теоретическими методами и редко рассматривали с прикладной точки зрения. В настоящее время положение дел изменилось, и они стали использоваться в виде каталитических коктейлей [1]. Их особенностью является наличие динамического равновесия между атомами, небольшими кластерами и наночастицами [2]. Применение отдельных атомов и молекул в качестве катализаторов оказалось особенно эффективным там, где их каталитические свойства сравнимы с каталитическими свойствами платины [3]. Зачастую такие катализаторы являются результатом диспергирования субнаноразмерных кластеров металла и отдельных атомов на поверхностях различных подложек, которые служат носителями катализатора. Носитель может как оказывать существенное влияние на каталитические свойства, так и сам обладать каталитическими свойствами. Удачным примером такого сочета-

ния является каталитическая реакция сдвига вода–газ на катализаторе  $\text{Pt}_1\text{—Pt}_n/\alpha\text{-MoS}_2$ , которая заметно усиливается подложкой [4]. Широко известны и изучены одноатомные катализаторы, содержащие атомы железа [5]. Перспективными катализаторами служат также небольшие нанокластеры железа [6], причем оксид железа может играть роль носителя [7]. Следует отметить, что оксиды железа в виде суперпарамагнитных наночастиц используют для контролируемой доставки лекарств в современной области медицины — тераностике [8]. В настоящее время структура, магнитные свойства и взаимодействие суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа с окружающей средой мало изучены, что обусловлено сложностью моделирования их магнитных свойств в широком диапазоне спиновых состояний. При этом особый интерес представляют наночастицы оксидов переходных металлов, которые не имеют магнитного момента в основном состоянии, но приобретают его при взаимодействии с определенными молекулами или ме-

няют магнитный момент при взаимодействии с ними. Такие наночастицы могут служить сенсорами для обнаружения этих молекул. Поэтому не случайно оксиды переходных металлов широко исследуются экспериментально и теоретически [9]. Небольшие кластеры оксидов железа стехиометрических [10] и нестехиометрических составов [11] исследованы теоретическими методами. В работе [12] рассмотрена хемосорбция  $O_2$  на малых нейтральных и анионных кластерах железа, а в статье [13] исследована реакционная способность  $Fe_2O_{4-6}^+$  по отношению к  $N_2$ . В работах [14, 15] показано, что монооксид углерода может быть легко окислен наночастицами  $Fe_2O_3$  в отсутствие  $O_2$ . А расчеты реакции нейтрального  $Fe_2O_3$  с CO привели к пониманию механизма реакции окисления CO до  $CO_2$  [16]. В наших предыдущих работах [17, 18] исследована геометрическая и электронная структура соединений, образующихся при взаимодействии кластеров  $Fe_2O$ ,  $Fe_2O_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_2O_4$ ,  $Fe_2O_5$  и  $Fe_2O_6$  с двухатомными молекулами  $H_2$  и  $O_2$  в газовой фазе. Сделан вывод, что наночастицы на основе кластеров  $Fe_2O_4$  могут применяться в качестве сенсоров для обнаружения молекул  $H_2$  и  $O_2$ . Аналогично можно ожидать, что наночастицы оксидов железа с магнитными свойствами, похожими на свойства кластеров  $Fe_2O_3$  и  $Fe_2O_5$ , могут быть использованы при создании сенсоров для обнаружения молекул  $O_2$ .

В настоящей работе исследована геометрическая и электронная структура кластеров железа с большим содержанием кислорода ( $Fe_2O_7$  и  $Fe_2O_9$ ) в различных спиновых состояниях. Изучены реакции взаимодействия  $Fe_2O_7$  с молекулами  $H_2$  и  $O_2$  и  $Fe_2O_9$  с молекулой  $H_2$  в газовой фазе. Найдены энергии связи молекул  $H_2$  и  $O_2$  с кластером  $Fe_2O_7$ . Эти расчеты показали, что взаимодействие  $Fe_2O_7$  с молекулой  $H_2$  приводит к продукту со спиновой мультиплетностью основного состояния, отличной от спиновой мультиплетности исходного кластера.

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Расчеты выполнены методом теории функционала плотности с обобщенным градиентным приближением (DFT-GGA), реализованным в программе GAUSSIAN-09 [19] с использованием базисного набора 6-311+G\* [20]. Среди различных обменно-корреляционных функциона-

лов, имеющихся в GAUSSIAN-09, нами выбран функционал BPW91<sup>1</sup>, состоящий из обменной части по Беку [21] и корреляции по Пердью–Вангу [22]. Выбор этого функционала и базисного набора основан на предыдущей оценке их эффективности в серии монооксидов 3d-металлов MO [23, 24] и диоксидов  $MO_2$  ( $M = Sc, Zn$ ) [25], где было показано хорошее согласие между экспериментом и результатами расчетов методами, выходящими за пределы приближения Хартри–Фока. Найдено хорошее соответствие между результатами расчетов BPW91/6-311+G\* и экспериментальными данными для  $Fe_nO^-$  ( $n = 2-6$ ) [26],  $MO_3$ ,  $MO_4$  ( $M = Sc, Zn$ ) [27],  $MnO_n^-$  ( $n = 14$ ) [28, 29],  $(FeO)_n$  ( $n = 1-4$ ) [30] и  $Cr_3O_8$  [31]. Установлено, что результаты расчетов методом BPW91 надежно воспроизводят результаты расчетов методом связанных кластеров с включением одно-, двух- и трехкратных возбуждений [CCSD(T)] для кластеров  $(TiO_2)_n$  [32],  $(CrO_3)_n$  [33] и  $FeO_2$  [34]. Вычисления энергии атомизации и энергии связи  $(MO_3)_n$  ( $M = Cr, Mo, W$ ;  $n = 1-4$ ) [35], а также энергетических свойств нанокластеров оксидов переходных металлов четвертой и шестой групп [36] показали хорошую точность, достигаемую с помощью потенциала BPW91, по сравнению с точностью большого количества других функционалов [37, 38].

Логика нашего поиска основных состояний кластеров  $Fe_2O_7$ ,  $Fe_2O_9$  и соединений, образующихся после их взаимодействия с  $H_2$  и  $O_2$  в газовой фазе, заключалась в следующем. Для каждого кластера находили методом перебора наиболее вероятные геометрические структуры и для каждой структуры выполняли полную оптимизацию геометрии состояний при всех возможных значениях спиновых мультиплетностей. Такой подход позволяет найти значение спиновой мультиплетности, соответствующей низшему по полной энергии состоянию каждого кластера. Поиск переходных состояний (TS) вдоль внутренних координат реакций (IRC – intrinsic reaction coordinate) осуществляли с помощью стандартной процедуры, включенной в программу GAUSSIAN-09, с последующей проверкой корректности TS посредством процедуры IRC, также включенной в эту программу.

<sup>1</sup>В работе использован неограниченный по спину вариант функционала BPW91 – функционал UBWPW91.

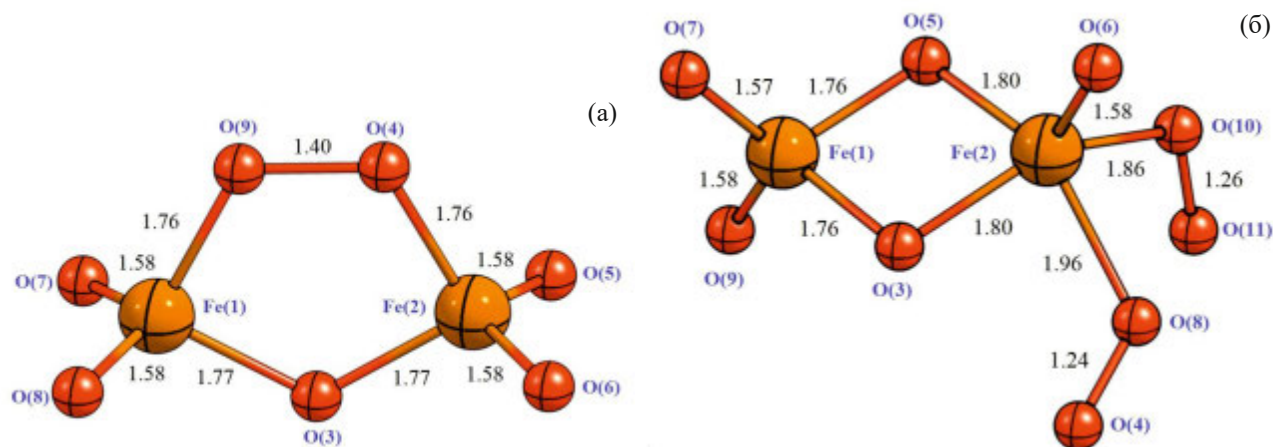


Рис. 1. Геометрия и длины связей основного состояния кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  ( $2S + 1 = 1$ ) (а) и  $\text{Fe}_2\text{O}_9$  ( $2S + 1 = 1$ ) (б).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрические структуры и спиновые мультиплетности основного состояния кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_9$  приведены на рис. 1. Основным состоянием кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_9$  является синглетное немагнитное состояние. Таким образом, при добавлении молекулы кислорода к молекуле  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  спиновый момент основного состояния  $S = 0$  сохраняется. Как видно из рис. 2, при увеличении спина возрастает разница между энергией основного состояния и энергией с данным спином. Причем эта разница растет медленнее для  $\text{Fe}_2\text{O}_9$ , чем для  $\text{Fe}_2\text{O}_7$ . Геометрическая структура, отвечающая основному состоянию продукта взаимодействия кластера  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  с двухатомной молекулой  $\text{H}_2$  в газовой фазе, приведена на рис. 3.

Интересно отметить, что, как видно из рис. 1, геометрия основного состояния кластера  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  содержит фактически молекулу  $\text{O}_2$  ( $R_{\text{O}_4-\text{O}_9} = 1.40 \text{ \AA}$ ), что отличает этот продукт взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  с  $\text{O}_2$  от остальных рассмотренных продуктов взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  с молекулами  $\text{H}_2$ , а также  $\text{Fe}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с молекулой  $\text{O}_2$ . Симметричная геометрическая структура полученного нами основного состояния  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  отличается от геометрии этого кластера, полученной в [39]. Синглетное состояние с геометрией из [39], оптимизированное с использованием метода BPW91/6-311+G\*, оказалось выше по полной энергии на 23.7 ккал/моль, чем состояние со структурой, представленной на рис. 1.

Таким образом, синглетное состояние  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  меняется в результате взаимодействия с молекулой  $\text{H}_2$ , поскольку основное состояние  $\text{Fe}_2\text{O}_7\text{H}_2$

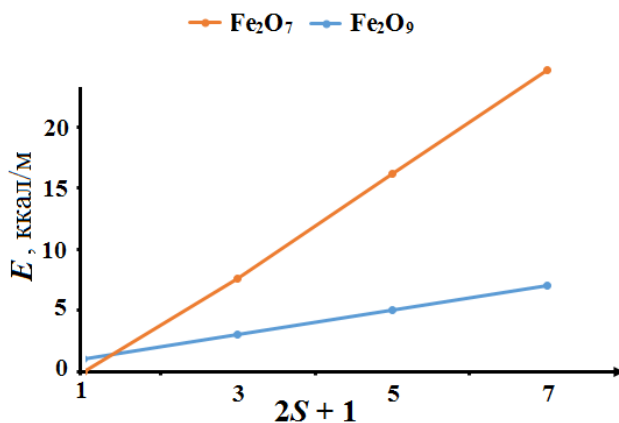


Рис. 2. Энергии состояний  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_9$  относительно энергий основных состояний соответствующих кластеров (в ккал/моль) как функции спиновой мультиплетности  $2S + 1$ .

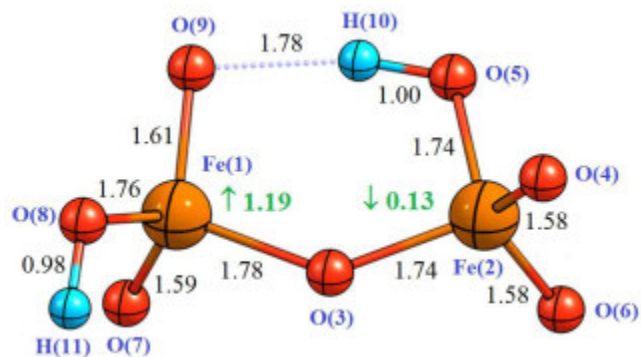


Рис. 3. Геометрия основного состояния продукта взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  с молекулой  $\text{H}_2$ :  $\text{Fe}_2\text{O}_7\text{H}_2$  ( $2S + 1 = 3$ ).

**Таблица 1.** Энергии связи двухатомных молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в продуктах реакций взаимодействия их с кластером  $\text{Fe}_2\text{O}_7$

Реакция ( $n = 3$ )	$E_{\text{св}}$ , ккал/моль
$\text{Fe}_2\text{O}_{2n+1} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{2n+1}\text{H}_2$	55.74
$\text{Fe}_2\text{O}_{2n+1} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{2n+1}\text{O}_2$	-2.46

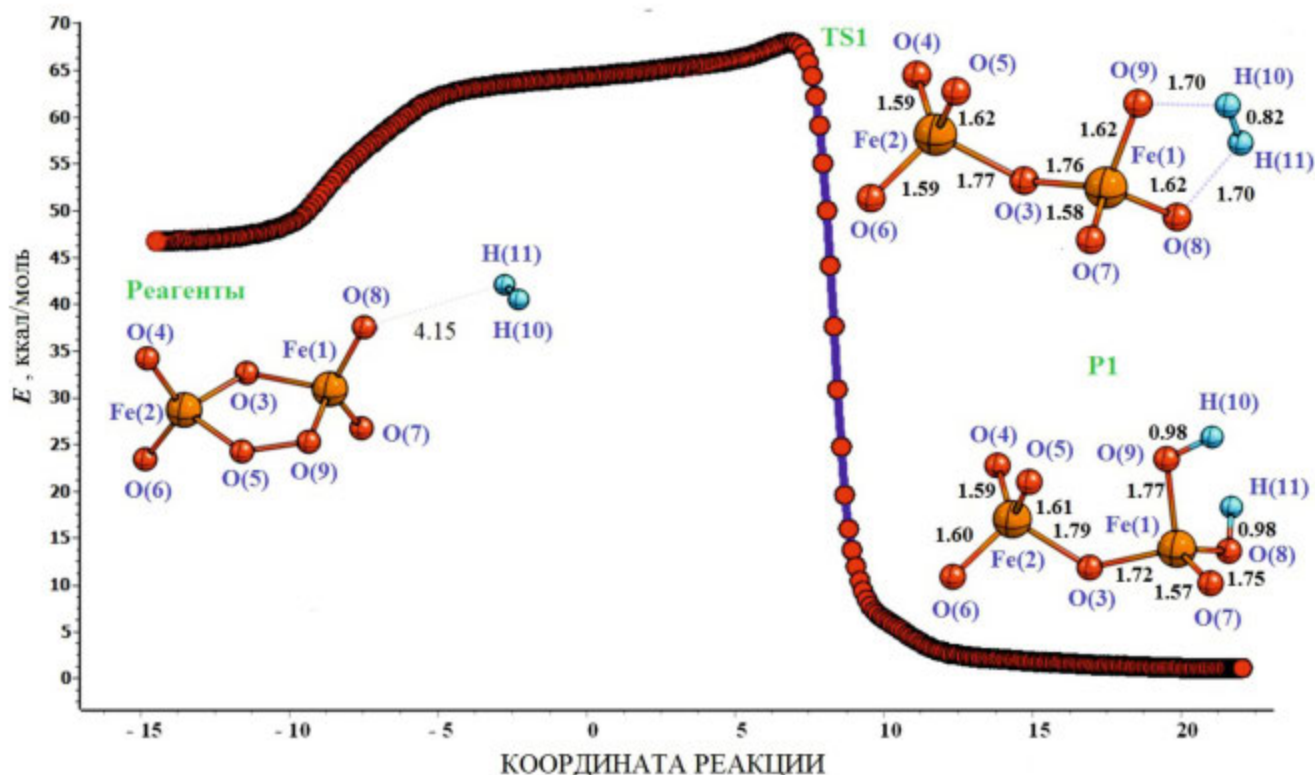
Примечание. Поскольку  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_9$  находятся в синглетном состоянии, энергия молекулы  $\text{O}_2$  также рассчитана в синглетном состоянии.

является триплетом ( $2S + 1 = 3$ ). Следовательно, результаты наших расчетов позволяют утверждать, что наночастицы на основе кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  могут быть использованы в качестве сенсоров для обнаружения молекул водорода при условии, что они сохраняют свойства изменения полного магнитного момента при взаимодействии с молекулами водорода.

При взаимодействии кластера  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  с молекулой  $\text{O}_2$  не происходит изменения спиновой мультиплетности. В табл. 1 приведены энергии связи молекул  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  с оксидом железа  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  при спиновой мультиплетности основного состояния

реагента и основных состояний продуктов реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_7\text{O}_2$  ( $\text{O} = \text{H}$  или  $\text{O}$ ). Как видно из табл. 1, кластер  $\text{Fe}_2\text{O}_9$  термодинамически нестабилен к отрыву молекулы кислорода, тогда как энергия связи молекулы водорода в кластере  $\text{Fe}_2\text{O}_7\text{H}_2$  весьма значительная.

Для оценки энергии активации реакций молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  с кластером  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  мы рассчитали высоту барьеров для этих двух реакций. На рис. 4 приведена кривая потенциальной энергии первой ступени реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_7\text{H}_2$ , рассчитанная вдоль внутренней координаты реакции (IRC). Расчеты выполнены для синглетного состояния реакционной системы, поскольку основные состояния кластера  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  и молекулы водорода синглетные. Вначале система преодолевает барьер 21.2 ккал/моль. Затем энергия стремительно понижается, и тепловой эффект этой ступени реакции оказывается равным 45.7 ккал/моль. На следующем шаге реакции в результате практически свободного вращения группы  $\text{O}(9)\text{—H}(10)$  вокруг связи  $\text{Fe}(1)\text{—O}(9)$  на  $152^\circ$  она занимает исходное положение для следующей ступени реакции. Следующим шагом яв-



**Рис. 4.** Потенциальная кривая первой ступени реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_7\text{H}_2$ , полученная с использованием процедуры IRC для синглетного состояния реакционной системы.



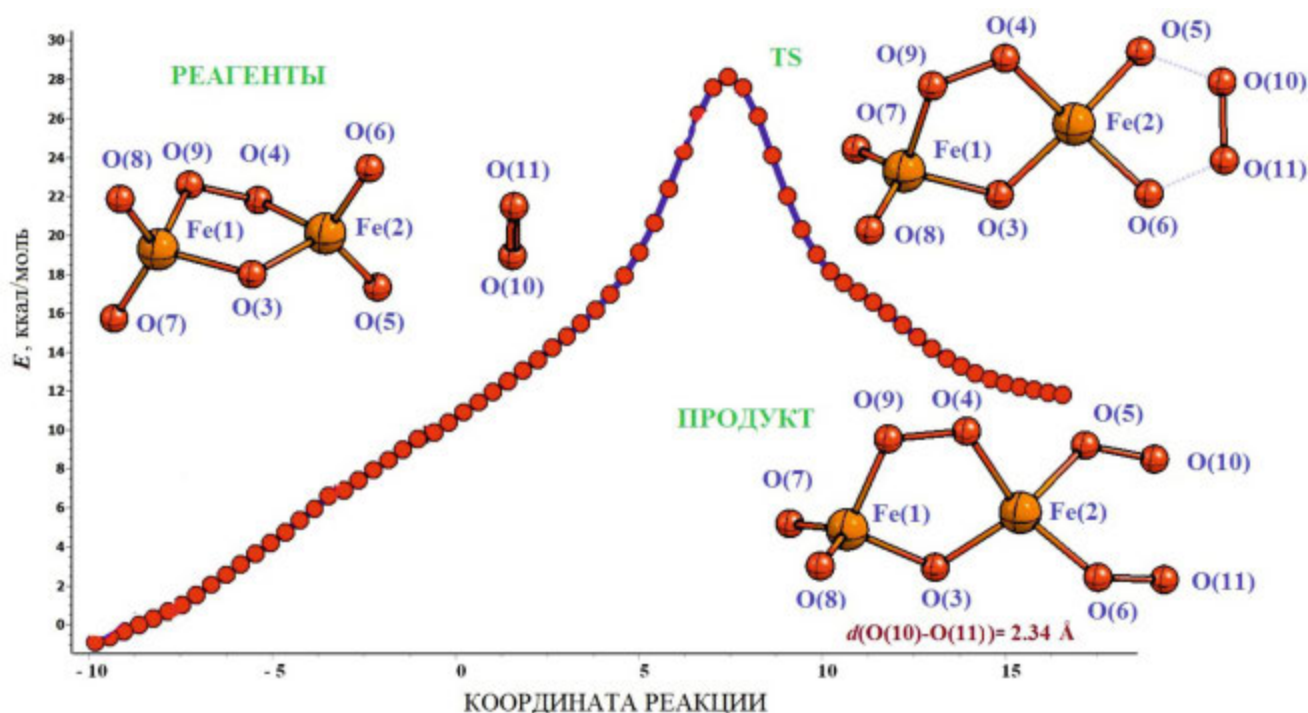


Рис. 5. Потенциальная кривая реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_7\text{O}_2$ , полученная с использованием процедуры IRC для триплетного состояния реакционной системы.

ляется миграция атомов водорода к атому кислорода, который связан с другим атомом железа. На этом шаге реакции имеет место незначительное выделение тепла (2.5 ккал/моль). Однако основное состояние продукта этой реакции – триплетное. Поэтому здесь должно происходить изменение спиновой мультиплетности от синглетного состояния к триплетному. Согласно экспериментальным данным, магнитная релаксация реакционной системы может происходить в кратчайшее время (~100 fs), которое значительно меньше времени протекания самой реакции [40]. Теоретические расчеты показывают, что источником такого быстрого перемагничивания являются спин-орбитальные взаимодействия [41, 42], т.е. происходит релаксация в основное состояние продукта реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_7\text{H}_2$ . На рис. 5 приведена кривая потенциальной энергии реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_7\text{O}_2$ , рассчитанная вдоль внутренней координаты реакции (IRC). Поскольку основное состояние молекулы кислорода триплетное, состояние всей реакционной системы, очевидно, также триплетное с учетом синглетного состояния  $\text{Fe}_2\text{O}_7$ . Поэтому потенциальная кривая IRC рассчитана нами для триплетного состояния реакционной системы. Данная реакция является

одностадийной и эндотермической. Тепловой эффект реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_9$  равен 13.2 ккал/моль, а барьер реакции ~28 ккал/моль. Однако основное состояние продукта этой реакции – синглетное. Поэтому здесь должно происходить изменение спиновой мультиплетности от триплетного состояния к синглетному по аналогии с предыдущей реакцией. На потенциальной кривой реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_7\text{O}_2$ , показанной на рис. 5, приведено переходное состояние этой реакции с одной мнимой частотой  $-537 \text{ см}^{-1}$ . Расчет пути реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_9 + \text{H}_2$  приведен на рис. 6 для синглетного состояния реакционной системы. Как видно из рис. 6, система сначала образует комплекс слипания (КС), при этом ее полная энергия понижается на 20.6 ккал/моль. Затем система по очереди преодолевает переходные состояния TS1 и TS2, затрачивая сначала 38.4 ккал/моль, а после прохождения через минимум, представляющий собой также промежуточный продукт (ПП), преодолевает барьер 12.7 ккал/моль. В результате при образовании продукта реакции ее тепловой эффект составляет  $-36.1 \text{ ккал/моль}$ . Таким образом, эта реакция является экзотермической с выделением значительного тепла.

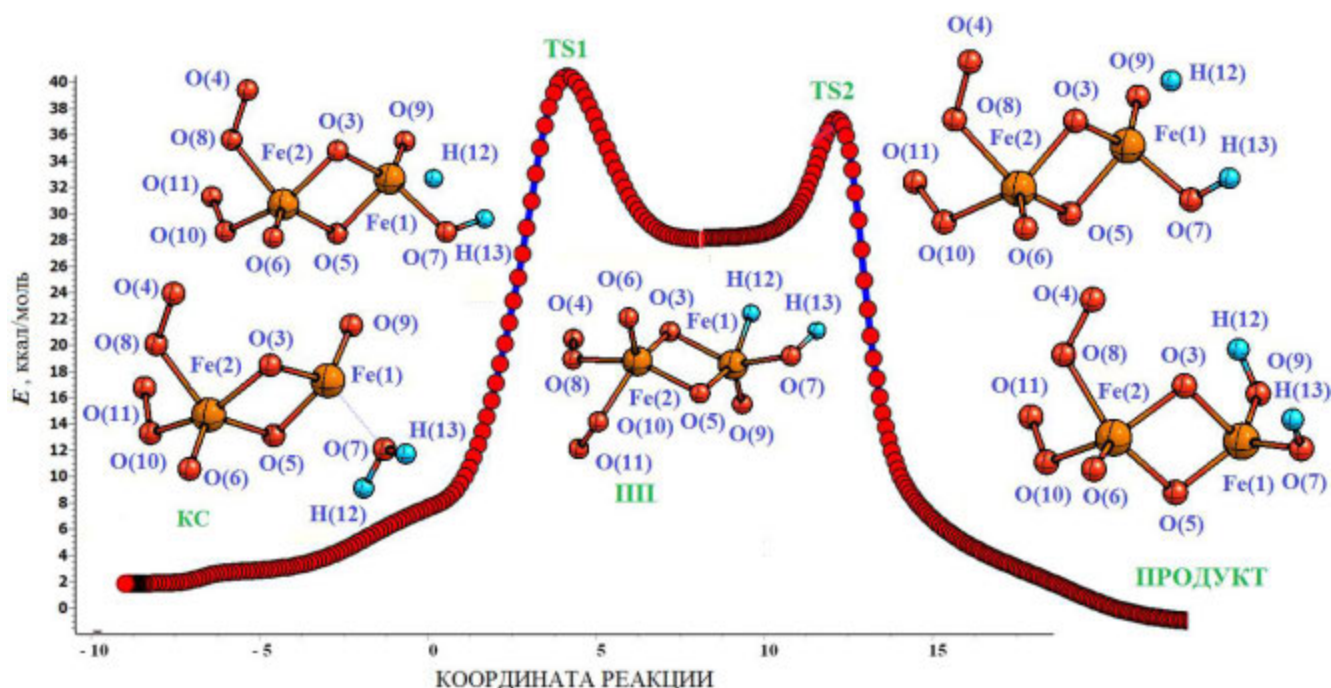


Рис. 6. Потенциальная кривая реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_9 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_9\text{H}_2$ , полученная с использованием процедуры IRC для синглетного состояния реакционной системы. ПП – промежуточный продукт.

На рис. 6 представлены данные расчетов IRC для обоих переходных состояний. Структурная перестройка системы происходит следующим образом. После комплекса слипания образуется молекула воды, а далее один из атомов водорода переносится на другой атом кислорода кластера  $\text{Fe}_2\text{O}_8$ . При этом расстояние  $\text{Fe}(1)–\text{O}(7)$  увеличивается до  $1.94 \text{ \AA}$ . Атом водорода молекулы воды сначала сближается с атомом железа  $\text{Fe}(1)$  в переходном состоянии TS2 на расстояние  $\text{Fe}(1)–\text{O}(7)$   $1.88 \text{ \AA}$ , а затем этот атом водорода адсорбируется одним из атомов кислорода кластера. Таким образом, один из атомов водорода остается на атоме кислорода  $\text{O}(7)$ , другой атом водорода сначала мигрирует на атом железа  $\text{Fe}(2)$ , а далее через TS2 присоединяется к атому кислорода  $\text{O}(9)$ . В результате образуется конечный продукт диссоциации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследованы геометрические и электронные структуры кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_9$  в различных спиновых состояниях, а также реакции взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  с молекулами  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_9$  с молекулой  $\text{H}_2$  в газовой фазе. Все расчеты выполнены в приближении UBWPW91/6-311+G\*. Установлено, что в ре-

акции  $\text{Fe}_2\text{O}_7 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_7\text{H}_2$  начальный полный спиновый магнитный момент не сохраняется, а происходит переход в основное триплетное состояние кластера  $\text{Fe}_2\text{O}_7\text{H}_2$ . Изменение магнитного момента кластера оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  при его взаимодействии с  $\text{H}_2$  может быть использовано при моделировании химического состава сенсоров для обнаружения молекул водорода. Полученные величины активационных барьеров для рассчитанных реакций сравнительно малы, что свидетельствует об отсутствии значительных препятствий на пути данных реакций.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием АААА-А19-119111390022-2 для Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S. et al.* // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2021. V. 31. P. 100502.  
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100502>
2. *Kashin A.S., Ananikov V.P.* // J. Org. Chem. 2013. V. 78. P. 11117.  
<https://doi.org/10.1021/jo402038p>
3. *Yang S., Rao D., Ye J. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 3484.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.008>
4. *Zhang X., Zhang M., Deng Y. et al.* // Nature. 2021. V. 589. P. 396.  
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-03130-6>
5. *Singh B., Gawande M.B., Kute A.D. et al.* // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 13620.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00158>
6. *Zhang H., Hwang S., Wang M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 14143.  
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.7b06514>
7. *Zhou J., Xu Z., Xu M. et al.* // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. P. 3624.  
<https://doi.org/10.1039/D0NA00393J>
8. *Gobbo O.L., Sjaastad K., Radomski M.W. et al.* // Theranostics. 2015. V. 5. № 11. P. 1249.  
<https://doi.org/10.7150>
9. *Gong Yu, Mingfei Z., Andrews L.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 6765.  
<https://doi.org/10.1021/cr900185x>
10. *de Oliveira O.V., de Pires J.M., Neto A.C. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 634. P. 25.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.05.069>
11. *Roy D.R., Robles R., Khanna S.N.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 194305.  
<https://doi.org/10.1063/1.3425879>
12. *Roy D.R., Roblesand R., Khanna S.N.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 2. P. 194305.  
<https://doi.org/10.1063/1.3425879>
13. *Xue W., Yin S., Ding X.-L. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 5302.
14. *Li P., Miser D.E., Rabiei S. et al.* // Appl. Catal. B. 2003. V. 43. P. 151.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00297-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00297-7)
15. *Khedr M.H., Abdel Halim K.S., Nasr M.I. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 430. P. 40.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.119>
16. *Reddy B.V., Rasouli F., Hajaligol M.R. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 384. P. 242.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.12.023>
17. *Боженко К.В., Утеньшев А.Н., Гуцев Л.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1789. (Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2003.)  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601751>
18. *Боженко К.В., Утеньшев А.Н., Гуцев Л.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 68. № 10. С. 1454.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600457>
19. Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc. Wallingford CT - 2009.
20. *Curtiss L.A., McGrath M.P., Blaudeau J.-P. et al.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 6104.  
<https://doi.org/10.1063/1.470438>
21. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
22. *Perdew J.P., Wang Y.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 13244.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
23. *Gutsev G.L., Andrews L., Bauschlicher C.W.* // Theor. Chem. Acc. 2003. V. 109. P. 298.  
<https://doi.org/10.1007/s00214-003-0428-4>
24. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 5374.  
<https://doi.org/10.1021/jp9909006>
25. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 11961.  
<https://doi.org/10.1021/jp002252s>
26. *Gutsev G.L., Bauschlicher C.W., Zhai H.-J. et al.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 11135.  
<https://doi.org/10.1063/1.1621856>
27. *Pradhan K., Gutsev G.L., Weatherford C.A. et al.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 144305.  
<https://doi.org/10.1063/1.3570578>
28. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P. et al.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 1473.  
<https://doi.org/10.1063/1.481964>
29. *Gutsev G.L., Rao B.K., Jena P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 312. P. 598.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00976-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00976-8)
30. *Ju M., Lv J., Kuang X.-Y. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 6560.  
<https://doi.org/10.1039/C4RA12259C>
31. *Li S., Zhai H.-J., Wang L.-S. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 1. P. 11273.  
<https://doi.org/10.1021/jp9082008>
32. *Li S., Dixon D.A.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 6646.  
<https://doi.org/10.1021/jp800170q>
33. *Zhai H.-J., Li S., Dixon D. A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 5167.  
<https://doi.org/10.1021/ja077984d>
34. *Grein F.* // Int. J. Quantum. Chem. 2009. V. 109. P. 549.  
<https://doi.org/10.1002/qua.21855>
35. *Li S., Jamie M., Hennigan Dixon D.A. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 7861.  
<https://doi.org/10.1021/jp810182a>
36. *Fang Z., Both J., Li S. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2016. V. 12. P. 3689. DOI: 10.1021/acs.jctc.6b00464
37. *Yang K., Zheng J., Zhao Y. et al.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 164117.  
<https://doi.org/10.1063/1.3382342>
38. *Gutsev G., Bozhenko K., Gutsev L. et al.* // J. Comput. Chem. 2019. V. 40. P. 562.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.25739>

39. Wang Z., Liang Y., Yang Y. *et al.* // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 705. P. 59.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.05.045>
40. Garcia J.M., Shaffer R.E., Sayres S.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 24624.  
<https://doi.org/10.1039/D0CP03889J>
41. Elliott P., Singh N., Krieger K. *et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 502. P. 166473.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166473>
42. Zheng Z., Zheng Q., Zhao J. // Phys. Rev. B. 2022. V. 105 P. 085142.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.085421>

## QUANTUM CHEMICAL MODELING OF INTERACTIONS OF $\text{Fe}_2\text{O}_7$ AND $\text{Fe}_2\text{O}_9$ CLUSTERS WITH $\text{H}_2$ AND $\text{O}_2$ MOLECULES

K. V. Bozhenko<sup>a,\*</sup>, A. N. Utenyshev<sup>a</sup>, L. G. Gutsev<sup>a</sup>, S. M. Aldoshin<sup>a</sup>, G. L. Gutsev<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

<sup>b</sup> Department of Physics, Florida A&M University, Tallahassee, 32307 United States

\*e-mail: [bogenko@icp.ac.ru](mailto:bogenko@icp.ac.ru)

Quantum chemical calculations of the geometric and electronic structures of  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_9$  clusters, as well as the reactions of interaction of  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  with  $\text{H}_2$  molecules,  $\text{O}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_9$  with an  $\text{H}_2$  molecule in the gas phase were performed. Calculations were performed using the density functional theory method in the generalized gradient approximation using a triple-zeta basis. Differences in the thermal effects of these reactions during the interaction of clusters with  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  molecules were found. It was found that in the case of the reaction of  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  with an  $\text{H}_2$  molecule, the total spins of the initial reactants and the final products do not coincide, that is, spin relaxation occurs during the reaction.

**Keywords:** iron oxide clusters, density functional theory

## ПОСТРОЕНИЕ СИЛОВОГО ПОЛЯ ДЛЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК. II. ДИСЕЛЕНИД ВОЛЬФРАМА

© 2024 г. А. В. Бандура<sup>а,\*</sup>, С. И. Лукьянов<sup>а</sup>, А. В. Домнин<sup>а</sup>,  
Д. Д. Куруч<sup>а</sup>, Р. А. Эварестов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра квантовой химии,  
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: a.bandura@spbu.ru

Поступила в редакцию 14.06.2024 г.

После доработки 14.07.2024 г.

Принята к публикации 22.07.2024 г.

Предложено силовое поле, предназначенное для моделирования многостенных нанотрубок WSe<sub>2</sub>, размер которых выходит за рамки возможностей методов *ab initio*. Параметризация межатомных потенциалов успешно протестирована на одностенных и двустенных нанотрубках, строение которых определено с помощью неэмпирических расчетов. Указанное силовое поле применено для моделирования структуры и стабильности хиральных и ахиральных многостенных нанотрубок WSe<sub>2</sub> с диаметрами, близкими к экспериментальным величинам. Выполнено сравнение свойств нанотрубок на основе WSe<sub>2</sub> со свойствами аналогичных нанотрубок на основе WS<sub>2</sub>, рассчитанными с помощью силового поля, которое описано в работе I из этой серии. Межстенные расстояния, полученные с помощью моделирования, хорошо согласуются с результатами измерений этих параметров для существующих нанотрубок WS<sub>2</sub> и WSe<sub>2</sub>. Установлено, что межстенное взаимодействие вносит в стабилизацию многостенных нанотрубок несколько больший вклад в случае WSe<sub>2</sub>, чем в случае WS<sub>2</sub>. Анализ отклонения формы нанотрубок от цилиндрической показал близкое сходство структуры трубок обоих составов.

**Ключевые слова:** межатомные потенциалы, генетические алгоритмы, многостенные нанотрубки, энергия связывания, энергия сворачивания, DFT-расчеты

DOI: 10.31857/S0044457X24120169, EDN: IU VXNA

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучение структур дихалькогенидов переходных металлов с уменьшенной периодичностью, прежде всего нанослоев и нанотрубок, осуществляется с высокой интенсивностью [1, 2] в силу научного интереса к фундаментальным знаниям, так как понижение периодичности кристаллических систем ведет к возникновению новых физических явлений [3, 4]. Новые явления, в свою очередь, порождают новые достижения в прикладных областях нано- и оптоэлектроники [5–7].

Большая часть исследований нанотрубок на основе дихалькогенидов переходных металлов сосредоточена на структурах MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> [8]. Объясняется это обстоятельство тем, что для всех известных дихалькогенидов переходных метал-

лов пока еще не разработаны методы синтеза нанотрубок с высоким выходом и высокой кристалличностью продуктов, какие существуют для MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> [8, 9]. В то же время известно, что диселенид вольфрама обладает некоторыми преимуществами перед дисульфидом. Диселенид более стабилен и устойчив к окислению [10], а полевые транзисторы из нанотрубок (НТ) WSe<sub>2</sub> более производительны и эффективны [8, 11].

Экспериментальному исследованию многостенных нанотрубок на основе диселенида вольфрама посвящено несколько работ. Один из первых способов получения стабильных НТ WSe<sub>2</sub> рассмотрен в работе [12]. Начальный образец представлял собой коммерческий порошок диселенида вольфрама и был облучен электронами в ускорителе. В статье [13] представлено

электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения четырехстенной нанотрубки. Авторы [14] синтезировали нанотрубки  $\text{WSe}_2$  с диаметрами в диапазоне 300–1800 Å, при этом максимальное число образцов имело диаметр 900 Å.

Авторы работы [8] предложили метод синтеза многостенных НТ  $\text{WSe}_2$  значительно меньших диаметров. Полученные в [8] НТ имели диаметр в диапазоне 100–400 Å, а среднее значение составило  $194 \pm 54$  Å. Авторы сообщают, что число стенок у синтезированных НТ варьирует от 4 до 20 со средним значением  $9 \pm 3$ . Опубликовано электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения пятистенной нанотрубки. Авторы приводят график зависимости между диаметрами наблюдаемых НТ и числом стенок в них. Сообщается, что для синтезированных в работе НТ график показывает сильную корреляцию между диаметром НТ и числом стенок в них. Из графика следует, что у четырехстенных НТ внешний диаметр составляет 100 Å, у пятистенных НТ диаметр может варьировать в интервале 130–170 Å.

Авторы статьи [15] сообщают, что разработанный ими метод синтеза многостенных НТ  $\text{WSe}_2$  позволяет получать с большим выходом многостенные НТ с углом хиральности, одинаковым для всех стенок нанотрубки. Таких нанотрубок среди синтезированных в [15] подавляющее большинство (75%). Среди НТ с одинаковым углом хиральности стенок больше всего НТ типа “зигзаг” (угол хиральности  $0^\circ$ ) – 31% и НТ типа “кресло” (угол хиральности  $30^\circ$ ) – 26%. Выделяются многостенные НТ с одинаковыми хиральными углами стенок  $17^\circ \pm 0.5^\circ$  (8%) и  $18^\circ \pm 0.5^\circ$  (6%).

Неорганические нанотрубки, как правило, являются многостенными [14], хотя и одностенные НТ были специально синтезированы для  $\text{WS}_2$  путем обработки многостенных НТ высокоэнергетическим плазменным излучением в радиодиапазоне [16]. В силу вычислительных ограничений неэмпирические квантово-химические методы не могут быть использованы для трубок с числом стенок больше 3 [15]. Однако структура, устойчивость, термодинамические и механические свойства многостенных нанотрубок с диаметрами, которые наблюдаются эксперимен-

тально, могут быть смоделированы посредством силовых полей.

В настоящей работе мы продолжаем исследование структуры и энергетических свойств многостенных НТ на основе дихалькогенидов переходных металлов, начатое в работах [17, 18]. Исследование базируется на молекулярно-механическом моделировании многостенных НТ с использованием силовых полей. Силовое поле, описывающее взаимодействия между атомами в периодических наносистемах  $\text{WSe}_2$ , было разработано методом, использующим генетический алгоритм [17].

Одной из важных особенностей этих силовых полей является способность учитывать взаимодействия в слоистых системах. В литературе представлено как минимум еще одно силовое поле Колмогорова–Креспи, способное описывать взаимодействие между слоями и включающее член, зависящий от способа упаковки слоев [19]. Однако это поле предназначено для изучения релаксационных эффектов, атомной реконструкции и гофрирования в структурированных по типу муар системах слоев дихалькогенидов переходных металлов [19] и, насколько нам известно, никогда не применялось для моделирования многостенных НТ. В то же время параметризация силовых полей, предложенная в работах [17, 20], основывается на базах данных, которые включают в себя свойства одностенных НТ. Это обстоятельство и другие приемы, использованные нами при разработке силового поля, позволяют повысить его работоспособность в случае моделирования многостенных НТ.

В разделе “Расчетная часть” представлены методики квантово-химических и молекулярно-механических расчетов, силовое поле и метод его калибровки. В этом разделе также описаны основные способы создания моделей НТ и расчетов их энергетических характеристик.

В разделе “Результаты и обсуждение” описан процесс тестирования силового поля на одностенных (ОСНТ) и двустенных (ДСНТ) нанотрубках посредством сравнения результатов молекулярно-механического (ММ) моделирования с результатами квантово-химических (КХ) расчетов. В этом же разделе рассмотрены результаты использования полученного силового поля для моделирования НТ  $\text{WSe}_2$  с числом стенок от 1 до 6 и внешним диаметром от 10 до 220 Å.



## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

*Квантово-химические расчеты*

В настоящей работе проведение квантово-химических расчетов имело две цели: во-первых, для определения физических свойств тестовых объектов (см. следующий раздел), для которых в настоящее время нет надежных экспериментальных данных, но которые необходимы для калибровки силового поля; во-вторых, метод теории функционала плотности (DFT) был применен к выбранным одностенным и двустенным нанотрубкам для сравнения неэмпирически рассчитанных свойств со свойствами, полученными методом силового поля.

Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности в соответствии с методикой, принятой в наших предыдущих работах [21–23]. Для расчетов использовали компьютерную программу CRYSTAL17 [24, 25], предназначенную для моделирования периодических систем. Базис блоховских функций был построен из гауссовых атомных орбиталей. Для учета взаимодействия между остовами и валентными электронами атомов Se, а также взаимодействия остовов атомов W с их валентными и субвалентными электронами использовали релятивистские псевдопотенциалы CRENL [26, 27].

Для выполнения расчетов был выбран гибридный обменно-корреляционный функционал HSE06 [28]. Суммирование по зоне Бриллюэна (ЗБ) проводили с помощью сеток Монкхорста–Пака [29], состоящих из  $18 \times 18 \times 10$ ,  $18 \times 18$  и  $18 k$ -точек для объемных кристаллов WSe<sub>2</sub>, нанослоев и нанотрубок соответственно. Одноэлектронные уравнения решали методом самосогласованного поля с точностью по энергии  $\sim 10^{-9}$  эВ. Для воспроизведения ван-дер-ваальсовых взаимодействий между монослоями в объемных кристаллах и мультислоях, а также между стенками в многостенных нанотрубках (МСНТ) в расчеты была включена дисперсионная поправка в приближении DFT-D2 [30].

Представленную методику ранее успешно использовали для расчета структурных, электронных и термодинамических свойств ОСНТ на основе дихалькогенидов переходных металлов [21–23]. Она обеспечивает разумный компромисс между точностью и вычислительными затратами для систем, содержащих сотни атомов на

единицу трансляции. Более подробное обсуждение принятой методики приведено в упомянутых выше статьях [21–23].

*Молекулярно-механические расчеты*

В наших предыдущих работах [17, 18] была предложена новая формулировка силового поля SWMBL-C, предназначенная для моделирования наносистем на основе дисульфидов переходных металлов. Данная потенциальная модель в основном совпадает с моделью, опубликованной в более ранней работе [20] по исследованию нанотрубок MoS<sub>2</sub>. Она содержит пять вкладов: 1) кулоновский, выраженный в терминах эффективных зарядов на атомах; 2) двухчастичный потенциал Морзе, связанный с короткодействующими взаимодействиями W–Se и W–W; 3) потенциал Букингема, передающий парные взаимодействия между атомами серы; 4) трехчастичный потенциал Стиллинжера–Вебера, задающий вклад взаимодействий, связанных с валентными углами WSeW; 5) дополнительный трехчастичный потенциал, который обеспечивает разницу в энергии между тригонально-призматической и октаэдрической координациями серы вокруг атома металла. Полный набор аналитических выражений для указанных потенциалов приведен в табл. S1.

В настоящей работе рассмотренная модель силового поля параметризирована для наносистем на основе диселенида вольфрама. Как и ранее [17, 18], для параметризации силового поля был использован генетический алгоритм с сортировкой по уровню недоминирования (NSGA-III) [31]. Это генетический алгоритм третьего поколения, способный решать задачи многоцелевой оптимизации с большим числом целей. В нем используется механизм отбора, основанный на равномерном распределении решений по фронту Парето [31] для поддержания разнообразия и сходимости решений. NSGA-III имеет ряд преимуществ перед другими многоцелевыми алгоритмами, таких как масштабируемость, надежность и эффективность [32–34]. Процесс подбора параметров подробно описан в наших предыдущих работах [17, 18]. На основании полученных данных генерируется набор точек, которые используются в качестве начального приближения для фитинга поля алгоритмом градиентного спуска, реализованным в програм-

ме GULP [35]. Эту программу использовали для всех молекулярно-механических расчетов.

Параметры силового поля подбирали таким образом, чтобы воспроизвести физические свойства, определенные экспериментально или рассчитанные квантово-химически для ограниченного ряда калибровочных (обучающих) систем. В число таких систем были включены: 1) наиболее устойчивая модификация (**2H**) объемного кристалла  $\text{WSe}_2$ ; 2) гипотетическая нестабильная фаза объемного кристалла **1T** с октаэдрической координацией атомов **W**; 3) трехплоскостной монослой  $\text{WSe}_2$ , вырезанный из кристалла с тригонально-пирамидальной координацией атомов **W**; 4) пять различных политипов бислоев, образованных двумя параллельными монослоями с различным относительным сдвигом и ориентацией; 5) две тонкие нанотрубки  $\text{WSe}_2$  с хиральностями “кресло” (6, 6) и “зигзаг” (12, 0).

Эталонные значения физических величин включали координаты атомов, параметры решеток 3D-, 2D- и 1D-периодических систем, наборы колебательных частот в точках  $\Gamma$ ,  $M$  и  $K$  зоны Бриллюэна объемного кристалла и точке  $\Gamma$  для монослоя, константы и модули упругости объемной фазы, длины связей  $\text{W-Se}$ , валентные углы  $\text{WSeW}$  и  $\text{SeWSe}$ , а также относительные энергии всех систем, включенных в калибровочный набор. Следует дополнительно отметить, что значения относительных энергий были определены в результате квантово-химических расчетов. Высокая точность воспроизведения этих величин необходима для обеспечения достоверности результатов моделирования стабильности многостенных нанотрубок, рассматриваемых в настоящей работе.

Заряды на атомах **W** и **Se**, которые являются параметрами силового поля, были рассчитаны квантово-химически по методу Бейдера [36] в результате интегрирования электронной плотности объемного кристалла **2H**  $\text{WSe}_2$ .

#### Моделирование нанотрубок

Исходная структура одностенной нанотрубки была получена из монослоя  $\text{WSe}_2$  (001) с помощью так называемой процедуры сворачивания, подробно описанной в литературе для углеродных и других нанотрубок гексагональной морфологии, начиная с работ [37, 38]. Обобщение на случай нанослоев с произвольной симметрии

ей дано в работе [39] в рамках теории одноперiodических (спиральных) групп симметрии. Далее приводится краткий обзор терминологии и наиболее важных соотношений.

Исходная структура одностенной нанотрубки с заданным составом нанослоя-предшественника может быть однозначно определена парой целочисленных индексов хиральности  $n_1$  и  $n_2$  (принимается, что  $n_1 \geq n_2$ ). Эти два числа определяют хиральный вектор  $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$  в двухпериодической решетке нанослоя с главными векторами трансляций  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$ , который становится окружностью цилиндрической поверхности, которая в нашем случае проходит через центры атомов **W**. Если  $n$  — наибольший общий делитель (**НОД**) для  $n_1$  и  $n_2$ , то индексы хиральности можно записать как  $n_1 = n\tilde{n}_1$ ;  $n_2 = n\tilde{n}_2$ . Набор нанотрубок с одинаковой приведенной хиральностью  $(\tilde{n}_1, \tilde{n}_2)$  имеет коллинеарные хиральные векторы  $\mathbf{R} = n\tilde{\mathbf{R}}$ , направленные по одному лучу  $\tilde{\mathbf{R}} = \tilde{n}_1 \mathbf{a}_1 + \tilde{n}_2 \mathbf{a}_2$  в решетке Браве монослоя. В случае гексагональной двухпериодической решетки с углом между главными векторами  $60^\circ$  (что предполагается везде в дальнейшем) величина приведенного хирального вектора  $\tilde{\mathbf{R}}$  может быть найдена из соотношения:

$$\tilde{R} = a \sqrt{\tilde{n}_1^2 + \tilde{n}_1 \tilde{n}_2 + \tilde{n}_2^2}, \quad (1)$$

где  $a$  — параметр гексагональной 2D-решетки. Следовательно, исходный (до оптимизации) диаметр НТ может быть выражен соотношением:

$$D_{NT} = n\tilde{R}/\pi. \quad (2)$$

Используя соотношение ортогональности [37–39] между приведенным вектором хиральности и вектором трансляции нанотрубки  $\mathbf{T}$  ( $\tilde{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{T} = 0$ ), можно определить величину начального периода нанотрубки  $T_{NT}$ :

$$T_{NT} = |\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}}{\tau} \tilde{R}, \quad (3)$$

где

$$\tau = \begin{cases} 1 (\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2) \bmod 3 \neq 0 \\ 3 (\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2) \bmod 3 = 0 \end{cases}. \quad (4)$$

Нанотрубки с одними и теми же приведенными индексами хиральности имеют одинаковый хиральный угол  $\theta$ , который определяется как угол между векторами  $\tilde{\mathbf{R}}$  и  $\mathbf{a}_1$ . Этот угол полностью определяется отношением  $\rho = \tilde{n}_2/\tilde{n}_1$ :

$$\theta = \arctan \frac{\sqrt{3}\rho}{2 + \rho}. \quad (5)$$

Указанный набор нанотрубок обозначается как SCANT (single chirality angle nanotubes) [15]. Пределы изменения хирального угла определяются его величиной для ахиральных нанотрубок. Эти значения равны  $0^\circ$  для  $(n, 0)$  НТ типа “зигзаг” и  $30^\circ$  для креслообразных  $(n, n)$  НТ типа “кресло”. Промежуточные значения  $\theta$  соответствуют хиральным нанотрубкам (рис. S1).

В настоящей работе исходная геометрия многостенных нанотрубок была получена в результате коаксиального совмещения одностенных компонентов SCANT различного диаметра. Все составляющие ОСНТ сворачивались из одного монослоя и объединялись без поворотов и сдвигов, обеспечивая, таким образом, 3R-упаковку одностенных компонентов [2, 18]. При выборе набора одностенных компонентов для конкретной МСНТ соблюдали три требования: первое — условие SCANT, которое автоматически обеспечивает общий трансляционный период для всех стенок; второе касается начальных межстенных расстояний (т.е. расстояний между соседними цилиндрическими поверхностями из атомов W), которые выбирали в диапазоне от 6.0 до 7.0 Å, что приблизительно соответствует межслоевому расстоянию в объемном кристалле WSe<sub>2</sub>. Этого достигали путем выбора соответствующей разницы ( $\Delta n_{\text{NT}}$ ) между индексами хиральности соседних одностенных компонентов. Наконец, третье требование заключалось в том, чтобы НОД индексов хиральности был как можно больше, чтобы максимизировать аксиальную симметрию МСНТ. Последнее условие в основном применялось при квантово-химических расчетах двух- и трехстенных нанотрубок, но не использовалось при моделировании методом силового поля.

Для анализа стабильности многостенных нанотрубок использовали два энергетических критерия. Первый — это энергия связывания ( $E_{\text{bind}}$ ), которая отражает выигрыш в энергии при объединении нескольких ОСНТ в одну МСНТ. Для  $N$ -стенной нанотрубки она определяется соотношением:

$$E_{\text{bind}} = \left( E_{\text{MWNT}} - \sum_{i=1}^N E_{\text{SWNT}_i} \right) / N_{\text{MWNT}}, \quad (6)$$

где  $E_{\text{MWNT}}$  и  $E_{\text{SWNT}_i}$  — полные энергии МСНТ и  $i$ -го одностенного компонента на одну примитивную ячейку соответственно, а  $N_{\text{MWNT}}$  — число формульных единиц WSe<sub>2</sub> в примитивной ячейке

МСНТ. Второе свойство — это энергия образования нанотрубки с  $n_w$ -стенками из нанослоя WSe<sub>2</sub>, содержащего  $n_w$ -монослоев [40]:

$$E_{\text{str}} = E_{\text{MWNT}}/N_{\text{MWNT}} - E_{n_w\text{-layer}}/N_{n_w\text{-layer}}, \quad (7)$$

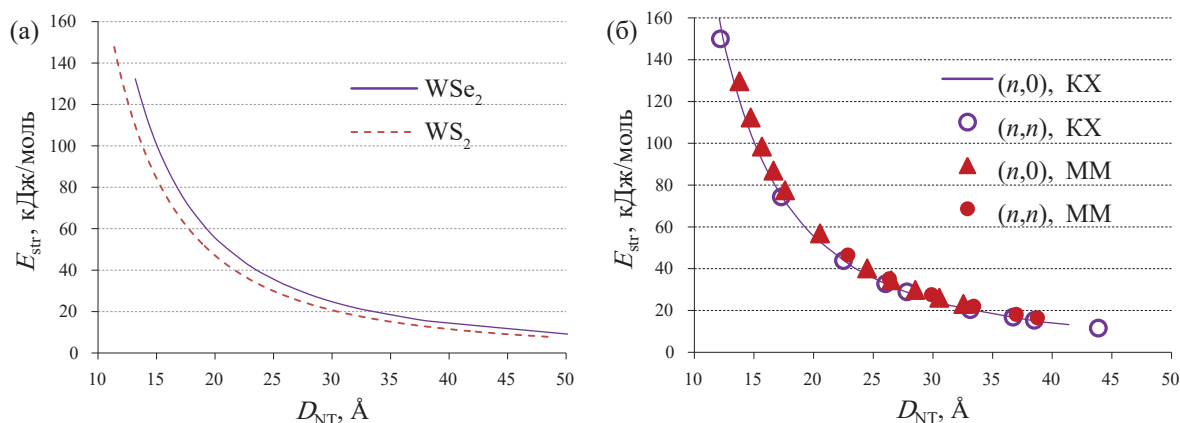
где  $E_{n_w\text{-layer}}$  и  $N_{n_w\text{-layer}}$  — полная энергия и число формульных единиц примитивной 2D-ячейки нанослоя, состоящего из  $n_w$ -монослоев. Нанослои, использованные для этой цели, были вырезаны из стабильного 3R-политипа объемного кристалла WSe<sub>2</sub>. Энергия  $E_{\text{str}}$ , рассчитанная по формуле (7), характеризует энергетический эффект для гипотетического сворачивания нанослоев в многостенные нанотрубки и является аналогом энергии сворачивания для одностенных нанотрубок, совпадая с ней при  $n_w = 1$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

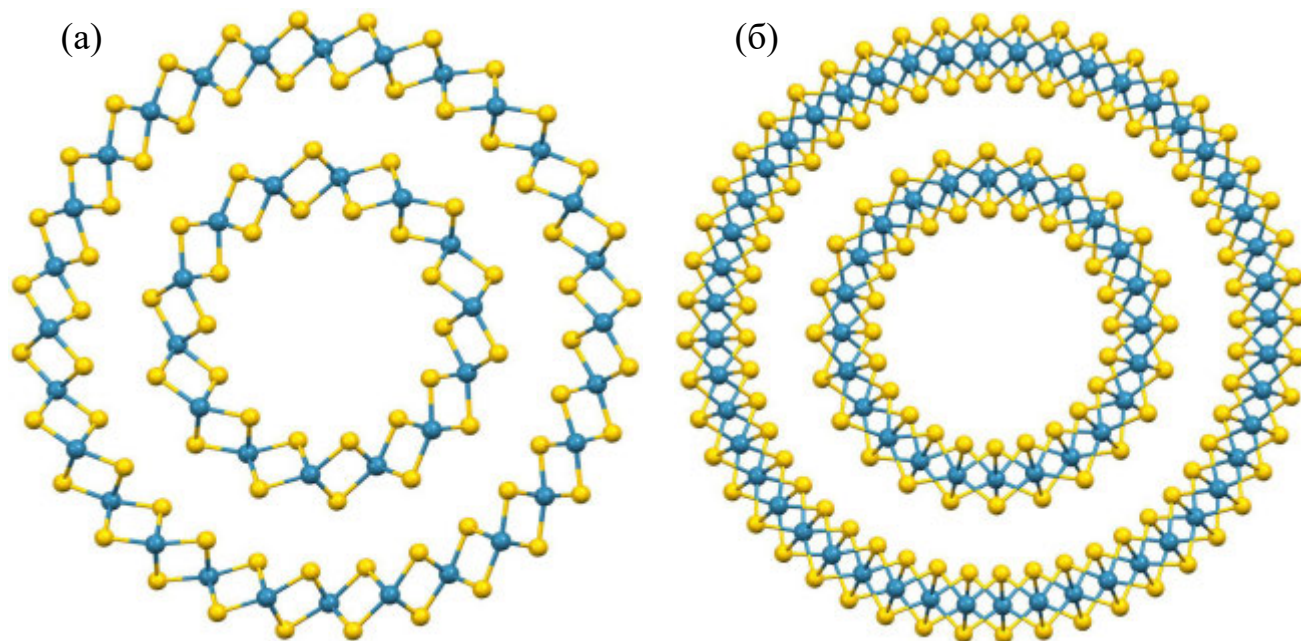
### Тестирование предложенного силового поля

Энергии сворачивания традиционно используются для оценки стабильности одностенных нанотрубок. На рис. 1 представлены энергии сворачивания, полученные как неэмпирически (методом DFT), так и с помощью предложенного силового поля. Для иллюстрации различий между дисульфидом и диселенидом вольфрама на рис. 1а выполнено сравнение неэмпирических данных, полученных в [17] и в настоящей работе. Как видно из рисунка,  $E_{\text{str}}$  для нанотрубок WSe<sub>2</sub> несколько выше (на ~20%), чем для нанотрубок WS<sub>2</sub>, что свидетельствует о понижении устойчивости первых НТ по сравнению со вторыми. Расчеты энергии сворачивания одностенных ахиральных нанотрубок WSe<sub>2</sub> методом молекулярной механики показали хорошее согласие с результатами метода DFT (рис. 1б). Наблюдается лишь небольшое (~2%) завышение результатов, полученных силовым полем. В то же время оба подхода показывают, что стабильность ОСНТ в основном определяется диаметром нанотрубки и слабо зависит от угла хиральности.

В работе выполнено неэмпирическое моделирование ряда ахиральных двустенных нанотрубок. На рис. 2 в качестве примера оптимизированных структур изображено поперечное сечение двух нанотрубок близких диаметров, но различной хиральности. Сравнение результатов, полученных методом силового поля, и квантово-химических данных для выбранных девяти дву-



**Рис. 1.** Зависимость рассчитанных энергий сворачивания одностенных ахиральных нанотрубок от их диаметра: (а) – сравнение результатов квантово-химических расчетов для нанотрубок  $\text{WSe}_2$  и  $\text{WS}_2$  (общие кривые для двух хиральностей); (б) – сравнение результатов квантово-химических и молекулярно-механических расчетов для  $\text{WSe}_2$ .



**Рис. 2.** Поперечное сечение двустенных нанотрубок  $\text{WSe}_2$ : (а) – трубка типа “кресло”  $(7,7)@(14,14)$ ; (б) – трубка типа “зигзаг”  $(12,0)@(24,0)$ . Результаты квантово-химических расчетов. Светлые сферы – атомы Se, темные – атомы W.

стенных НТ представлено в табл. 1. В этой таблице приведены энергии связывания  $E_{\text{bind}}$ , энергии сворачивания  $E_{\text{str}}$ , периоды  $T_{\text{NT}}$ , диаметры  $D_{\text{NT}}$  и межстенные расстояния  $\Delta R_{\text{NT}}$  для девяти ахиральных двустенных трубок (поперечные сечения двух трубок различной хиральности показаны на рис. S2). Данные табл. 1 свидетельствуют о хорошем качестве силового поля. Так, отличие периодов, средних диаметров и межстенных расстояний в нанотрубках от неэмпирических величин в большинстве случаев не превышает  $0.5 \text{ Å}$ . Погрешность энергий связывания  $<1 \text{ кДж/моль}$ .

На рис. 3 показаны зависимости энергий связывания от межстенного расстояния. Наличие минимумов на представленных кривых говорит о том, что по крайней мере в двустенных нанотрубках существует оптимальное расстояние между стенками. Из полученных данных следует, что это расстояние близко к  $6.5 \text{ Å}$  для обоих типов хиральности, что примерно соответствует разнице индексов хиральности  $\Delta l_{\text{NT}}$ , равной 7 и 13 для нанотрубок типа “кресло” и “зигзаг” соответственно. Близкие значения были получены нами для нанотрубок на основе дисульфидов

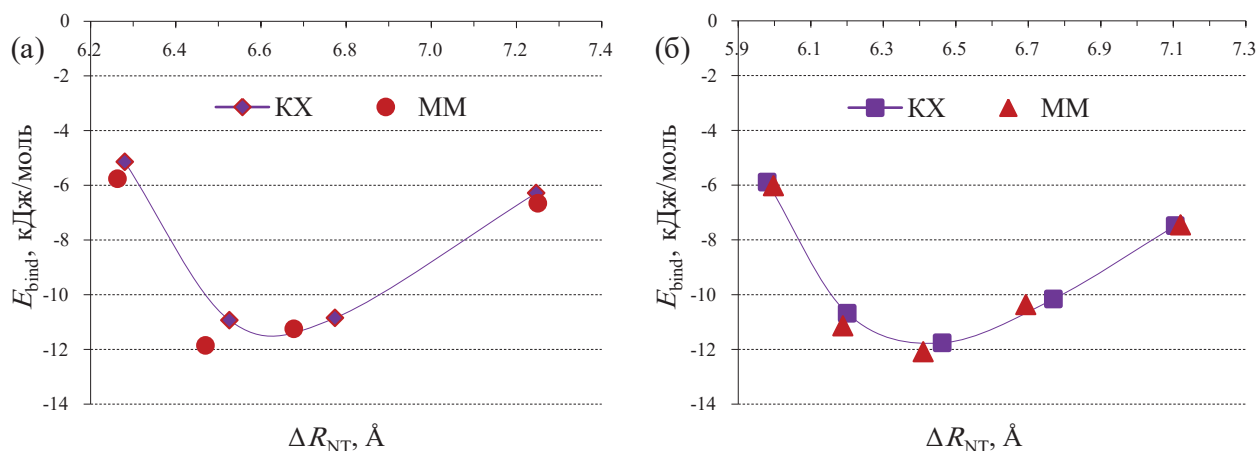
**Таблица 1.** Результаты расчетов свойств двустенных нанотрубок WSe<sub>2</sub>. КХ — результаты DFT, ММ — результаты силового поля. См. текст для определения представленных величин

Хиральность	$\Delta n_{NT}$	$E_{bind}$ , кДж/моль		$E_{str}^a$ , кДж/моль		Период нанотрубки, $T_{NT}$ , Å		Средний диаметр, $D_{NT}^b$ , Å		Межстенное расстояние, $\Delta R_{NT}^b$ , Å	
( <i>n</i> , <i>n</i> )	—	КХ	ММ	КХ	ММ	КХ	ММ	КХ	ММ	КХ	ММ
(12, 12)@(18, 18)	6	−5.1	−5.8	38.2	40.0	3.30	3.30	28.2	28.5	6.3	6.3
(14, 14)@(21, 21)	7	−10.9	−11.9	24.9	26.0	3.29	3.30	32.4	32.6	6.5	6.5
(12, 12)@(20, 20)	8	−10.9	−11.2	29.6	31.4	3.29	3.30	29.5	29.8	6.8	6.7
(12, 12)@(21, 21)	9	−6.3	−6.7	32.9	34.6	3.29	3.31	30.3	30.6	7.2	7.3
( <i>n</i> , 0)	—	КХ	ММ	КХ	ММ	КХ	ММ	КХ	ММ	КХ	ММ
(11, 0)@(22, 0)	11	−5.9	−6.0	77.5	77.8	5.61	5.55	18.9	19.4	6.0	6.0
(12, 0)@(24, 0)	12	−10.7	−11.1	62.8	63.1	5.63	5.58	20.2	20.7	6.2	6.2
(13, 0)@(26, 0)	13	−11.8	−12.1	53.8	54.5	5.64	5.60	21.5	22.1	6.5	6.4
(14, 0)@(28, 0)	14	−10.2	−10.4	49.0	49.9	5.64	5.61	22.9	23.5	6.8	6.7
(15, 0)@(30, 0)	15	−7.5	−7.5	46.3	47.6	5.65	5.62	24.4	24.9	7.1	7.1

<sup>a</sup> Энергия образования по отношению к блокам.

<sup>b</sup> Сумма средних радиальных расстояний до атомов W во внутренней и внешней стенках.

<sup>в</sup> Разность средних радиальных расстояний до атомов W во внешней и внутренней стенках.



**Рис. 3.** Зависимость энергии связывания двустенных ахиральных нанотрубок от величины межстенного расстояния: а – трубки типа “кресло”; б – трубки типа “зигзаг”. Обозначения: ММ – результаты расчетов с помощью силового поля; КХ – результаты квантово-химических расчетов. Точки, обозначенные на графиках, соответствуют хиральностям, приведенным в первом столбце табл. 1.

вольфрама в работах [17, 18]. Тем не менее среднее межстенное расстояние в нанотрубках  $\text{WSe}_2$  больше такового на  $\sim 0.3$  Å, чем в случае нанотрубок  $\text{WS}_2$ , и практически совпадает с величиной межслоевого расстояния в объемной фазе  $2\text{H WSe}_2$  (6.49 Å) [41].

#### Расчеты многостенных нанотрубок

Выбор МСНТ для молекулярно-механического моделирования в настоящей работе продиктован в немалой степени тем обстоятельством, что одной из ее целей является сравнение свойств МСНТ  $\text{WSe}_2$  и  $\text{WS}_2$ . Поэтому для моделирования МСНТ диселенида вольфрама были выбраны те же ключевые объекты, которые были изучены ранее в случае дисульфида вольфрама [17, 18]. Для хиральности “зигзаг” рассмотрена последовательность шести нанотрубок от одностенной (142, 0) до шестистенной (142, 0)@(154, 0)@(166, 0)@(178, 0)@(190, 0)@(202, 0) с постоянной разницей индексов хиральности соседних стенок  $\Delta n_{\text{NT}} = 12$ . Для хиральности “кресло” также рассмотрена последовательность шести трубок от одностенной (84, 84) до шестистенной (84, 84)@(91, 91)@(98, 98)@(105, 105)@(112, 112)@(119, 119) с шагом хиральности  $\Delta n_{\text{NT}} = 7$ .

Последовательность пяти ахиральных нанотрубок с  $\rho = 1/2$  и хиральным углом  $\theta = 19.11^\circ$  (80, 40), ... (80, 40)@(88, 44)@(98, 49)@(106, 53)@(116, 58) характеризуется значениями разницы первых индексов хиральности соседних стенок 8 и 10, что связано с трудностью обеспечить исходное межстенное расстояние в ахиральных нанотрубках,

близкое к межслоевому промежутку в объемном кристалле. С ростом номеров стенок  $i$  значения  $(n_{i+1} - n_i)$  чередуются: 8, 10, 8, 10 и т.д. МСНТ с такой структурой имеют несколько иные свойства, чем МСНТ, сгенерированные с постоянным значением  $\Delta n_{\text{NT}}$ , однако такой непостоянный шаг хиральности после оптимизации геометрии приводит к трубкам с равномерным межстенным промежутком.

Межстенное расстояние  $\Delta R_{\text{NT}}$  является важным структурным параметром многостенных нанотрубок. Этот параметр в нанотрубках состава  $\text{WSe}_2$  был измерен как минимум в четырех работах. В наиболее раннем исследовании [12] найдено значение  $\Delta R_{\text{NT}} = 6.588$  Å, в работах [13, 42] представлены значения  $\Delta R_{\text{NT}} = 6.5$  и  $6.569$  Å соответственно, а в сравнительно недавней работе [14] получено значение  $\Delta R_{\text{NT}} = 6.7$  Å. Наше молекулярно-механическое моделирование предсказывает, что среди всех изученных в настоящей работе МСНТ наименьшее значение  $\Delta R_{\text{NT}} = 6.505$  Å может иметь место в шестистенной НТ  $\text{WSe}_2$  типа “зигзаг” между третьей и четвертой стенками, а наибольшее значение  $\Delta R_{\text{NT}} = 6.562$  Å возможно в двустенной хиральной ( $\theta = 19.11^\circ$ ) НТ  $\text{WSe}_2$ . Таким образом, наибольшее значение межстенного расстояния, предсказанное посредством моделирования, очень близко к наименьшему измеренному значению параметра. Величина межстенного расстояния в МСНТ  $\text{WS}_2$  меньше, чем в нанотрубках  $\text{WSe}_2$ . В случае многостенных нанотрубок  $\text{WS}_2$  измерения приводят к величинам меж-



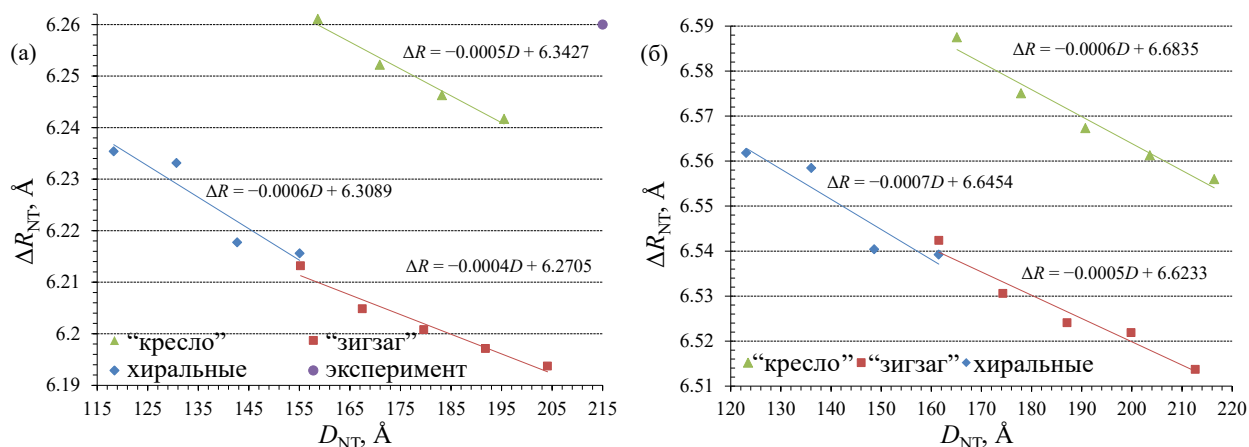
стенных расстояний в диапазонах 6.214–6.250 Å [6, 7] и 5.950–6.420 Å [15].

Результаты нашего моделирования показывают, что у МСНТ WSe<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> с одинаковыми хиральностями диаметры больше у нанотрубок из WSe<sub>2</sub>. Рассчитанные внешние диаметры шестистенных НТ хиральности “кресло” составляют  $D_{\text{НТ}} = 204$  Å для WS<sub>2</sub> и 216 Å для WSe<sub>2</sub>. Для хиральности “зигзаг”  $D_{\text{НТ}} = 204$  Å для WS<sub>2</sub> и 213 Å для WSe<sub>2</sub>. Внешние диаметры пятистенных хиральных НТ с  $\theta = 19.11^\circ$  составляют:  $D_{\text{НТ}} = 155$  Å для WS<sub>2</sub> и 162 Å для WSe<sub>2</sub>.

В экспериментальной работе [15] получены зависимости межстенного расстояния от внешнего диаметра многостенных нанотрубок WS<sub>2</sub>. Наши данные качественно согласуются с результатами, приведенными в [15]. В настоящей работе мы сравниваем быстроту уменьшения среднего межстенного расстояния при увеличении внешнего диаметра для МСНТ WSe<sub>2</sub> с аналогичной величиной для WS<sub>2</sub>. На рис. 4 представлены зависимости  $\Delta R_{\text{НТ}}(D_{\text{НТ}})$  для нанотрубок трех хиральностей. Каждая зависимость  $\Delta R_{\text{НТ}}(D_{\text{НТ}})$  аппроксимируется линейной регрессией  $\Delta R_{\text{НТ}} = a_i + b_i \cdot D_{\text{НТ}}$ , где  $i$  обозначает тип хиральности. Коэффициенты регрессий  $b_i$  соответствуют производным  $\partial \Delta R_{\text{НТ}} / \partial D_{\text{НТ}}$ , и их значения приведены на том же рисунке. Видно, что указанные параметры очень близки для НТ WSe<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub>, но по абсолютной величине  $b_i$  для НТ WSe<sub>2</sub> превышают  $b_i$  для НТ WS<sub>2</sub>. Экспериментальные данные [15] представлены на рис. 4 одной точкой, так как остальные величины в [15] получены для

гораздо больших диаметров МСНТ WS<sub>2</sub>, чем смоделированные в данной работе.

Из экспериментальных наблюдений [43] известно, что величина межстенного расстояния зависит от расположения стенок внутри нанотрубки. Начальная модель МСНТ, назовем ее прекурсор, состоит из свернутых из монослоя (и неоптимизированных) одностенных нанотрубок, вставленных друг в друга. В прекурсорах МСНТ типа “кресло” постоянная разница индексов хиральности  $\Delta n_{\text{НТ}} = 7$  соответствует постоянному начальному межстенному расстоянию  $\Delta R_{\text{НТ}}^0 = 6.34$  Å, а в прекурсорах МСНТ хиральности “зигзаг” постоянное число  $\Delta n_{\text{НТ}} = 12$  отвечает  $\Delta R_{\text{НТ}}^0 = 6.27$  Å. Эти межстенные расстояния меньше, чем межслоевое расстояние в объемной фазе 2H WSe<sub>2</sub> (6.49 Å) [41]. При таком выборе прекурсоров результаты нашего моделирования МСНТ показывают, что значение  $\Delta R_{\text{НТ}}$  максимально для самых внутренних стенок. По мере приближения к поверхности МСНТ значение  $\Delta R_{\text{НТ}}$  убывает, достигает минимума и начинает расти, но не достигает максимального значения, наблюдаемого для самых внутренних стенок. Такое поведение  $\Delta R_{\text{НТ}}$  характерно как для МСНТ WS<sub>2</sub>, [18] так и для МСНТ WSe<sub>2</sub>. Однако сами значения  $\Delta R_{\text{НТ}}$  и их изменения больше у МСНТ WSe<sub>2</sub>. В шестистенной МСНТ WSe<sub>2</sub> вида “зигзаг” максимальное значение межстенного расстояния  $\Delta R_{\text{НТ}} = 6.531$  Å наблюдается между самой внутренней и второй стенками, минимальное значение  $\Delta R_{\text{НТ}} = 6.505$  Å – между 4-ой и 5-ой стенками. В шестистенной МСНТ WS<sub>2</sub> “зигзаг”



**Рис. 4.** Зависимости среднего межстенного расстояния от внешнего диаметра в МСНТ: (а) – WS<sub>2</sub>, экспериментальное значение для нанотрубки типа “кресло” из работы [15]; (б) – WSe<sub>2</sub>. Прямые линии соответствуют линейным аппроксимациям  $\Delta R_{\text{НТ}}(D_{\text{НТ}}) = a + bD_{\text{НТ}}$ , коэффициенты которых также представлены на рисунках.

максимальное значение  $\Delta R_{NT} = 6.207 \text{ \AA}$  наблюдается между самой внутренней и второй стенками, минимальное значение  $\Delta R_{NT} = 6.187 \text{ \AA}$  — между 4-ой и 5-ой стенками.

В прекурсорах хиральных МСНТ использована структура перемежающихся значений  $\Delta n_{NT}$ , что, естественно, приводит к двум чередующимся начальным значениям межстенных расстояний. В прекурсоры НТ  $WSe_2$  разница индексов хиральности  $\Delta n_{NT} = 8$  соответствует  $\Delta R_{NT}^0 = 5.53 \text{ \AA}$ , а  $\Delta n_{NT} = 10$  отвечает  $\Delta R_{NT}^0 = 6.91 \text{ \AA}$ .

Оптимизация структуры прекурсора с использованием разработанного силового поля приводит к следующему результату. В пятистенной НТ  $WSe_2$  с  $\theta = 19.11^\circ$   $\Delta R_{NT} = 6.547 \text{ \AA}$  для самых внутренних стенок. По мере движения к поверхности МСНТ значение  $\Delta R_{NT}$  убывает до минимума ( $6.513 \text{ \AA}$ ). Для 4-ой и 5-ой стенок  $\Delta R_{NT}$  резко возрастает до максимального значения ( $6.553 \text{ \AA}$ ) в пределах обсуждаемой МСНТ. В пятистенных НТ  $WS_2$  имеет место аналогичное распределение межстенных расстояний по толщине НТ. Самые внутренние и самые внешние стенки имеют наибольшие межстенные расстояния: 1–2-ая  $6.224 \text{ \AA}$ , 4–5-ая  $6.223 \text{ \AA}$ , а минимум составляет  $6.194 \text{ \AA}$ .

Другой важный аспект структуры многостенных нанотрубок касается формы одностенных компонентов МСНТ. В нескольких предыдущих работах [44, 20] мы обнаружили отклонение формы внешних стенок многостенных нанотрубок от идеально цилиндрической в сторону частично граненой. В одной из наших ранних работ [45] мы предложили простую функцию  $\eta(\varphi)$ , которая отражает отклонение положения атомов от их расположения на идеальной цилиндрической поверхности:

$$\eta(\varphi) = \frac{R_A(\varphi)}{\langle R_A \rangle} - 1, \quad (8)$$

где  $R_A(\varphi)$  — радиальное расстояние от оси трубки до центра атома А,  $\varphi$  — азимутальный угол в цилиндрической системе координат, а  $\langle R_A \rangle$  — среднее значение  $R_A(\varphi)$  по всем атомным позициям в данной оболочке (стенке).

Анализ, выполненный на основании расчета вышеуказанной функции, показал, что независимо от состава эффект гранености наиболее ярко выражен для нанотрубок типа “кресло” и имеет как минимум на порядок меньшую амплиту-

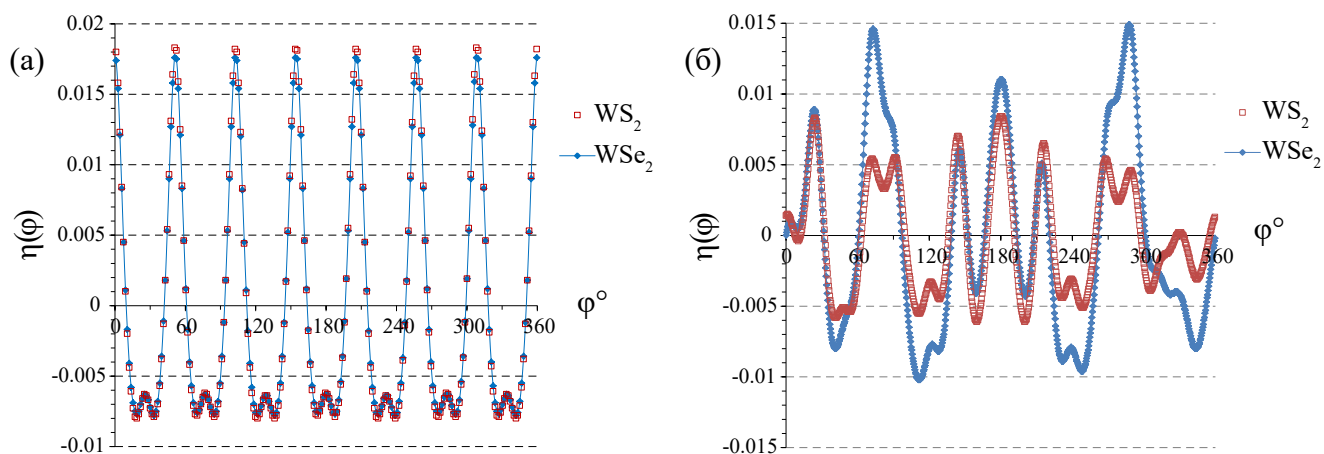
ду для МСНТ типа “зигзаг”. Хиральные трубки могут занимать промежуточное положение. Степень гранености растет с увеличением диаметра, возрастая при движении от внутренних стенок к внешним.

На рис. 5 выполнено сравнение функции отклонения от цилиндричности  $\eta(\varphi)$  для наружных стенок пятистенных НТ “кресло” (84, 84)@(91, 91)@(98, 98)@(105, 105)@(112, 112) и пятистенных хиральных НТ (80, 40)@(88, 44)@(98, 49)@(106, 53)@(116, 58), рассчитанных методом силового поля для  $WS_2$  и  $WSe_2$ . Сечения указанных трубок приведены на рис. S2a, S2b, S3a, S3b. На рис. 5a хорошо видно, что для трубки типа “кресло” результаты для дисульфида и диселенида вольфрама практически совпадают. Полученные функции проявляют характерный период, равный  $2\pi/\Delta n_{NT}$  ( $\sim 51.4^\circ$  при  $\Delta n_{NT} = 7$ ), что говорит о потенциально семигранной структуре. Фасеточность многостенных нанотрубок была обоснована в работе [46] с точки зрения закономерностей межслоевой упаковки в углеродных и нитрид-борных МСНТ. Авторы [46] обнаружили, что выше некоторого критического диаметра ахиральные многостенные нанотрубки демонстрируют равномерно расположенные осевые грани, число которых фактически равно разнице индексов хиральности соседних стенок. Этот вывод полностью согласуется с нашими результатами.

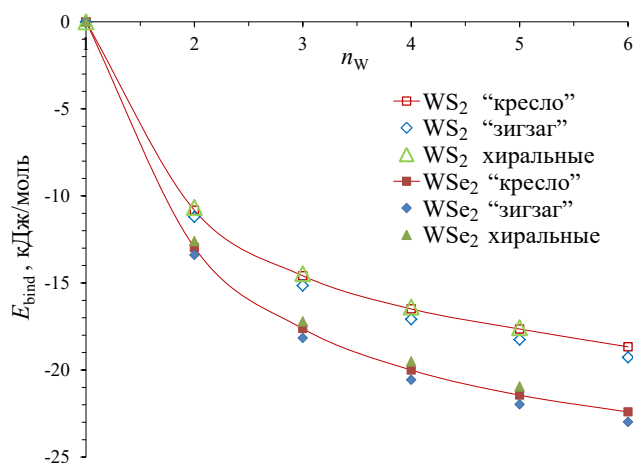
Хиральная трубка (рис. S2b, S3b) проявляет примерно такую же степень отклонения от цилиндричности, что и трубка типа “кресло”, но функция  $\eta(\varphi)$  не имеет выраженной периодичности. Это свидетельствует о том, что ее форма не соответствует какому-либо правильному многограннику, это, возможно, связано с рассмотренным выше способом построения прекурсора для этой трубки, использующим перемежающиеся значения  $\Delta n_{NT}$ .

Наружные стенки трубок  $WS_2$  и  $WSe_2$  типа “зигзаг” с хиральностями (142, 0)@(154, 0)@(166, 0)@(178, 0)@(190, 0) имеют отклонения от периодичности на порядок меньше, чем для двух рассмотренных выше трубок. Поэтому мы не включили для нее зависимость  $\eta(\varphi)$  в рис. 5, однако ее сечение показано на рис. S2b, S3b.

На рис. 6, 7 представлены зависимости энергии связывания  $E_{bind}$  (формула (6)) и энергии сворачивания  $E_{str}$  (формула (7)) от числа стенок



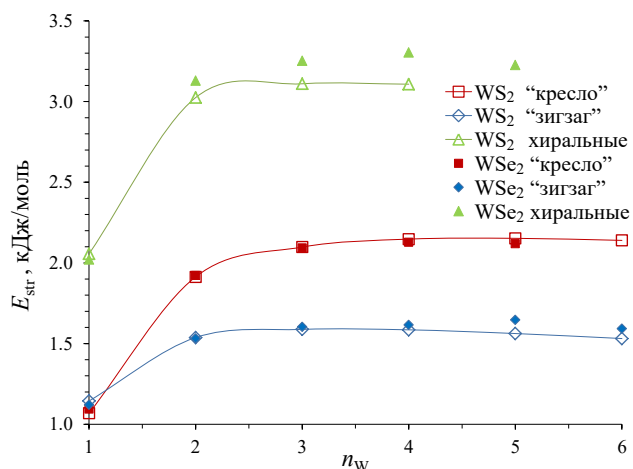
**Рис. 5.** Функция отклонения от цилиндричности  $\eta(\varphi)$  для внешних стенок пятистенных нанотрубок  $\text{WS}_2$  и  $\text{WSe}_2$ : (а) — функция  $\eta$  для НТ “кресло”  $(84, 84)@(91, 91)@(98, 98)@(105, 105)@(112, 112)$ ; (б) — функция  $\eta$  для хиральной НТ  $(80, 40)@(88, 44)@(98, 49)@(106, 53)@(116, 58)$ .



**Рис. 6.** Зависимости энергии связывания ( $E_{\text{bind}}$ ) от числа стенок в многостенных нанотрубках  $\text{WS}_2$  и  $\text{WSe}_2$ . Представлены данные для ахиральных (“кресло” и “зигзаг”) и хиральных нанотрубок, полученные методом молекулярной механики.

в многостенных нанотрубках  $\text{WS}_2$  и  $\text{WSe}_2$ . Эти две величины соответствуют двум различным эффектам: 1) стабилизации нанотрубки в результате межстенного взаимодействия и 2) дестабилизации из-за деформации нанослоев при сворачивании.

Как видно из рис. 6, кривые  $E_{\text{bind}}(n_w)$  для нанотрубок  $\text{WSe}_2$  располагаются ниже, чем кривые для нанотрубок  $\text{WS}_2$ , на  $\sim 4$  кДж/моль в области больших диаметров. Таким образом, стабилизирующее взаимодействие между стенками в МСНТ  $\text{WSe}_2$  сильнее, чем в МСНТ  $\text{WS}_2$ , что, надо полагать, связано с большей интенсивно-



**Рис. 7.** Зависимости энергии образования ( $E_{\text{str}}$ ) из мультислоев от числа стенок в многостенных нанотрубках  $\text{WS}_2$  и  $\text{WSe}_2$ . Представлены данные для ахиральных (“кресло” и “зигзаг”) и хиральных нанотрубок, полученные методом молекулярной механики.

стью ван-дер-ваальсовых сил между более объемными атомами Se. Для рассмотренных моделей МСНТ  $\text{WSe}_2$  и  $\text{WS}_2$  кривые  $E_{\text{bind}}(n_w)$  для хиральности “зигзаг” лежат немного ниже кривых других типов хиральности для того же состава, это коррелирует с тем, что межстенные расстояния в МСНТ типа “зигзаг” являются наименьшими (рис. 4).

Как следует из рис. 7, энергия образования МСНТ из мультислоев для хиральных МСНТ из  $\text{WS}_2$  и  $\text{WSe}_2$  различается не сильно (в десятые доли кДж/моль), а для ахиральных — практически совпадает. Это обстоятельство в основном связа-

но с тем, что в области диаметров 100–200 Å энергия сворачивания одностенных нанотрубок мала и имеет порядок 1–2 кДж/моль для нанотрубок обоих составов. При увеличении числа стенок кривые  $E_{\text{str}}(n_w)$  выходят на плато в интервале  $n_w$  от 3 до 6. Однако энергии образования МСНТ из нанослоев заметно различаются для разных типов хиральности. Они убывают в ряду хиральные > “кресло” > “зигзаг” как для  $\text{WSe}_2$ , так и для  $\text{WS}_2$ . Большие значения  $E_{\text{str}}$  для хиральных трубок, скорее всего, связаны с меньшими значениями диаметров рассмотренных МСНТ по сравнению с диаметрами ахиральных трубок (рис. 4). Различия между МСНТ “кресло” и “зигзаг”, по-видимому, обусловлены их разной геометрической структурой. Из-за искажения формы стенок в сторону гранености трубки типа “кресло” имеют более “рыхлую” структуру, что, как хорошо видно на рис. 4, выражается в больших средних межстенных расстояниях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложено силовое поле для моделирования нанотрубок на основе слоистых модификаций диселенида вольфрама. Параметры силового поля настраивали на слоистых поли типах объемных кристаллов, монослоев, бислоев и нанотрубок малого диаметра. Сравнение с результатами квантово-химических расчетов подтвердило, что предложенное поле хорошо воспроизводит энергии сворачивания одностенных нанотрубок, а также энергии связывания и энергии образования двустенных нанотрубок. Кроме того, силовое поле удовлетворительно передает периоды, диаметры, и межстенные расстояния в двустенных нанотрубках. Выбор конкретных многостенных нанотрубок для молекулярно-механического моделирования в настоящей работе продиктован тем, что одной из ее целей было сравнение свойств МСНТ  $\text{WSe}_2$  и  $\text{WS}_2$ . Поэтому для моделирования МСНТ диселенида вольфрама были выбраны те же ключевые объекты, что были изучены ранее в случае дисульфида вольфрама. Анализ отклонений формы стенок рассматриваемых нанотрубок от цилиндрической поверхности показал, что для обоих составов наибольшее отклонение в сторону гранености наблюдается у нанотрубок типа “кресло” и рассмотренных хиральных нанотрубок. У трубок

типа “зигзаг” наблюдаемые искажения на порядок меньше.

Расчеты показали, что среди рассмотренных многостенных нанотрубок одинакового диаметра наиболее устойчивыми по отношению к соответствующим нанослоям  $\text{WSe}_2$  и  $\text{WS}_2$  являются трубки “зигзаг”, а хиральные трубки менее устойчивы, чем ахиральные. Рассчитанные межстенные расстояния для изученных моделей хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, они на  $\sim 0.3$  Å больше для нанотрубок  $\text{WSe}_2$ . Несмотря на это, стабилизирующий вклад от межстенного взаимодействия в МСНТ  $\text{WSe}_2$  больше, чем в МСНТ  $\text{WS}_2$ , что, надо полагать, связано с большей интенсивностью вандер-ваальсовых сил между более объемными и более поляризуемыми атомами Se.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны Ресурсному центру “Вычислительный центр СПбГУ” за предоставленные вычислительные ресурсы и помощь в проведении высокопроизводительных расчетов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 23-23-00040, <https://rscf.ru/project/23-23-00040/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24120169>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Musfeldt J.L., Iwasa Y., Tenne R.* // *Phys. Today*. 2020. V. 73. № 8. P. 42. <https://doi.org/10.1063/PT.3.4547>
2. *Bar-Saden M., Tenne R.* // *Nat. Mater.* 2024. V. 23. P. 310. <https://doi.org/10.1038/s41563-023-01609-x>
3. *Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Carbon nanotubes: Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. Berlin: Springer, 2008.

4. *Schaibley J.R., Yu H., Clark G. et al.* // *Nat. Rev. Mater.* 2016. V. 1. P. 16055.  
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.55>
5. *Yomogida Y., Miyata Y., Yanagi K.* // *Appl. Phys. Express.* 2019. V. 12. P. 085001.  
<https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab2acb>
6. *Heming X., Xinyu C., Song L. et al.* // *Nano Lett.* 2021. V. 21. P. 4937.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00497>
7. *Sun Y., Xu S., Xu Z. et al.* // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. P. 5391.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-33118-x>
8. *Yomogida Y., Kainuma Y., Endo T. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 116. P. 203106.  
<https://doi.org/10.1063/5.0005314>
9. *Sinha S.S., Yadgarov L., Aliev S.B. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. P. 6324.  
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10784>
10. *Kumar S., Schwingenschlogl U.* // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 1278.  
<https://doi.org/10.1021/cm504244b>
11. *Chuang H.-J., Tan X., Ghimire N.J. et al.* // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 3594.  
<https://doi.org/10.1021/nl501275p>
12. *Galvan D.H., Rangel R., Adem E.* // *Fullerene Sci. Technol.* 2000. V. 9. P. 15.  
<https://doi.org/10.1080/10641220009351392>
13. *Kim H., Yun S.J., Park J.C. et al.* // *Small.* 2015. V. 11. P. 2192.  
<https://doi.org/10.1002/sml.201403279>
14. *Sreedhara M.B., Miroshnikov Y., Zheng K. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. P. 10530.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c03187>
15. *An Q., Xiong W., Hu F. et al.* // *Nat. Mater.* 2024. V. 23. P. 347.  
<https://doi.org/10.1038/s41563-023-01590-5>
16. *Ghosh S., Bruser V., Kaplan-Ashiri I. et al.* // *Appl. Phys. Rev.* 2020. V. 7. P. 041401.  
<https://doi.org/10.1063/5.0019913>
17. *Bandura A.V., Lukyanov S.I., Domnin A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. P. 1582.  
<https://doi.org/10.1134/S003602362360209X>
18. *Bandura A.V., Lukyanov S.I., Domnin A.V. et al.* // *Comput. Theor. Chem.* 2023. V. 1229. P. 114333.  
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114333>
19. *Nielsen C.E.M., da Cruz M., Torche A. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2023. V. 108. P. 045402.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.045402>
20. *Bandura A.V., Lukyanov S.I., Kuruch D.D. et al.* // *Physica E.* 2020. V. 124. P. 114183.  
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114183>
21. *Evarestov R.A., Bandura A.V., Porsev V.V. et al.* // *J. Comput. Chem.* 2017. V. 38. P. 2581.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.24916>
22. *Evarestov R.A., Kovalenko A.V., Bandura A.V. et al.* // *Mater. Res. Express.* 2018. V. 5. P. 115028.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadf00>
23. *Evarestov R.A., Kovalenko A.V., Bandura A.V. et al.* // *Physica E.* 2020. V. 115. P. 113681.  
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113681>
24. *Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al.* // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2018. V. 8. № 4. P. e1360.  
<https://doi.org/10.1002/wcms.1360>
25. *Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al.* // *CRYSTAL17 User's Manual.* University of Turin. Torino, 2018.
26. *Pacios L.F., Christiansen P.A.* // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 2664.  
<https://doi.org/10.1063/1.448263>
27. *Ross R.B., Powers J.M., Atashroo T. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. P. 6654.  
<https://doi.org/10.1063/1.458934>
28. *Heyd J., Scuseria G.E., Ernzerhof M.* // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 8207.  
<https://doi.org/10.1063/1.1564060>
29. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // *Phys. Rev. B.* 1976. V. 13. № 12. P. 5188.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
30. *Grimme S.* // *J. Comput. Chem.* 2006. V. 27. P. 1787.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
31. *Deb K., Jain H.* // *IEEE Trans. Evol. Comput.* 2014. V. 18. P. 577.  
<https://doi.org/10.1109/TEVC.2013.2281535>
32. *Bhesdadiya R.H., Trivedi I.N., Jangir P. et al.* // *Cogent Eng.* 2016. V. 3. P. 1269383.  
<https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1269383>
33. *Xue X., Lu J., Chen J.* // *CAAI Trans. Intelligence Technol.* 2019. V. 4. P. 135.  
<https://doi.org/10.1049/trit.2019.0014>
34. *Chen L., Gu Q., Wang R. et al.* // *Sustainability.* 2022. V. 14. P. 10766.  
<https://doi.org/10.3390/su141710766>
35. *Gale J.D., Rohl A.L.* // *Mol. Simulation.* 2003. V. 29. № 5. P. 291.  
<https://doi.org/10.1080/0892702031000104887>
36. *Bader R.F.W.* // *Acc. Chem. Res.* 1985. V. 18. P. 9.  
<https://doi.org/10.1021/ar00109a003>
37. *Jishi R.A., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G.* // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 16671.  
<https://doi.org/10.1103/physrevb.47.16671>
38. *Barros E.B., Jorio A., Samsonidze G.G. et al.* // *Phys. Rep.* 2006. V. 431. P. 261.  
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2006.05.007>
39. *Damnjanovic M., Nikolic B., Milosevic I.* // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 033403.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.033403>
40. *Marana N.L., Noel Y., Sambrano J.R. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 125. P. 4003.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c01682>
41. *Nguyen M.A.T., Gupta A.S., Shevrin J. et al.* // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 9871.  
<https://doi.org/10.1039/c8ra01497c>
42. *Xu K., Wang F., Wang Z. et al.* // *ACS Nano.* 2014. V. 8. № 8. P. 8468.  
<https://doi.org/10.1021/nn503027k>

43. Krause M., Mucklich A., Zak A. et al. // Phys. Status Solidi B. 2011. V. 248. P. 2716.  
<https://dx.doi.org/10.1002/pssb.201100076>
44. Bandura A.V., Evarestov R.A. // J. Comput. Chem. 2014. V. 35. P. 395.  
<https://dx.doi.org/10.1002/jcc.23508>
45. Bandura A.V., Evarestov R.A. // Surf. Sci. 2015. V. 641. P. 6.  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.04.027>
46. Leven I., Guerra R., Vanossi A. et al. // Nature Nanotech. 2016. V. 11. P. 1082.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2016.151>

## DERIVATION OF A FORCE FIELD FOR COMPUTER SIMULATIONS OF MULTI-WALLED NANOTUBES.

### II. TUNGSTEN DISELENIDE

A. V. Bandura<sup>a</sup>, \*, S. I. Lukyanov<sup>a</sup>, A. V. Domnin<sup>a</sup>, D. D. Kuruch<sup>a</sup>, and R. A. Evarestov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Quantum Chemistry Department, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

\*e-mail: a.bandura@spbu.ru

We propose a force field designed to model multi-walled WSe<sub>2</sub> nanotubes whose size is beyond the capabilities of *ab initio* methods. The parameterization of interatomic potentials is successfully tested on single-walled and double-walled nanotubes, the structure of which is determined using non-empirical calculations. The above force field was applied to model the structure and stability of chiral and achiral multi-walled WSe<sub>2</sub> nanotubes with diameters that approach experimental values. The properties of WSe<sub>2</sub>-based nanotubes are compared with the properties of analogous WS<sub>2</sub>-based nanotubes calculated using the force field, which was published in the previous paper I of this series. The interwall distances obtained from the simulations are in good agreement with recent measurements of these parameters for existing WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> nanotubes. It is found that the inter-wall interaction contributes to the stabilization of multi-walled nanotubes slightly more in the case of WSe<sub>2</sub> than in the case of WS<sub>2</sub>. Analysis of the deviation of the nanotube shape from the cylindrical one showed a close similarity of the structure of the tubes of both compositions.

**Keywords:** interatomic potentials, multiobjective optimization, genetic algorithms, multi-walled nanotubes, binding energy, strain energy, DFT calculations



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.26;544.174.3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕННЫХ  
МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. Л. М. Левченко<sup>а</sup>, А. К. Сагидуллин<sup>а</sup>, Н. И. Мацкевич<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.05.2024 г.

После доработки 06.08.2024 г.

Принята к публикации 15.08.2024 г.

Физико-химическими методами изучены окисленные углеродные материалы, полученные в процессе окисления мезопористого углеродного материала марки “Техносорб” 2–30%-ными растворами пероксида водорода. Методами ИК-спектроскопии, титриметрии и химического анализа показано, что при окислении углеродного материала на поверхности частиц образуются кислородсодержащие группы:  $sp^2$ -COOH,  $sp^3$ -C–OH,  $sp^2$ >C–OH,  $sp^2$ >C=O и др. На дифрактограммах окисленных углеродных материалов наблюдаются слабые широкие рефлексы, типичные для гидратированного оксида графита, с незначительным увеличением межплоскостного расстояния  $d_{002}$ . При окислении углеродного материала происходит также возрастание удельной поверхности и объема свободных пор без существенного разрушения наноблоков углеродного материала.

**Ключевые слова:** окисленные углеродные материалы, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, дифракционные исследования, электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, текстура, сорбенты

DOI: 10.31857/S0044457X24120172, EDN: IUUGDP

ВВЕДЕНИЕ

Химическая природа поверхностных групп оказывает большое влияние на адсорбционное взаимодействие активного компонента с углеродным носителем [1]. Хорошо известно, что на поверхности кристаллитов любых углеродных форм регулярное расположение углеродных связей нарушается с образованием “свободных” валентностей, которые очень реакционноспособны. Обычно большая часть этих свободных валентностей образует соединения с любыми присутствующими элементами. Наиболее важными и изученными поверхностными соединениями углерода являются соединения с кислородом и серой. Концевыми группами могут служить также и другие элементы, например хлор и водород [1].

Одним из эффективных методов модификации сорбентов на основе пористых углеродных материалов является обработка их поверхности окислителями ( $O_2$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$ ), что придает окис-

ленным углеродным материалам ионообменные свойства [1, 2].

Создание новых сорбентов по заданному компоненту невозможно без знания процессов окисления, физико-химических свойств получаемых окисленных материалов [1–7]. В связи с этим целью настоящей работы являлось физико-химическое изучение окисленных мезопористых углеродных материалов (УМ-О) на основе материала марки “Техносорб”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала был выбран мезопористый углеродный композиционный материал марки “Техносорб” (УМ), выпускаемый Центром новых химических технологий ИК СО РАН [6]. Для исследований использовали УМ с размером частиц 0.7–1.5 мм, предварительно очищенный концентрированной HCl (ос. ч.) для удаления примесей и высушенный в течение 5 ч при 100°C [8–12]. Характеристики исходного углеродного материала: удельная поверх-

ность  $391 \pm 8 \text{ м}^2/\text{г}$ , пикнометрическая плотность  $2.05 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ , объем свободных пор (ОСП)  $62.1 \pm 1.8 \text{ об. \%}$ , содержание суммы примесей металлов 116 м.д. (Na, Ca, Mg, Al, Si, Fe и др.).

Окисление УМ осуществляли по методике [12] в течение 2 ч 2–30%-ным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  (х. ч.) при температуре 25–70°C, соотношение т (твердое) : ж (жидкое) = 1 г : 10 мл. Полученные окисленные образцы УМ-О (серии по 10 г) отфильтровывали и сушили в течение 5 ч при 100°C.

Электронные микрофотографии образцов были получены методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборах BS-350 (Tesla, Brno, Чехия) и JSM-6460-LV (Jeol, Япония). Энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектры (EDS) поверхности УМ-О (углеродный материал окисленный) получены на приборе JSM-6460-LV с приставкой INCA Energy-350.

ИК-спектры исследуемых материалов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в диапазоне 400–4000  $\text{см}^{-1}$ . С целью сравнения и оценки съемку ИК-спектров во всех исследованиях проводили в одинаковых условиях с навесками  $1.0 \pm 0.1 \text{ мг}$ , растертыми в 150 мг тщательно высушенного KBr. Учитывая очень малую прозрачность черных образцов УМ и УМ-О в ИК-области, для получения качественных спектров использовали компьютерную обработку: коррекцию базовой линии, сглаживание спектров, растяжку шкалы поглощения для усиления сигналов.

КР-спектры получены на Раман-спектрометре Triplemate (SPEX, США), оборудованном микроскопом. В отдельных случаях съемку КР-спектров проводили при температуре 2.8 К.

Компьютеризованный рентгеновский дифрактометр Dron-Seifert-RM4 применяли для прецизионной записи порошкограмм [13, 14]. Использовали отфильтрованное монохроматизованное  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение в режиме пошаговой съемки через  $0.02^\circ$ – $0.05^\circ$  в интервале углов  $2\theta = 8^\circ$ – $85^\circ$  с набором импульсов  $n \times 10^3$ – $n \times 10^4$  по самому интенсивному рефлексу. Предварительно проводили проверку стабильности и воспроизводимости дифрактограмм. В качестве держателей образцов использовали кварцевые кюветы.

Для выявления слабых пиков дифракции в УМ-О применяли стандартные приемы получения разностных дифрактограмм, т.е. из дифрак-

тограмм УМ-О, предварительно нормированных по интенсивности главного пика 002, соответствующего УМ, вычитали дифрактограмму УМ с коэффициентом 0.95 с учетом формульных единиц УМ и УМ-О. Величины областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Шеррера:

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

где  $\lambda$  – длина волны излучения анода в Å;  $\beta$  – ширина рефлекса на половине его высоты, в радианах;  $\theta$  – угол, соответствующий положению максимума рефлекса, в градусах дуги;  $L$  – средний размер ОКР в Å.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные химического анализа и некоторые текстурные параметры окисленных углеродных материалов при температурах 25, 70°C и концентрации пероксида водорода 2, 5, 10, 15, 20, 30%.

Наблюдаемые при окислении УМ изменения в морфологии и поверхности частиц хорошо согласуются с объемными свойствами материалов, в том числе с уменьшением удельной поверхности УМ-О от 390 до 366  $\text{м}^2/\text{г}$ , а также с увеличением объема свободных пор, за исключением образца УМ-О 70–30, от 62.1 до 65.2 об. % (табл. 1).

### *Морфология частиц УМ и УМ-О*

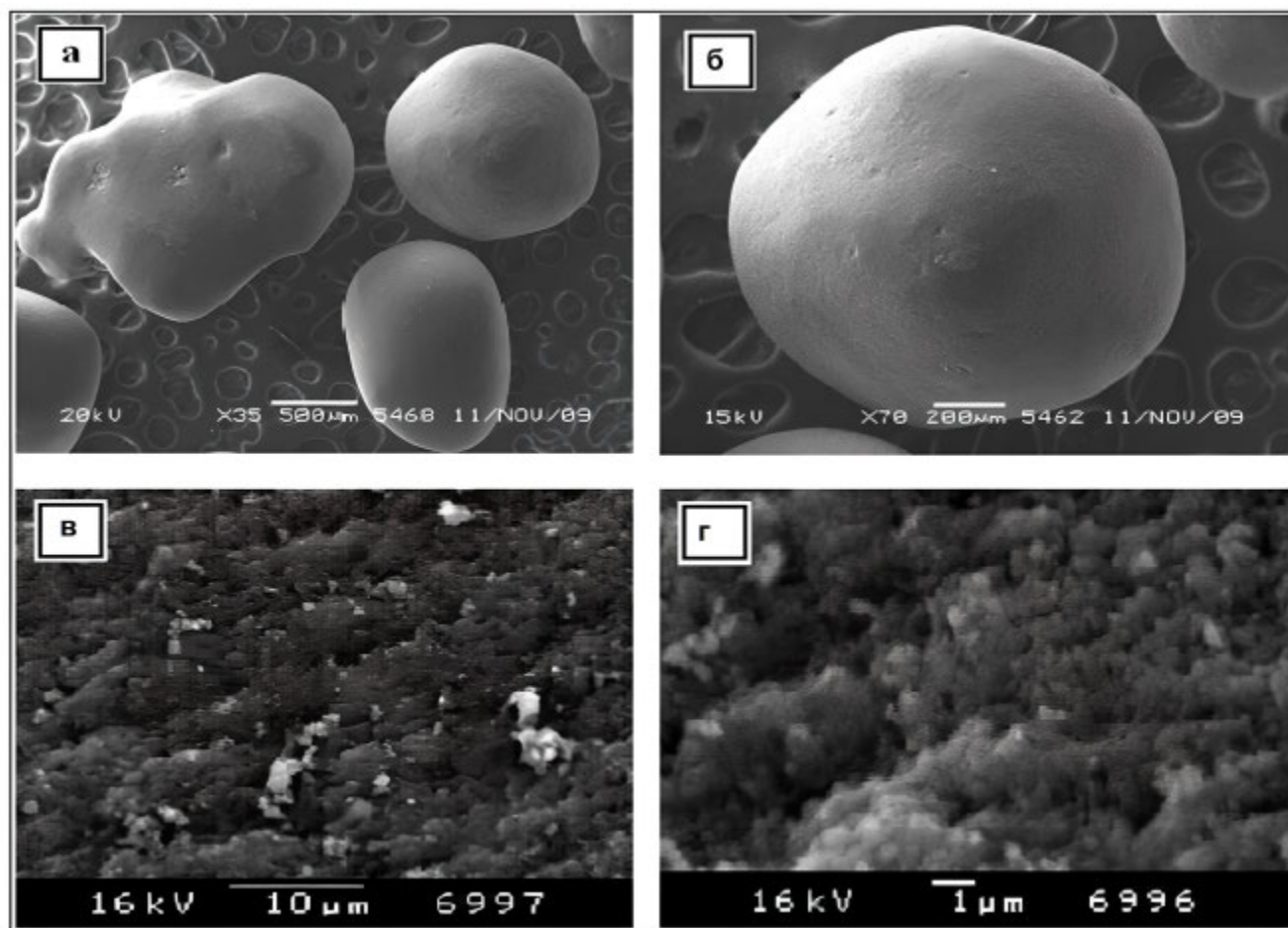
Электронные микрофотографии приведены на рис. 1, 2. В табл. 2 представлены данные EDS по определению кислорода на разных участках поверхности и в кавернах УМ и УМ-О. По данным растровой электронной микроскопии, частицы УМ имеют округлую форму (рис. 1а, 1б) размером 400–800 мкм, в них имеются мелкие и крупные отверстия диаметром от 30–50 до 200 мкм и глубиной до 5–10 мкм. Поверхность макрочастиц УМ при увеличении в 5–50000 раз (рис. 1в, 1г) выглядит похожей на асфальт, сформированный из прочно связанных пористых микроблоков почти упорядоченной формы размером 0.2–0.5 мкм (2000–5000 Å). На поверхности “асфальтовой структуры” УМ (увеличение в 5000 раз, рис. 1в, 1г) имеется небольшое количество изолированных частиц примесей размером 2–5 мкм без выраженных эффектов межграницной связности. При этом структура межчастичных мостиков связности между микрочастицами УМ занимает до 50% видимого объема.

**Таблица 1.** Химический состав и текстурные параметры УМ и УМ–О

УМ– <i>t</i> , °C– C <sub>H2O2</sub>	Данные определений, мас. %			Σ микро- примесей, м.д.	О <sub>расч</sub> , мас. %* и данные [12]**	Удельная поверхность (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	ОСП, отн. %
	С	Н	N				
УМ	99.5	0.9	0	114	1.40	391 ± 8	62.1 ± 1.8
УМ 25–0	98.30	0.20	0	114	1.49	391 ± 8	62.1 ± 1.8
УМ–О 25–2	98.30	0.20	0.07	662	1.38	389 ± 8	63.04 ± 1.76
УМ–О 25–5	97.80	0.20	0.07	828	1.87	373 ± 5	61.6 ± 0.9
УМ–О 70–10	97.45	0.15	–	333	2.37	384 ± 16	62.5 ± 1.9
УМ–О 70–15	97.40	0.20	0.07	381	2.31	365 ± 3	65.9 ± 2.7
УМ–О 70–20	97.10	0.15	0.09	485	2.63	392 ± 20	65.2 ± 2.5
УМ–О 70–30	96.45	0.15	0.08	349	3.30	366 ± 17	60.44 ± 0.84

\*Разность [100% – С – Н – N – Σ микропримесей] (курсив). Погрешность ±0.3–0.5%.

\*\* Расчет по данным титриметрии (сумма СООН и ОН) [12]. Погрешность ±0.5%.



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии УМ: а, б – форма частиц и внешний вид моночастицы (×35 и ×70 – РЭМ BS-350) соответственно; в, г – морфология поверхности частицы (×5000 и ×50000 – РЭМ JSM-6460–LV).

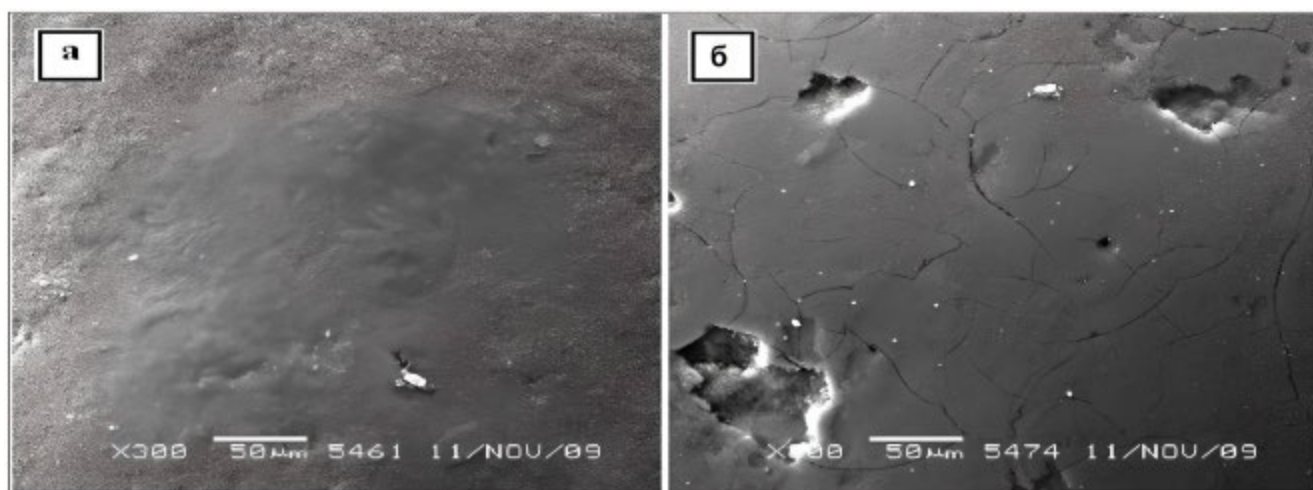


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности УМ (а) и УМ-О 70–30 (б).

Таблица 2. Количество кислорода на поверхности УМ и УМ-О по данным EDS, отн. %

УМ		УМ-О 0–30	
на поверхности	в каверне	на поверхности	в каверне
$3.6 \pm 0.5$	$2.7 \pm 0.8$	$5.5 \pm 0.4$	$3.6 \pm 1.0$

В результате окисления наружная поверхность микрочастиц УМ претерпевает изменения. Из микрофотографий УМ и УМ-О (увеличение в 300–800 раз, рис. 2а, 2б) видно, что окисление приводит к образованию многоугольных ямок и каверн диаметром от 15 до 80–100 мкм. Также возникают трещины и рытвины травления шириной от 1.5–2 до 10 мкм с хорошо просматриваемым внутренним рельефом.

*Строение поверхности частиц УМ и УМ-О 70–30 по данным EDS, ИК- и КР-спектроскопии*

Из данных EDS, приведенных в табл. 2, следует, что поверхность частиц как УМ, так и УМ-70–30 обогащена кислородом, причем наружная поверхность гранул УМ и УМ-О содержит больше кислорода, чем поверхность рытвин и каверн. Следует отметить, что в крупных кавернах содержание кислорода существенно выше, чем в мелких. При этом поверхность УМ-О 70–30 содержит в 1.5 раза больше кислорода, чем поверхность УМ. Отношение между УМ-О 70–30 и УМ по кислороду равно 2.2–3.3 по данным метода титриметрии [12] (табл. 1). При этом содержание кислорода на поверхности, определенное методом EDS, в ~2 раза больше, чем рассчитанное по данным химического анализа. Это указывает на

то, что в процессе окисления происходят только поверхностные изменения.

Более подробная информация о типах функциональных групп, существующих на поверхности частиц УМ (а также в объеме частиц) и вновь образующихся групп на поверхности УМ-О, содержится в ИК- и КР-спектрах (рис. 3, 4). Необходимо отметить, что получение качественных ИК-спектров для “неудобных” образцов разных углеродных материалов, в том числе мезопористых нанокompозитных углеродных матриц и сорбентов типа НУМС, всегда являлось сложной задачей [15–24].

На рис. 3 видно, что ИК-спектры окисленных образцов отличаются от спектра исходного материала. В частности, в спектрах УМ-О, по сравнению с УМ, изменяются относительные интенсивности наблюдаемых полос поглощения, соответствующих колебаниям гидроксильных, карбонильных, карбоксильных и лактонных функциональных групп. Отнесение полос поглощения функциональных групп на поверхности УМ и УМ-О приведено в табл. 3 в сопоставлении с литературными данными [1, 17–19, 25–31] по расшифровке ИК-спектров различных окисленных углеродных материалов.

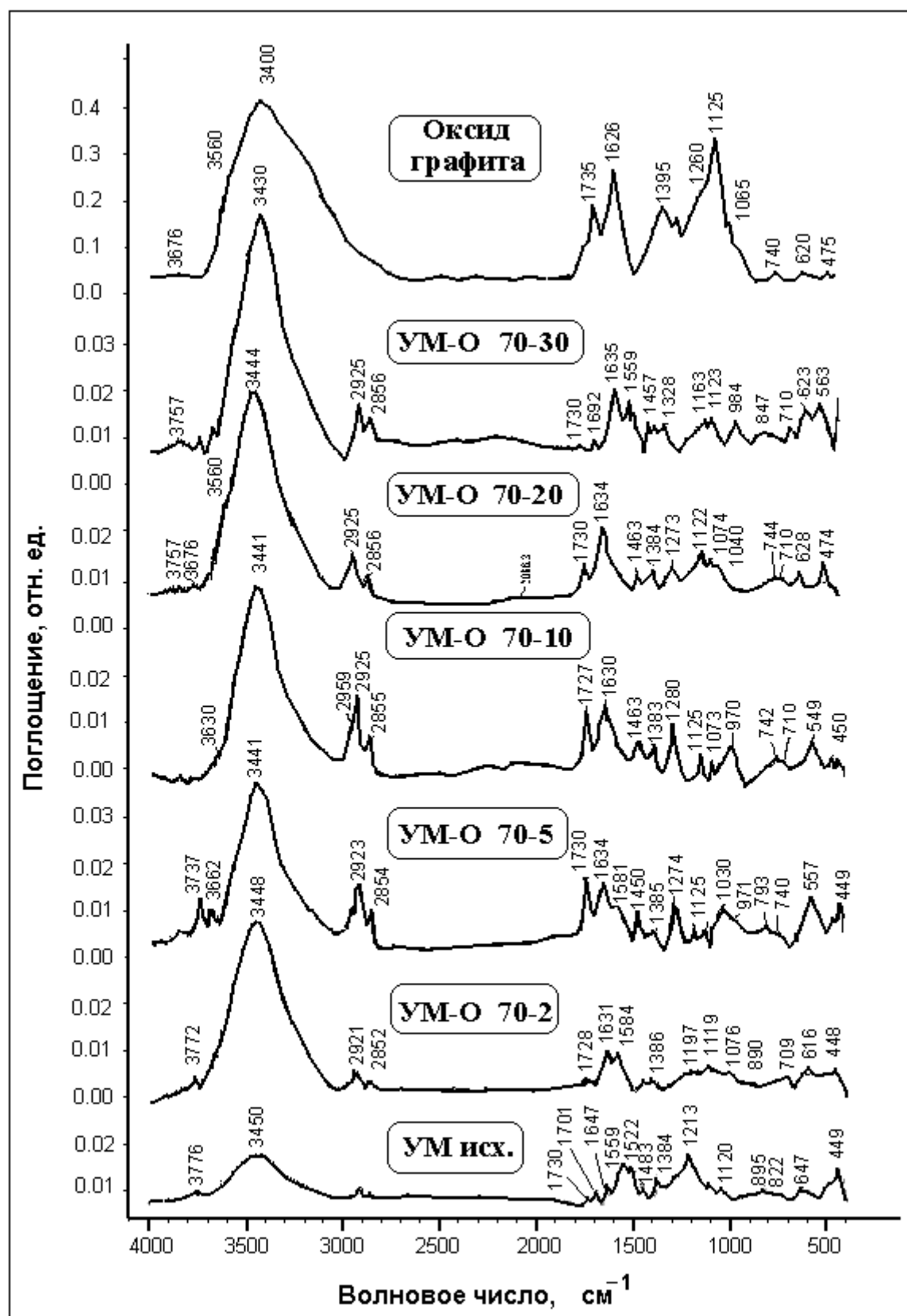


Рис. 3. ИК-спектры УМ и УМ-О (70°C).

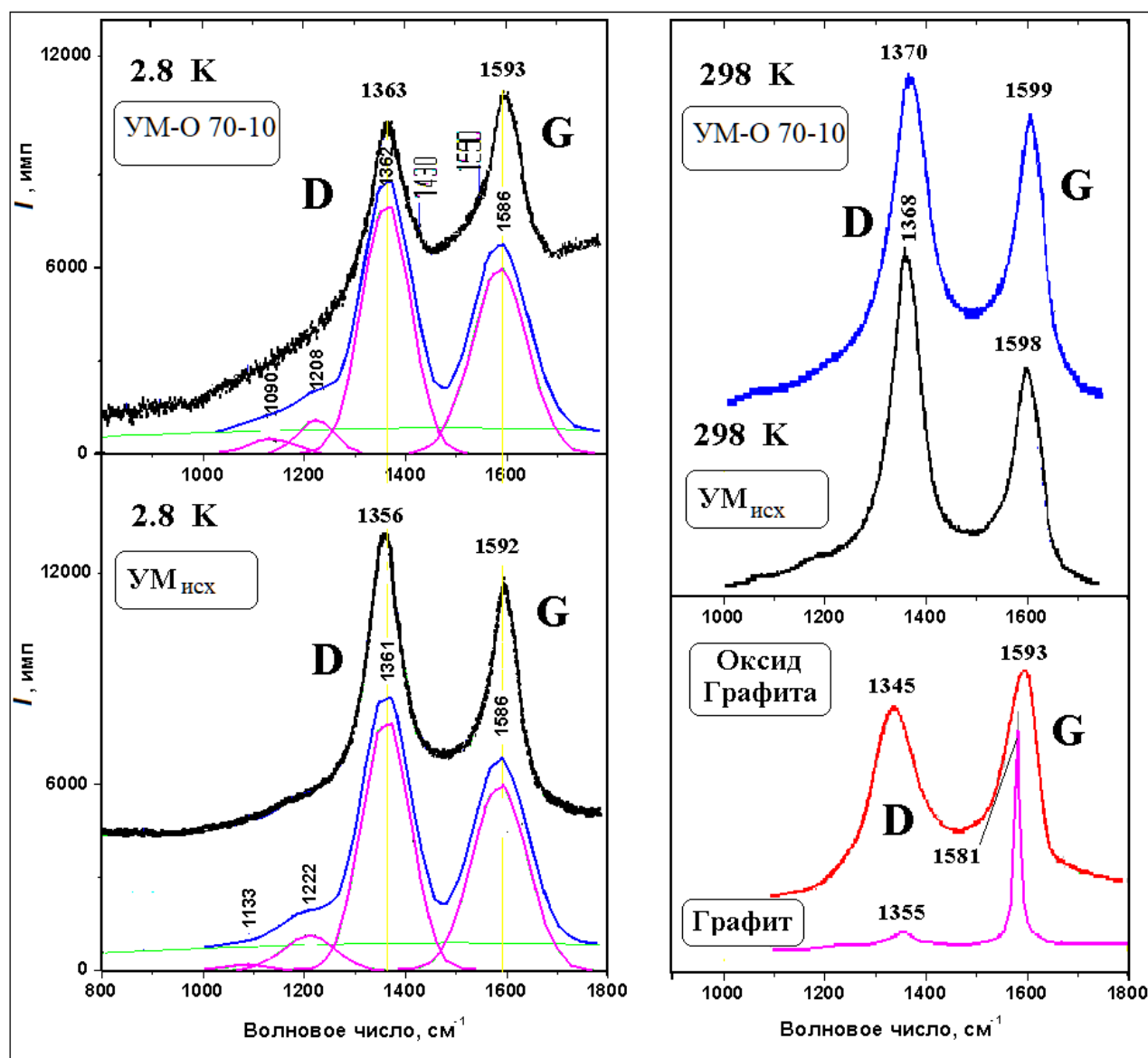


Рис. 4. КР-спектры УМ и УМ-О 70–10.

Наиболее интенсивные полосы поглощения УМ-О наблюдаются в интервалах частот  $3400\text{--}3700$  и  $1350\text{--}1790\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Полосы поглощения в области  $3400\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  связаны с колебаниями ОН-групп и  $\text{H}_2\text{O}$ . Колебания изолированных концевых карбонильных групп расположены при  $1730\text{ см}^{-1}$ , асимметричные валентные колебания группы  $\text{COO}^-$  — в области  $1550\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ , слабые полосы в диапазоне  $1350\text{--}1460\text{ см}^{-1}$  можно отнести к симметричным валентным колебаниям этой группы.

С ростом концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  для УМ-О в обсуждаемой области  $1550\text{--}1730\text{ см}^{-1}$  наблюдаются изменения, а именно: очень слабая полоса колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при  $1730\text{ см}^{-1}$  в спектре образца,

окисленного 2%-ным  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 и 10% становится более интенсивной, что связано с процессом окисления. При концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2 > 10\%$  интенсивность этой полосы постепенно уменьшается, а в ИК-спектре УМ-О после окисления 30%-ным  $\text{H}_2\text{O}_2$  полоса исчезает (рис. 3). При этом полоса колебаний  $\nu(\text{COO})^-$  образцов, окисленных  $\text{H}_2\text{O}_2$  концентрации 10% и выше, в интервале  $1630\text{ см}^{-1}$  увеличивается. Можно полагать, что увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  (от 10 до 30%) вызывает преобразование группы  $\text{C}=\text{O}$  в  $\text{COOH}$ . Это хорошо демонстрирует рис. 3.

Необходимо отметить, что относительно ИК-полос поглощения в диапазоне  $1380\text{--}1585\text{ см}^{-1}$



**Таблица 3.** Основные колебательные частоты ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) поверхностных функциональных групп УМ и УМ-О (окисленных при  $70^\circ\text{C}$ ) в области  $1780\text{--}960\text{ см}^{-1}$ 

УМ,	Условия получения УМ-О ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ , %)					Отнесение	Ссылка
	2%	5%	10%	20%	30%		
1730	1728	1730	1727	1730		$\nu(\text{C}=\text{O})$	[18]
1630	1631	1633	1630	1634	1635	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , $\delta(\text{H}_2\text{O})$	[1, 17, 19]
	1584	1581					
1550					1559		
1460		1460	1462	1463	1457	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	[1, 19]
	1386	1384	1383	1384	1383		
1270		1274	1279	1273		$\nu(\text{C}-\text{C})$	[17]
	1119	1124	1124	1122	1123	$\nu(\text{C}-\text{OH})$	[19]
1070	1076		1073	1073		$\nu(\text{C}-\text{O})$	[17]
					984	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ , $\nu(\text{C}-\text{C})$ , $\rho(-\text{CH}_2)$	[17]
		970	968				

существует несколько точек зрения. В работах [1, 2, 23] указано, что эти полосы относятся к полуторным  $sp^2$ -связям  $\text{C}-\text{C}$  в ароматических системах. Однако это отнесение представляется весьма спорным, поскольку интенсивность полосы при  $1380\text{--}1585\text{ см}^{-1}$  слишком мала для  $sp^2$ -связей  $\text{C}-\text{C}$ , доминирующих в графеновых слоях. Следует учесть, что впервые такая точка зрения была выдвинута Р.А. Фриделем и К.Л. Карлсоном в 1971 г. в порядке предположения на основании исследований ИК-спектров активированного угля, графита и других углеродных материалов [23]. Эти авторы впервые показали, что получение хорошо разрешенных ИК-спектров поглощения черных образцов таких углеродных материалов возможно при тщательном измельчении в стальной шаровой мельнице, причем процесс помола должен проводиться 48–96 ч либо в среде минерального масла, либо в воздушной среде. В то время было известно, что частички графита при интенсивном измельчении становятся очень мелкими и теряют кристалличность, что позволяет получать устойчивые суспензии, например препаратов коллоидного графита. К сожалению, авторы [23] не приняли во внимание, что процесс измельчения графита проводили в воздушной среде, в которой всегда присутствуют кислород и естественная влага, что могло приводить (и приводило) к замет-

ному окислению и обогащению поверхности частиц графита  $\text{O}$ -содержащими функциональными группами. Однако вследствие того, что физикохимия поверхностных явлений при таких процессах на период публикации работы [23] и в последующие годы не была изучена в должной мере, первая недоказанная в полной мере концепция происхождения полосы полуторных  $sp^2$ -связей  $\text{C}-\text{C}$  в ароматических системах распространилась в литературе. На текущий момент (до получения более убедительных данных и расчетов) авторы настоящей статьи считают, что обсуждаемые полосы при  $1315\text{--}1585\text{ см}^{-1}$  следует отнести к валентно-деформационным колебаниям ( $R$ ) краевых атомов  $sp^2$ - $\text{C}$ , связанных как с  $sp^2$ - $\text{C}$  контактирующей наночастицей УМ, так и с кислородом (это могут быть и карбонилы, и карбоксилы, и лактоны), которые находятся на границах  $sp^2$ - $\text{C}$ -наноблоков УМ и УМ-О [24].

Кроме того, в спектрах УМ и УМ-О (рис. 3) присутствуют валентные и деформационные колебания исследуемых поверхностных функциональных групп в области  $990\text{--}1270\text{ см}^{-1}$ , вероятное отнесение которых также представлено в табл. 3. Экспериментальные данные хорошо согласуются с моделированием, проведенным в работе [24].

Важную дополнительную информацию о строении поверхности УМ и УМ-О 70–10 содержат

КР-спектры, полученные при комнатной температуре и температуре 2.8 К (рис. 4), из которых следует, что спектры этих объектов весьма похожи на КР-спектры графита, имеющего сильно разрушенную поверхность [25, 26]. В спектрах УМ и УМ-О 70–10 (рис. 4) четко наблюдаются две интенсивные уширенные полосы в диапазонах 1328–1363 и 1576–1599  $\text{см}^{-1}$ . Положение полосы при 1593–1599  $\text{см}^{-1}$  в КР-спектрах УМ-О 70–10 весьма близко к известной величине 1580  $\text{см}^{-1}$  (так называемая G-полоса или  $E_{2g}^2$ -мода), отвечающей симметричным колебаниям связей  $sp^2$ -C– $sp^2$ -C фрагментов C–C плоской решетки, характерной для чистого графита, например типа HOPG [27]. Эта G-полоса в спектрах УМ и УМ-О 70–10, в отличие от графита, сдвинута на 19  $\text{см}^{-1}$  в область высоких частот и с максимальной вероятностью относится к колебаниям  $sp^2$ -углерода карбониллов и карбоксиллов, находящихся на краях структурообразующих  $sp^2$ -блоков исходного и окисленного УМ. Наличие колебаний связи углерода с кислородом как примесного пика к G-полосе графита отмечалось в [27, 31]. Поэтому вывод о вкладе карбониллов или карбоксиллов в широкий пик рассеяния в районе G-полосы вполне логичен и подтверждается данными ИК-спектров (рис. 3).

Вторая полоса в КР-спектрах УМ и УМ-О 70–10 (рис. 4) при 1363–1370  $\text{см}^{-1}$  (так называемая D-полоса, или  $A_{1g}$ -мода) по своему положению близка к значению 1350  $\text{см}^{-1}$ , характерному для тетраэдрического  $sp^3$ -углерода в алмазных пленках [27] и наноалмазах [28], и значению 1348  $\text{см}^{-1}$ , характерному для графита, поэтому ее можно отнести к суперпозиции колебаний как алмазоподобных связей, т.е. к связям  $sp^3$ -C– $sp^3$ -C, а также к любым связям  $sp^3$ -C–X в наноблоках (доменах) поверхностных слоев УМ, УМ-О и продуктах их превращений с тетраэдрической локальной геометрией, так и связей  $sp^2$ -C– $sp^2$ -C от фрагментов C–C плоской решетки. Следует отметить, что в изученных материалах в D-полосу вносят вклад колебания как связи  $sp^3$ -C–C, так и связи  $sp^3$ -C–ОН. А наноразмерность агрегатов таких нанокмозитов и значительные нарушения в ближнем порядке краев поверхностей УМ и УМ-О приводят к значительному уширению D-полосы и появлению уширенных слабых полос в низкочастотной области при 840–920, 1090–1130 и 1170  $\text{см}^{-1}$ .

Дополнительные данные о типах поверхностных связей в материалах УМ и УМ 70–10 можно получить из КР-спектров при 2.8 К. Анализ изменений отношения интенсивностей полос D и G в спектрах рис. 4 показывает, что при снижении температуры от 298 до 2.8 К величины D/G уменьшаются, но по-разному: для УМ снижение D/G незначительно (~20%), а для УМ-О 70–10 – почти в 2 раза. Это говорит о вымораживании колебательных и вращательных степеней свободы каких-то химических связей  $sp^2$ -C в УМ-О 70–10. Такие явления типичны для функциональных групп с водородными связями [27], и в нашем случае с наибольшей вероятностью это могут быть группы  $sp^2$ -COOH, связанные с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , находящимися на краях наноблоков строения УМ-О. Более слабое снижение интенсивностей G- и D-полос в УМ связано с тем, что в этом материале существенно меньше влаги и карбоксиллов, чем в окисленном УМ. Это подтверждается ИК-спектрами (рис. 3).

Главным результатом исследования УМ и УМ-О методом КР-спектроскопии является вполне однозначная фиксация двух типов координации углерода ( $sp^2$ - и  $sp^3$ -), а также наличие связей углерода с кислородом на поверхности частиц этих нанокмозитов, что дополнительно подтверждают данные ИК-спектров на рис. 3 и данные работ [29, 30].

#### *Строение частиц УМ и УМ-О по данным рентгеновской дифракции*

Приборные и разностные (расчетные) дифрактограммы УМ-О приведены на рис. 5, данные расчетов и основные характеристики – в табл. 4.

Как следует из рис. 5, дифракционные картины УМ и УМ-О внешне подобны и представлены набором нескольких широких рефлексов, характеристики которых перечислены в табл. 4. Основным пиком является широкий дифракционный максимум 002, соответствующий упорядоченной графитоподобной фазе. Межплоскостное расстояние  $d_{002}$  в процессе окисления УМ изменяется от 3.49 до 3.51 Å.

Различия между образцами УМ и УМ-О обнаруживаются в дифференциальных (разностных) дифрактограммах, полученных вычитанием дифракционных картин. Дифрактограммы представлены на рис. 5. В этих разностных функциях появляются широкие слабые рефлексы, на-

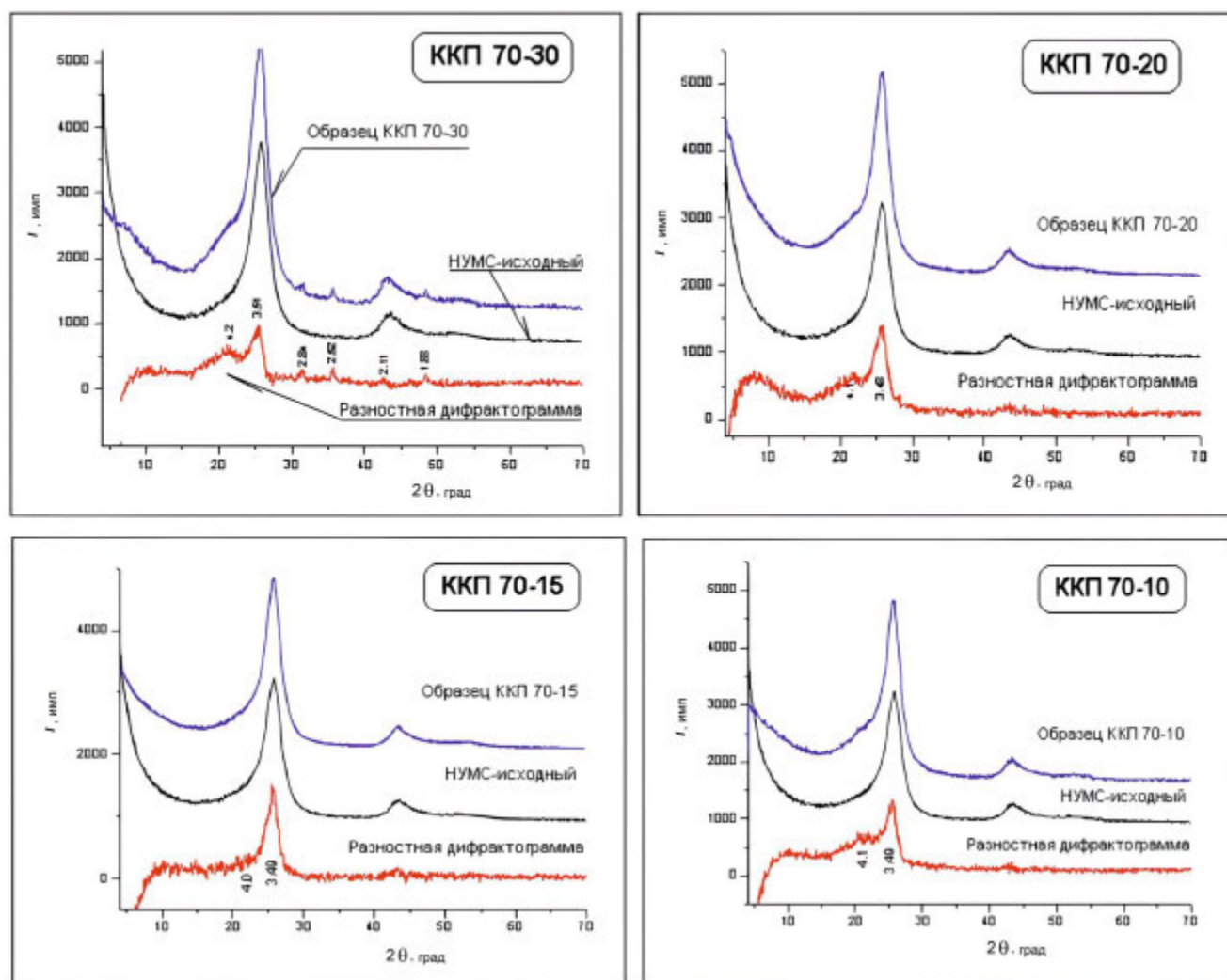


Рис. 5. Зависимость приборных и разностных (дифференциальных) дифрактограмм.

ложенные на основные рефлексы (002, 100, 101, 004) в малых и средних углах  $2\theta = 6^\circ\text{--}8^\circ$ ,  $12^\circ\text{--}15^\circ$ ,  $\sim 19^\circ$ ,  $\sim 30^\circ\text{--}32^\circ$  и  $41^\circ\text{--}42^\circ$  ( $d_n = \sim 26$ ,  $\sim 13.5$ ,  $7.9\text{--}8.2$ ,  $5.98\text{--}6.05$ ,  $4.1\text{--}4.2$ ,  $2.84$ ,  $2.52$  и  $1.88$  Å). Положения и межплоскостные расстояния  $d_n$  этих слабых широких пиков весьма близки к известным данным для порошкограмм гидратированного оксида графита [22].

*Строение УМ и УМ-О в зависимости от условий окисления в среде  $H_2O_2$*

Сопоставление размеров областей когерентного рассеяния между УМ и УМ-О показывает, что в направлении [001] (рефлекс 002) величины ОКР для сравниваемых углеродных материалов в пределах ошибки определения почти одинаковы  $\sim 30\text{--}36$  Å (табл. 4), что подтверждает наноразмерность этих материалов. При этом в ра-

диальном направлении наноблоки УМ и УМ-О состоят в основном из почти регулярных упаковок по 9–10 графеновых слоев. В направлениях, нормальных к плоскостям (100) и (101), размеры ОКР для УМ и УМ-О равны 29–45 Å для всех концентраций окислителя, кроме 30%  $H_2O_2$ , в котором ОКР оказалась в 3–4 раза больше (90–120 Å). Из-за близости величин ОКР по всем направлениям, нормальным к плоскостям ( $hkl$ ) (табл. 4), можно сделать вывод, что главные фрагменты строения частиц УМ и УМ-О состоят из связанных между собой наноразмерных глобул почти сферического строения.

Сравнение пикнометрической плотности исходного УМ  $2.05 \pm 0.03$  г/см<sup>3</sup> с теоретической величиной для графита  $2.27 \pm 0.01$  г/см<sup>3</sup> (лучшие бездефектные образцы природного графита имеют плотность  $2.23 \pm 0.01$  г/см<sup>3</sup> [30]) позволяет оце-

**Таблица 4.** Динамика изменений дифрактограмм и пикнометрической плотности УМ и УМ-О при различных концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$ 

Образец	2 $\theta$ , град	$d$ , Å	ОКР, Å ( $\pm 25\%$ )	Отнесение	Плотность пикнометрическая, г/см <sup>3</sup>
УМ	25.56	3.49	31	С. 002	$2.05 \pm 0.03$
	43.06	2.10	32	С. 100+101	
УМ-О 70–10	10.8	8.2	15–20	УМ-О	$2.03 \pm 0.01$
	21.7	4.1		УМ-О	
	25.60	3.49		С. 002	
	43.00	2.11		С. 100+101	
УМ-О 70–15	10.8	8.2	20–25	УМ-О	$1.89 \pm 0.02$
	14.8	5.98		УМ-О	
	22.2	4.0		УМ-О	
	25.88	3.49		С. 002	
	43.00	2.11		С. 100+101	
УМ-О 70–20	7.4	11.95	13–18	УМ-О	$1.88 \pm 0.01$
	14.8	5.98		УМ-О	
	22.6	4.1		УМ-О	
	25.83	3.48		С. 002	
	43.50	2.08		С. 100+101	
УМ-О 70–30	11.2	7.9	10–17	УМ-О	$1.85 \pm 0.04$
	22.2	4.2		УМ-О	
	25.30	3.51		С. 002	
	31.50	2.84		УМ-О	
	35.63	2.52		УМ-О	
	43.06	2.10		С. 100+101	
	48.42	1.88		УМ-О	

нить объем закрытых пор формообразующих частиц УМ, равный  $9.6 \pm 0.11$  отн. %.

Пикнометрическую плотность определяли в толуоле при температуре 24°C. Суммарная погрешность результата анализа  $\Delta = 11\%$ , расхождение между результатами параллельных определений не превышает 0.57 г/см<sup>3</sup>. Взвешиванием определяли массу пикнометрической жидкости, ее плотность, вычисляли объем пикнометрической жидкости, а затем объем и плотность изучаемого вещества.

Истинный объем пикнометра при температуре взвешивания пикнометра с водой ( $t$ , °C) рассчитывали по формуле:

$$V_t = M_t C_t, \quad (1)$$

где  $C_t$  — множитель, учитывающий плотность воды при  $t$ , °C и разность массы воды в воздухе и пустоте, определяли согласно [32];  $M_t$  — масса воды в воздухе, заполняющей пикнометры при температуре  $t$ , °C. Для нахождения из этих экспериментальных данных объемов пикнометров при любой другой температуре ( $T$ , °C) использовали уравнение:

$$V_T = M_t(C_t + C_{T-t}), \quad (2)$$

где второй поправочный множитель  $C_{T-t}$  учитывает термическое расширение стекла, из которо-

го изготовлен пикнометр. Значения этих множителей известны из справочной литературы [32]. Найденные по воде объемы пикнометров обозначим  $V_{\text{п}}$ . Для выполнения одного измерения необходимы два пикнометра (1 и 2). С помощью пикнометра 1 находим массу вещества в воздухе ( $M_{1\text{В}}$ ), массу толуола в пикнометре с веществом ( $M_{1\text{тол}}$ ) и совместную массу вещества и толуола в пикнометре 1 ( $M$ ). С помощью пикнометра 2 находим массу толуола в воздухе ( $M_{2\text{Т}}$ ).

Из экспериментальных данных вычисляем плотность толуола при температуре опыта ( $t$ , °C) по формуле:

$$d_{\text{тол}} = (M_{2\text{тол}} + 0.0012V_{2\text{п}})/V_{2\text{п}}, \quad (3)$$

где 0.0012 — плотность воздуха при нормальных условиях;  $V_{2\text{п}}$  — объем пикнометра 2 при температуре  $t$ , °C;  $M_{2\text{тол}}$  — масса толуола в пикнометре 2 в воздухе при  $t$ , °C.

Плотность исследуемого вещества вычисляем по формуле:

$$d_1 = \frac{M_{1\text{В}}}{V_{1\text{п}} - M_{1\text{тол}}/d_{\text{тол}}}, \quad (4)$$

где  $M_1$  — масса вещества, г;  $M_{1\text{тол}}$  — масса толуола в пикнометре с веществом, г;  $d_{\text{тол}}$  — плотность толуола, г/см<sup>3</sup>;  $V_{1\text{п}}$  — объем пикнометра, см<sup>3</sup>.

Для определения точного значения плотности вычисление продолжаем по следующей методике. Вычисляем массу порошка в пикнометре 1 в пустоте ( $K_{1\text{В}}$ ) по формуле:

$$K_{1\text{В}} = M_{1\text{В}}(1 + 0.0012/d_1), \quad (5)$$

находим совместную массу в пустоте ( $W$ ) вещества и заполняющего пикнометр 1 толуола:

$$W = M + 0.0012V_{1\text{п}}, \quad (6)$$

где  $M$  — совместная масса вещества и толуола в пикнометре 1 в воздухе.

Находим в пустоте массу толуола ( $K_{1\text{тол}}$ ), заполняющего пикнометр 1:

$$K_{1\text{тол}} = W - K_{1\text{В}}. \quad (7)$$

Находим объем толуола в пикнометре 1 ( $V_{1\text{тол}}$ ):

$$V_{1\text{тол}} = K_{1\text{тол}}/d_{\text{тол}}, \quad (8)$$

тогда объем порошка в пикнометре 1 составит

$$V_{1\text{В}} = V_{1\text{п}} - V_{1\text{тол}}. \quad (9)$$

Наконец, находим уточненную плотность вещества ( $d$ )

$$d = K_{1\text{В}}/V_{1\text{В}}. \quad (10)$$

Окончательный результат вычисляем как среднее арифметическое значение для двух параллельных определений. Расхождение между результатами двух параллельных определений ( $D_2$ ) не должно превышать допускаемых расхождений, вычисленных при доверительной вероятности  $P = 0.95$  по формуле:

$$D_2 = 2.8S_r d. \quad (11)$$

ОСП УМ составляет  $60 \pm 2.8$  отн. % и при окислении возрастает до  $65.2 \pm 2.5$  отн. %, т.е. на 8–12% по сравнению с исходным ОСП, что можно объяснить частичным вскрытием закрытых пор. Это предположение подтверждается как динамикой возрастания приведенной удельной поверхности, так и ходом уменьшения пикнометрической плотности при окислении УМ (рис. 6). Важно отметить, что уменьшению пикнометрической плотности УМ-О (с учетом закрытых пор) соответствует увеличение величины основного межплоскостного расстояния 002 с 3.45–3.49 Å в УМ до 3.51 Å в УМ-О.

#### Модель строения частиц УМ и УМ-О

Из рассмотренных данных колебательной спектроскопии и дифракционных методов вытекает, что микрочастицы мезопористых УМ-О являются нанокомпозитами.

В качестве основных объективных данных для проведения расчетов, построения модели и оценки возможной геометрии наноблоков УМ-О были взяты следующие экспериментально установленные факты:

- СООН и ОН являются доминирующими функциональными группами в УМ-О и присутствуют в основном только на поверхности наноблоков УМ-О, но не внутри их;

- СООН сосредоточены на краях монослоев  $sp^2$ -С, причем по стерическим причинам только половина атомов  $sp^2$ -С в предельном случае может быть связана с О (рис. 7а);

- ОН сосредоточены на наружных базальных слоях  $sp^3$ -С УМ-О, геометрия которых соответствует оксиду графита  $sp^3$ -С-ОН (рис. 7б);

- карбоксилы и гидроксилы в УМ-О, по данным химического анализа (табл. 1) и титриметрии [12], представлены примерно поровну;

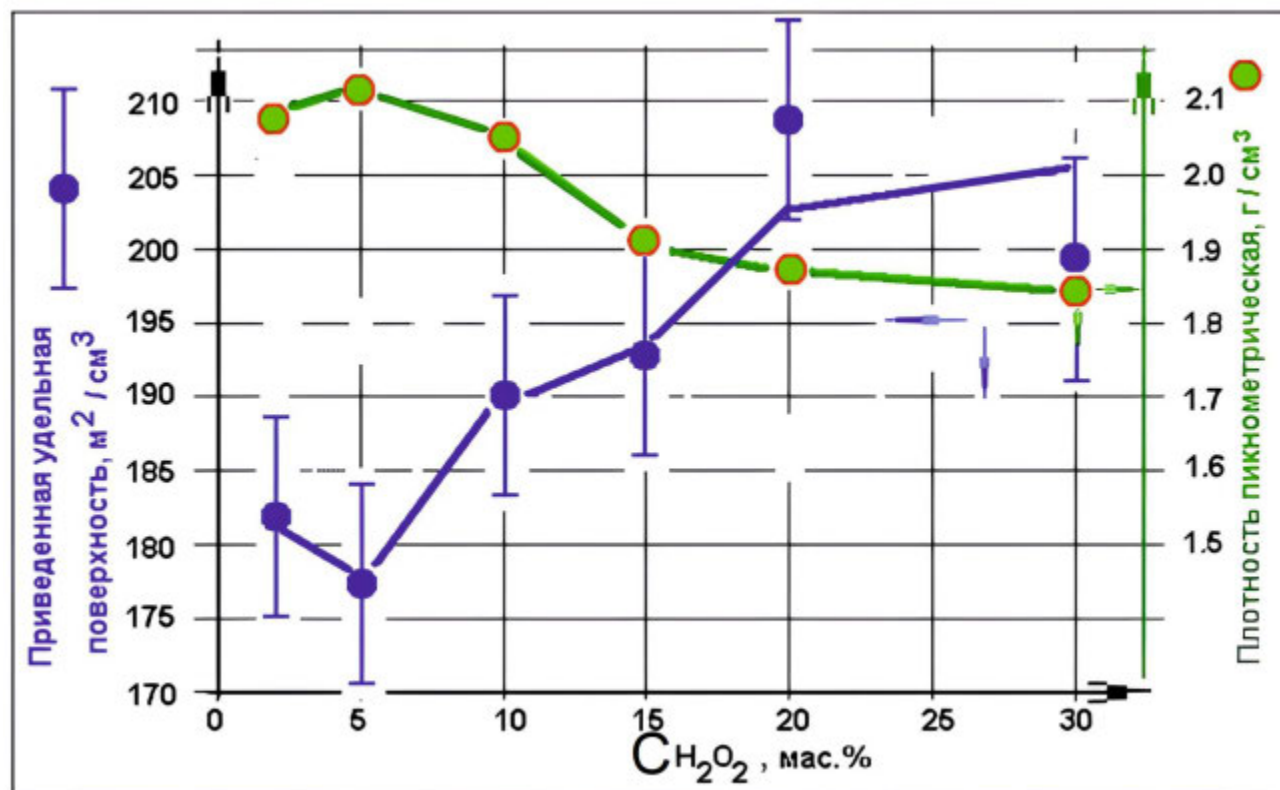


Рис. 6. Зависимости приведенной удельной поверхности и пикнометрической плотности от концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в продуктах окисления УМ при  $70^\circ\text{C}$ .

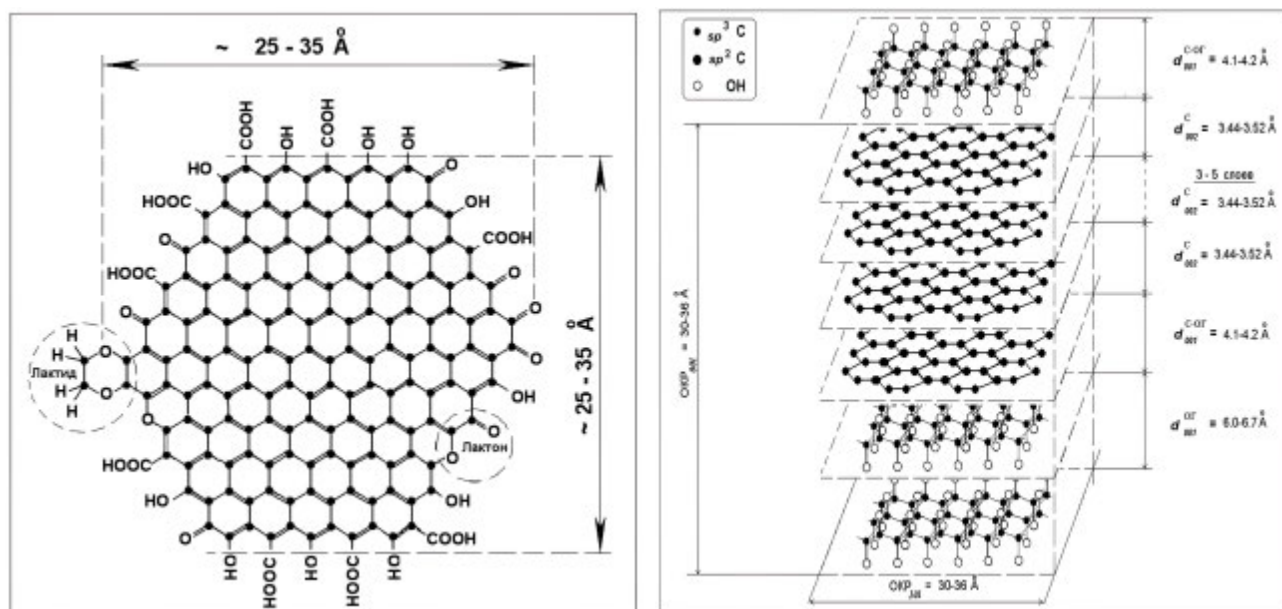


Рис. 7. Фрагмент внутреннего монослоя (а) и модель строения структурного наноблока УМ-О (б).



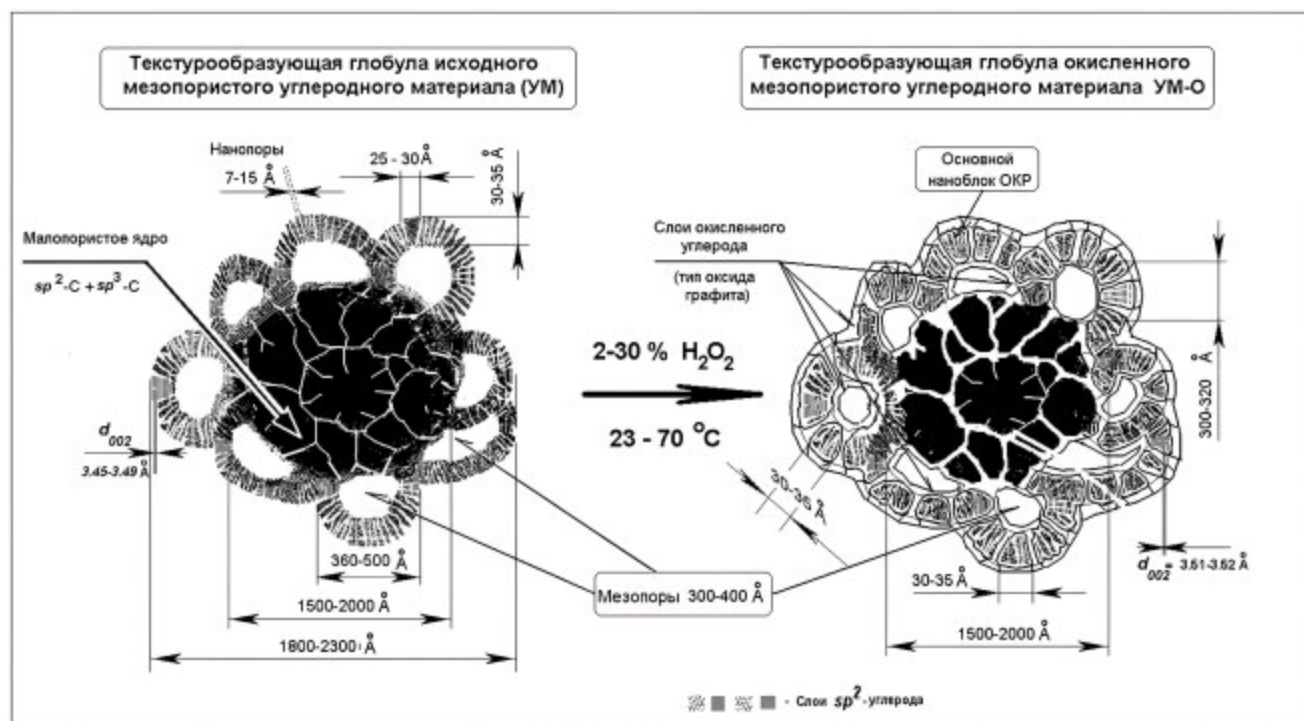


Рис. 8. Модель вероятного строения микроглобул нанокompозитных агрегатов УМ и УМ-О.

- объем свободных пор частиц УМ-О составляет 60–65 отн. %;
- величина удельной поверхности частиц УМ-О составляет 350–400 м<sup>2</sup>/г;
- поверхность макрочастицы УМ-О проявляет свойства фазы гидратированного низкоокисленного оксида графита;
- размеры основного наноблока УМ и УМ-О равны 30–35 Å;
- минимальный размер монослоя (ОКР) в направлении [001] равен 25–35 Å.

Модели вероятного строения фрагментов внутренних нанослоев, структурных наноблоков и нанокompозитных агрегатов окисленных мезопористых углеродных материалов УМ-О, геометрия которых удовлетворяет всей совокупности имеющихся данных по свойствам этих объектов, представлены на рис. 7 и 8.

Из данных рис. 7 следует, что структура основного наноблока строения наружного слоя микрочастицы УМ-О, вероятно, может определяться смешанослойным гибридом графита и оксида графита, в котором реализовано внутреннее ядро упаковок пяти–шести графеновых слоев  $sp^2$ -C с поперечным размером 25–35 Å (рис. 7а) и межплоскостным расстоянием  $d_{002}$  3.44–3.52 Å (рис. 7б). Базальные слои внешних и внутрен-

них поверхностей представлены гофрированными сетками  $sp^3$ -C–ОН с межплоскостными расстояниями от 4.1–4.2 до 6.0–6.7 Å (табл. 4), типичными для оксида графита [22, 30, 31, 33]. Величина межплоскостного расстояния  $d_{002}$  в модели на рис. 7 несколько больше, чем в графите политипа 6Н (3.334 Å), это связано с тем, что края внутренних  $sp^2$ -C-сеток связаны с кислородсодержащими краевыми группами, имеющими существенно большие габариты, чем углерод (рис. 7а).

Для построения модели вероятного строения агрегата наноблоков УМ-О необходимо определить диапазон размеров текстурующей глобулы и учесть очевидность существования в такой глобуле непористого ядра объемом не менее 30–35% от общего объема, которая вытекает из совместного рассмотрения величин объема свободных пор и плотности УМ-О (табл. 1). В частности, из величин [100% – ОСП] УМ и УМ-О вытекает оценка отношений размеров между образованиями из внутренних ядер непористых углеродных наноглобул ( $R_{\text{нп}}$ ), в которых сосредоточен практически весь ОСП, и общими размерами мезопористых текстурующих глобул ( $R_{\text{мпг}}$ ). Отношение радиусов  $R_{\text{нп}}/R_{\text{мпг}}$

обсуждаемых здесь непористых блоков строения и внешних размеров глобул равно ( $1.0 - [R_{\text{нп}}/R_{\text{мпп}}]^3 = 0.7-0.73$ ).

Вывод о наличии непористых углеродных наноглобул в частицах УМ-О вполне согласуется с предысторией УМ. Исходные УМ (сибуниты и техносорбы) образуются в результате двухстадийного процесса — осаждения слоев пиролитического углерода на фрактальные частички сажи, полученной при термоллизе газообразных углеводородов, с последующей высокотемпературной активацией полученных макрогранул в присутствии влаги и получением нужной структуры мезопор [4, 5]. Вполне естественно, что первая стадия пиролитического осаждения углерода на микро частички газовой сажи обязательно приводит к образованию центрального малопористого углеродного ядра, причем это ядро связано с соседними наноглобулами в основном по схеме образования алмазоподобных тетраэдрических блоков ( $sp^3$ -C). Именно наличие этих связывающих наноблоков, доля которых, по данным [34, 35], достигает 25–30%, и обеспечивает высокую механическую прочность агрегатов наноблоков и микрогранул сибунитов и техносорбов [4–6].

Размеры текстурообразующей глобулы УМ-О можно оценить, сопоставляя величины измеренной удельной поверхности с известными данными по размерам и форме мезопор в виде пустотелых чечевиц и их вкладу (~60–70%) в общую поверхность УМ и УМ-О [5, 31, 32]. Рассмотрение минимального однослойного окружения малопористого центрального ядра мезопористыми чешуйками размером ~300 Å [5] с учетом отношения  $R_{\text{нп}}/R_{\text{мпп}}$  приводит к минимальному размеру текстурообразующей глобулы 1800–2300 Å в виде нанокompозитного агрегата, модель вероятного строения которого приведена на рис. 8.

Как следует из рис. 8, предлагаемые модели строения УМ-О в целом похожи на известные модели строения частиц сибунитов, техносорбов и модифицированных углеродных мезопористых матриц НУМС [4–6, 17, 28, 33] с тем существенным отличием, что впервые предложены модели строения мезопористых углеродных материалов, в которых полностью учитывается роль поверхностного кислорода, размещенного в микро- и мезопорах в форме различных функциональных групп, а также существование в микроглобу-

лах УМ и УМ-О малопористых агрегированных внутренних ядер.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс окисления техносорба (УМ) 2–30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , по данным рентгенодифракционных исследований, сопровождается небольшим изменением межплоскостных расстояний  $d_{002}$  с 3.44–3.49 до 3.51–3.52 Å, а также уменьшением пикнометрической плотности и увеличением удельной объемной поверхности, что объясняется образованием на поверхности наноблоков и текстурообразующих глобул слоев окисленных сеток  $sp^3$ -углерода типа оксида графита. Размеры основных текстурообразующих наноблоков исходного и окисленного углеродного материала (УМ и УМ-О) составляют 25–36 Å.

По данным электронной микроскопии, в процессе окисления УМ происходит сглаживание рельефа поверхности и образование развитой сети трещин и каверн размерами 25–80 мкм, причем, по данным EDS, наружная поверхность гранул УМ и УМ-О содержит в ~1.5 раза больше кислорода, чем нижние слои рытвин и каверн.

На поверхности частиц окисленного техносорба методом ИК-спектроскопии идентифицированы карбоксильные, гидроксильные и лактонные группы, количество которых возрастает с увеличением концентрации окислителя.

Предложена феноменологическая модель строения агрегатов наноблоков и текстурообразующих глобул УМ и УМ-О размером 1800–2300 Å, состоящих из малопористого ядра размером 1500–2000 Å и внешнего слоя мезопористых чешуек размером ~300–320 Å, которая, по данным комплекса физико-химических методов, удовлетворительно описывает объемные и поверхностные свойства материалов.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность А.Н. Саланову, А.Н. Серковой, Ю.В. Шубину и Б.А. Колесову за электронно-микроскопические и дифракционные исследования, съемку КР-спектров образцов, а также за участие в обсуждении результатов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бозм Х.П. Химическая идентификация поверхностных групп // Катализ. Стереохимия и механизмы органических реакций. Мир, 1968. С. 188.
2. Стрелко В.В., Ставицкая С.С., Стрелко В.В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1998. Т. 34. № 1. С. 27.
3. Симоненко Е.П., Дербенев А.В., Симоненко Н.П. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 879.
4. Ланцова Е.А., Бардина М.А., Саверина Е.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2024. Т. 69.
5. Полевой Л.А., Колесник И.В., Копица Г.П. и др. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1831. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601505>
6. Технические условия ТУ 38 41538-94. Технический углерод (Техносорб). Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, ВНИИТУ, 1994.
7. Левченко Л.М., Митькин В.Н., Оглезнева И.М. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. № 6. С. 709.
8. Левченко Л.М., Мухин В.В., Шемякина И.В. Способ получения углеродсодержащего сорбента для извлечения ртути. Пат. № 2264856 // Бюл. изобр. 2005. № 33.
9. Мухин В.В., Шемякина И.В., Левченко Л.М., Галкин П.С. Способ получения селективного по ионам натрия и кальция сорбента. Пат. № 2238796 // Бюл. изобр. 2004. № 30.
10. Левченко Л.М., Митькин В.Н., Шавинский Б.М. // Тр. концерна "Наноиндустрия". М.: Янус-К, 2008. С. 115.
11. Левченко Л.М. Новые нанокompозитные модифицированные сорбенты и катализаторы на основе углерода в технологиях литейного производства. Дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск, 2006.
12. Головизина Т.С., Левченко Л.М., Митькин В.Н. и др. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 5. С. 548.
13. Дифракционные и микроскопические методы в материаловедении / Под ред. Амелинкса С. и др. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1984.
14. Лисойван В.И., Громилов С.А. Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов. Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1989.
15. Studebaker M.L., Huffman E.W.D. et al. // Ind. Eng. Chem. 1956. V. 48. P. 162. <https://doi.org/10.1021/ie50553a044>
16. Ижик А.П., Урьев Н.Б. // Коллоидный журн. 2002. Т. 64. № 5. С. 623.
17. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.
18. Платонов В.В., Хадарцев А.А., Швыкин А.Ю. и др. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 1. С. 132.
19. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972.
20. Левченко Л.М., Митькин В.Н., Оглезнева И.М. и др. // Сб. тр. II Межд. сем. "Углеродные сорбенты". Кемерово: ИУиУХ СО РАН, 2000. С. 40.
21. Николаев А.В., Назаров А.С., Лисица В.В. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. № 12. С. 3396.
22. Sholz W., Boehm H.P. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1969. V. 369. P. 327. <https://doi.org/10.1002/zaac.19693690322>
23. Friedel R.A., Carlson G.L. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 1149. <https://doi.org/10.1021/j100678a021>
24. Fuente E., Mene 'ndez J.A., D 'ez M.A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 6350. <https://doi.org/10.1021/jp027482g>
25. Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1126. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>
26. Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Light Scattering in Solids III. Berlin: Springer, 1982. 312 p.
27. Knight D.S., White W.B. // J. Mater. Res. 1989. V. 4. P. 385.
28. Prawer S., Nugent K.W., Jamieson D.N. et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 332. P. 93. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)01236-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01236-7)
29. Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R. // Carbon. 1988. V. 26. P. 357. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(88\)90227-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(88)90227-8)
30. Зуатдинов А.М. // Вестн. ДВО РАН. 2020. № 6. С. 27. <https://doi.org/10.37102/08697698.2020.214.6.003>
31. Зуатдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 131. <https://doi.org/10.1134/S0036023620010210>
32. Горюновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974.
33. Митькин В.Н., Левченко Л.М., Шмаков А.Н. // Сб. тр. II Междунар. сем. "Углеродные сорбенты". Кемерово, ИУиУХ СО РАН, 2000. С. 49.
34. Шемякина И.В., Левченко Л.М., Мухин В.В. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 111.
35. Левченко Л.М., Головизин В.С. // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51. № 7. С. 92.

## PHYSICOCHEMICAL STUDY OF OXIDIZED MESOPOROUS CARBON MATERIALS

L. M. Levchenko<sup>a</sup>, A. K. Sagidullin<sup>a</sup>, N. I. Matskevich<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Physicochemical methods were used to study oxidized carbon materials that were obtained by treating mesoporous carbon material of the “Technosorb” brand with 2–30% solutions of hydrogen peroxide. Using IR spectroscopy, titrimetry and chemical analysis, it was shown that during the oxidation of carbon material, oxygen-containing groups ( $sp^2$ -COOH,  $sp^3$ -C-OH,  $sp^2$ >C-OH,  $sp^2$ >C=O, etc.) are formed on the surface of particles. The diffraction patterns of oxidized carbon materials show weak broad reflections typical of hydrated graphite oxide with a slight increase in the interplanar distance  $d_{002}$ . When the carbon material is oxidized, the specific surface area and free pore volume also increase without significant destruction of the nanoblocks of the carbon material structure.

**Keywords:** oxidized carbon materials, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, diffraction studies, electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, texture, sorbents

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ГЕКСАТОПА  
LiF–LiCl–LiBr–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KCl–KBr ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ  
ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>||F<sup>–</sup>, Cl<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2–</sup>

© 2024 г. А. С. Егорова<sup>а</sup>, М. А. Сухаренко<sup>а, \*</sup>, И. М. Кондратьев<sup>б</sup>, И. К. Гаркушин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

<sup>б</sup>Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики ОИВТ РАН,  
пр-т И. Шамиля, 39а, Махачкала, 367030 Россия

\*e-mail: sukharenko\_maria@mail.ru

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 06.08.2024 г.

Принята к публикации 12.08.2024 г.

Настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному изучению пятикомпонентной взаимной системы Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>||F<sup>–</sup>, Cl<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2–</sup>. Построено древо фаз системы, которое имеет разветвленное строение и включает два стабильных пентатопа, стабильные гексатоп и тетраэдр, разделенные двумя стабильными тетраэдрами и секущим треугольником. Экспериментально исследован стабильный гексатоп LiF–LiCl–LiBr–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KCl–KBr методами термического и рентгенофазового анализа. Определен характер физико-химического взаимодействия в гексатопе путем исследования политермического разреза, проходящего через две низкотемпературные эвтектические точки, входящие в элементы ограничения гексатопа. Установлено, что твердые растворы на основе хлоридов лития, калия и бромидов лития, калия внутри гексатопа не распадаются. Определены характеристики состава, отвечающего точке минимума в гексатопе. Установлено, что в гексатопе существуют четыре кристаллизующиеся фазы: LiF, Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, LiCl<sub>x</sub>Br<sub>1–x</sub>, KCl<sub>x</sub>Br<sub>1–x</sub>.

**Ключевые слова:** физико-химический анализ, фазовые диаграммы, фазовые равновесия, непрерывный ряд твердых растворов

DOI: 10.31857/S0044457X24120189, EDN: IUOXMF

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из востребованных направлений современного материаловедения остается создание новых составов функционального назначения, изучение их свойств и применение на практике. В промышленности и научных исследованиях важное значение имеют галогениды и смеси галогенидов щелочных металлов с солями других элементов. Прогресс в области техники и науки практически невозможен без необходимых данных по фазовым равновесиям и химическому взаимодействию в соответствующих системах. Многокомпонентные системы с участием солей кислородсодержащих кислот и галогенидов щелочных металлов недостаточно изучены, поэтому являются перспективными для получения новых материалов. Исследование таких систем имеет большое значение для пополнения баз данных по изученным системам.

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в стабильном симплексе пятикомпонентной системы из фторидов, хлоридов, бромидов, хроматов лития и калия.

Методы физико-химического анализа позволяют получить необходимые данные о многокомпонентных солевых системах различной мерности с помощью детального исследования фазовых диаграмм [1–15].

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В составе исследуемой пятикомпонентной взаимной системы Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>||F<sup>–</sup>, Cl<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2–</sup> ранее изучены следующие элементы ограничения: две четырехкомпонентные взаимные системы эвтектического типа Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>||F<sup>–</sup>, Cl<sup>–</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2–</sup> [16] и Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>||F<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2–</sup> [17, 18], две четырехкомпонентные взаимные системы Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>||F<sup>–</sup>, Cl<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup> [19] и Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>||Cl<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2–</sup> [20] и две четырехкомпонентные системы

$\text{LiF-LiCl-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4$  [21] и  $\text{KF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$  [22], содержащие непрерывные ряды твердых растворов (**НРТР**) из хлоридов и бромидов лития и калия.

В пятикомпонентной взаимной системе  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ , которую можно отнести к классу 2||4 (2 катиона, 4 аниона), проведено разбиение на симплексы с помощью теории графов путем составления матрицы смежности и решения логического выражения. На основе проведенного разбиения построено древо фаз системы, имеющее линейное строение и состоящее из четырех стабильных пентатопов и одного стабильного гексатопа, разделенных четырьмя стабильными секущими треугольниками [23].

Разбиение на симплексы пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  и логическое выражение примут другой вид, если при разбиении не учитывать секущую  $\text{LiF-K}_3\text{FCrO}_4$ , так как соединение  $\text{K}_3\text{FCrO}_4$  выклинивается в тройной взаимной системе из фторидов и хроматов лития и калия [24].

Матрица смежности представлена в табл. 1, на основании приведенных в ней данных составлено логическое выражение (**ЛВ**), которое представляет собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$\text{ЛВ} : (X_2 + X_9)(X_3 + X_9)(X_5 + X_9)(X_2 + X_5)(X_3 + X_5)(X_4 + X_5)(X_2 + X_8)(X_3 + X_8)(X_4 + X_8)(X_1 + X_{10})(X_2 + X_{10})(X_3 + X_{10})(X_4 + X_{10})(X_9 + X_{10}) = (X_2X_3X_5 + X_9)(X_2X_3X_4 +$$

$$+ X_5)(X_2X_3X_4 + X_8)(X_1X_2X_3X_4X_9 + X_{10}). \quad (1)$$

Решая полученное логическое выражение с учетом закона поглощения, получим набор однородных несвязанных графов:

$$\text{ЛВ} = (X_2X_3X_5X_8X_{10} + X_5X_8X_9X_{10} + X_2X_3X_4X_8X_9X_{10} + X_2X_3X_4X_5X_9). \quad (2)$$

Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов получаем совокупность симплексов:

- I)  $X_1X_6X_7X_8X_9$   $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4\text{-D}_1$ ;
- II)  $X_1X_4X_6X_7X_9$   $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr-D}_1$ ;
- III)  $X_1X_5X_6X_7$   $\text{LiF-KF-KCl-KBr}$ ;
- IV)  $X_1X_2X_3X_4X_6X_7$   $\text{LiF-LiCl-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ .

Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют стабильные секущие элементы (стабильный треугольник и тетраэдры):

- $X_1X_6X_7X_9$   $\text{LiF-KCl-KBr-D}_1$ ;
- $X_1X_6X_7$   $\text{LiF-KCl-KBr}$ ;
- $X_1X_4X_6X_7$   $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ .

Исходя из проведенного разбиения построено древо фаз системы (рис. 1), имеющее разветвленное строение и состоящее из двух стабильных пентатопов  $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4\text{-D}_1$  и  $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr-D}_1$ , связанных между собой стабильным секущим тетраэдром  $\text{LiF-KCl-KBr-D}_1$ . Пентатоп  $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr-D}_1$  связан со стабильным тетраэдром  $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$  стабильным секущим треугольником  $\text{LiF-KCl-KBr}$ , а с гексатопом

**Таблица 1.** Матрица смежности пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Вещество	Индекс	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$	$X_9$	$X_{10}$
LiF	$X_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
LiCl	$X_2$		1	1	1	0	1	1	0	0	0
LiBr	$X_3$			1	1	0	1	1	0	0	0
$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	$X_4$				1	0	1	1	0	1	0
KF	$X_5$					1	1	1	1	0	1
KCl	$X_6$						1	1	1	1	1
KBr	$X_7$							1	1	1	1
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$X_8$								1	1	1
$\text{D}_1(\text{Li}_2\text{K}_2(\text{CrO}_4)_2)$	$X_9$									1	0
$\text{D}_2(\text{K}_3\text{FCrO}_4)$	$X_{10}$										1



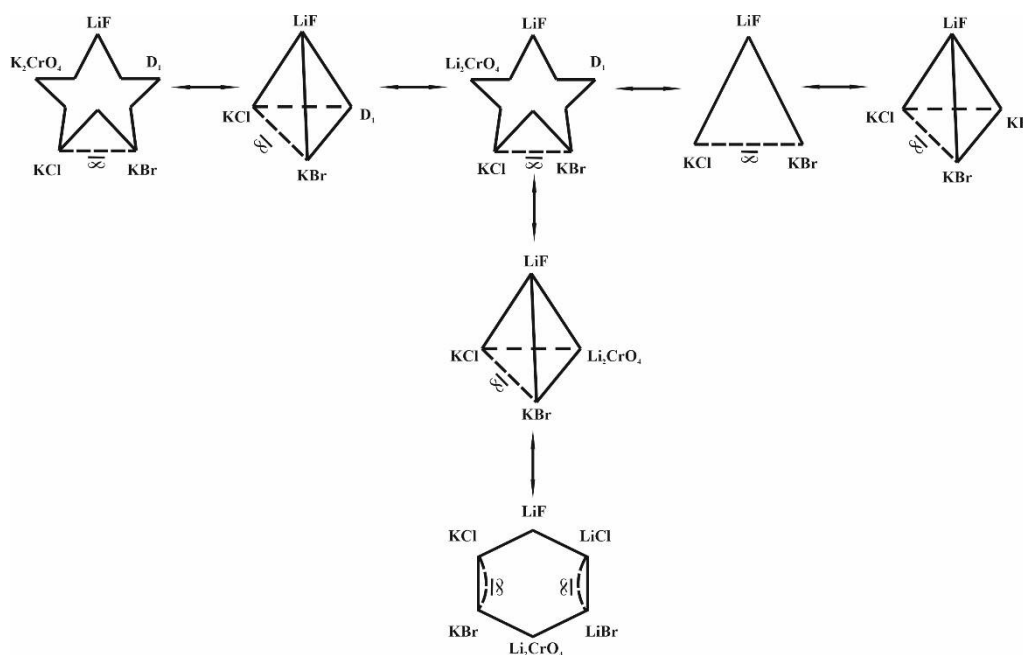


Рис. 1. Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ .

$\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}-\text{KBr}$  стабильным секущим тетраэдром  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}-\text{KBr}$ .

В стабильных и секущих элементах древа фаз проведен прогноз кристаллизующихся фаз. Как показали исследования [19], в стабильном секущем треугольнике  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}$  кристаллизуются две фазы: фторид лития и НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ . В стабильном тетраэдре  $\text{LiF}-\text{KF}-\text{KCl}-\text{KBr}$  непрерывный ряд твердых растворов  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  является устойчивым, и в нем кристаллизуются три фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  [19].

В стабильном секущем тетраэдре  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{D}_1$  при отсутствии разрыва сплошности бинарных твердых растворов  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  прогнозируем три кристаллизующиеся фазы:  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{LiF}$  и  $\text{D}_1$ . При разрыве сплошности НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  образуется ограниченный ряд твердых растворов (ОПТР) на основе хлорида калия и ОПТР на основе бромида калия; в тетраэдре образуется эвтектика с четырьмя кристаллизующимися из расплавов фазами:  $\text{LiF}$ ,  $\text{D}_1$ , ОПТР на основе бромида калия и ОПТР на основе хлорида калия.

В стабильном секущем тетраэдре  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$  при устойчивости НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  будут кристаллизоваться три фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , а при разрыве сплошности НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  — четыре фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , ОПТР на

основе бромида калия и ОПТР на основе хлорида калия.

В стабильном пентатопе  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{D}_1$  возможны следующие варианты кристаллизующихся фаз:

1) НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  является устойчивым и не распадается внутри объекта исследования. В этом случае в системе после расплавления и кристаллизации будут находиться четыре твердые фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{D}_1$ ,  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

2) НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  распадается внутри объекта исследования, тогда в пентатопе будут находиться пять кристаллизующихся фаз:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{D}_1$ , ОПТР на основе хлорида калия и ОПТР на основе бромида калия. В пентатопе будет образовываться эвтектика.

В стабильном пентатопе  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{D}_1$  вероятны следующие кристаллизующиеся фазы:

1) НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  остается устойчивым внутри объекта исследования, в этом случае в системе после расплавления будут кристаллизоваться четыре твердые фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{D}_1$ ,  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

2) НРТР распадается внутри объекта исследования. Тогда в пентатопе будут находиться пять кристаллизующихся фаз:  $\text{LiF}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{D}_1$ , ОПТР на основе хлорида калия и ОПТР на основе бромида калия, т.е. в пентатопе будет образовываться эвтектика.

В стабильном гексатопе  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{D}_1-\text{KCl}-\text{KBr}$  возможны следующие варианты кристаллизующихся фаз:

1) НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  остается устойчивыми и не распадается, тогда после расплавления и кристаллизации в системе будут присутствовать четыре твердые фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , соединение  $\text{D}_1$  и  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

2) НРТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  распадается. В этом случае в пентатопе будут находиться пять кристаллизующихся фаз:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , соединение  $\text{D}_1$ , ОРТР на основе хлорида калия и ОРТР на основе бромида калия, в тетраэдре будет образовываться эвтектика.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементами ограничения пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  являются четыре четырехкомпонентные взаимные системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  [19],  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [16],  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [17, 18],  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [20] и две четырехкомпонентные системы  $\text{Li}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [21] и  $\text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [22]. Из указанных систем ограничения только две четырехкомпонентные системы —  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [16] и  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  [17, 18] — являются эвтектическими, все остальные системы ограничения содержат НРТР на основе хлоридов и бромидов лития и калия. Это является условием образования НРТР в стабильных элементах пятикомпонентной взаимной системы в целом.

В качестве объекта для экспериментального изучения выбран стабильный гексатоп  $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}-\text{KBr}$  пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ . Элементами ограничения гексатопа являются следующие системы:

— Стабильный тетраэдр  $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ . Образуется четверная эвтектика  $E_1^\square$  с температурой плавления  $305^\circ\text{C}$  и составом 1%  $\text{LiF}$  + 29.8%  $\text{LiCl}$  + 29.8%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  + 23.7%  $\text{KCl}$ . Твердые фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{LiCl}$  и  $\text{LiBr}$  [16].

— Стабильный тетраэдр  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  имеет четверную эвтектику  $E_2^\square$  с температурой плавления  $315^\circ\text{C}$  и составом 2%  $\text{LiF}$  + 59.7%  $\text{LiBr}$  + 3%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  +

35.3%  $\text{KBr}$ . Твердые фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{KBr}$  [18].

— Стабильный пентатоп  $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{LiBr}-\text{KCl}-\text{KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ . Образуются НРТР на основе хлоридов и бромидов лития и калия. Твердые фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

— Стабильный пентатоп  $\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiCl}-\text{LiBr}-\text{KCl}-\text{KBr}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  содержит НРТР на основе хлоридов и бромидов лития и калия. Твердые фазы:  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

Исследования фазовых равновесий в работе проводили методами дифференциального термического анализа (ДТА) [25] и термогравиметрии [26]. Конструкция установки ДТА включает в себя печь шахтного типа, в которую помещаются микротиглы из платины (изделия 108-1, 108-2, 108-3 по ГОСТ 13498-68) с анализируемым составом и свежeproкаленным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ч. д. а.), являющимся индифферентным веществом. Для термостатирования холодных спаев при  $0^\circ\text{C}$  использовали сосуд Дьюара с тающим льдом. Сигналы от термопар передавали на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и выводили на компьютер для дальнейшей регистрации температурной и дифференциальной кривых [25]. Градуировку термопар проводили по известным температурам плавления безводных неорганических солей и их полиморфных модификаций [27]. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10–15 град/мин. Точность измерения температур составляла  $\pm 2.5^\circ\text{C}$  при точности взвешивания составов  $\pm 0.0001$  г на аналитических весах. Кривые, характеризующие наблюдаемые изменения, с помощью АЦП и программного обеспечения регистрировали на компьютере. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, выражены в молярных концентрациях эквивалентов, температуры — в градусах Цельсия. Масса исходных смесей составляла 0.3 г.

Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе Q-1500D, позволяющем одновременно фиксировать изменения разности температур между исследуемым образцом и образцом сравнения, а также изменение массы образца. Исследования проводили в режиме контролируемой скорости нагревания 20 град/мин до  $500^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха в платиновых тиглях.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с помощью метода Дебая–Шерера (метод порошка) [28] на дифрактометре ARL X'TRA. Прибор сконструирован по принципу вертикальной геометрии Брэгга–Брентано. Съемку дифрактограмм проводили на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с никелевым  $\beta$ -фильтром. Режим съемки образца: напряжение на трубке 35 кВ, ток рентгеновской трубки 10 мА, скорость съемки 1 град/мин, угловые отметки через  $\theta = 1^\circ$ . Образцы для РФА отжигали в платиновых тиглях при температуре на  $10\text{--}20^\circ\text{C}$  ниже температур конечного затвердевания расплавов в течение 2 ч, затем закаляли на льду, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям  $d$  (нм) и относительным интенсивностям  $I/I_0$  (%) рефлексов с использованием картотеки ICDD и программы PCPDFWIN. Съемку рентгенограмм проводили в лаборатории РФА кафедры физики СамГТУ.

Исходными веществами служили LiF,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , LiCl, LiBr, KCl, KBr. Все использованные реактивы имели марку “х. ч.” и содержали 99.9 мас. % основного вещества. Температуры плавления исходных солей, определенные методом ДТА (при точности измерения  $\pm 2.5^\circ\text{C}$ ), соответствуют справочным данным [27], следовательно, влияние имеющихся примесей на температуры плавления исходных солей незначительно. Исходные реактивы были предварительно высушены и после охлаждения в сухом боксе помещены в бюксы, а бюксы — в эксикатор с осушителем (силикагель).

Элементами ограничения стабильного гексатопа  $\text{LiF-LiCl-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$  являются два стабильных тетраэдра  $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl}$  и  $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KBr}$  четырехкомпонентных взаимных систем  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}$  и  $\text{Br}$ ) и два стабильных пентапопа  $\text{LiF-LiCl-LiBr-KCl-KBr}$  и  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiCl-LiBr-KCl-KBr}$  четырехкомпонентных взаимных систем  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  соответственно. В стабильных тетраэдрах образуются тройные эвтектики, а в стабильных пентапопах — НРТР на основе хлоридов и бромидов лития и калия.

Для экспериментального изучения был выбран политермический разрез (рис. 2), который проходит через две низкоплавкие четверные эвтектические точки:  $E_1^\square$  (1% LiF + 29.8% LiCl +

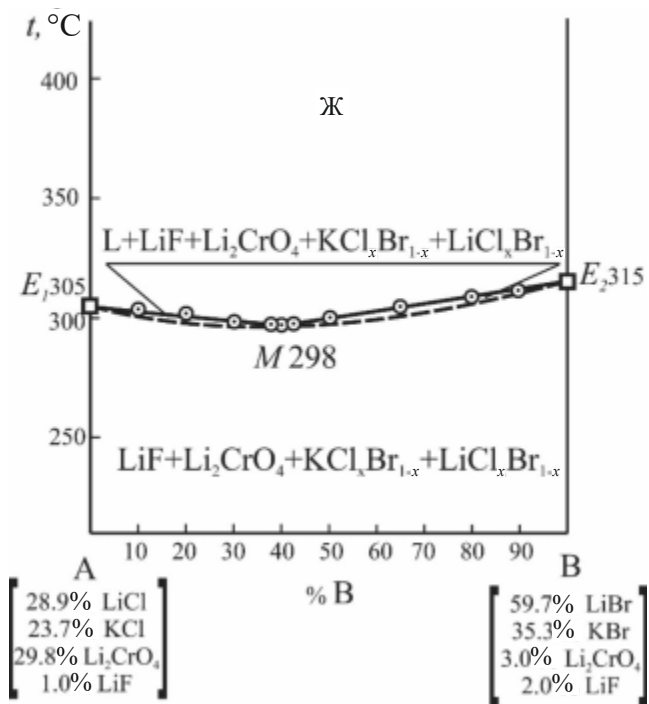


Рис. 2. Т-х-диаграмма политермического разреза АВ стабильного гексатопа  $\text{LiF-LiCl-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ .

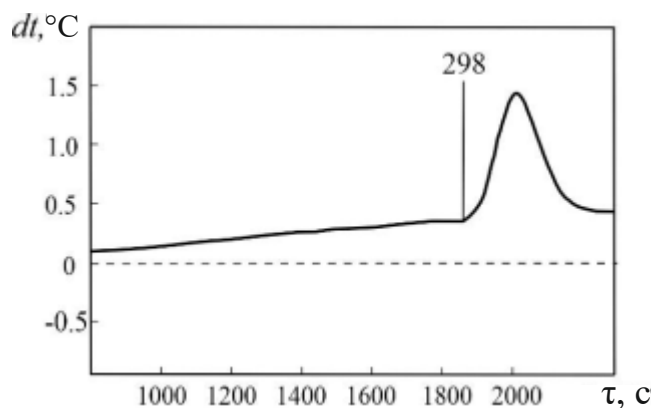
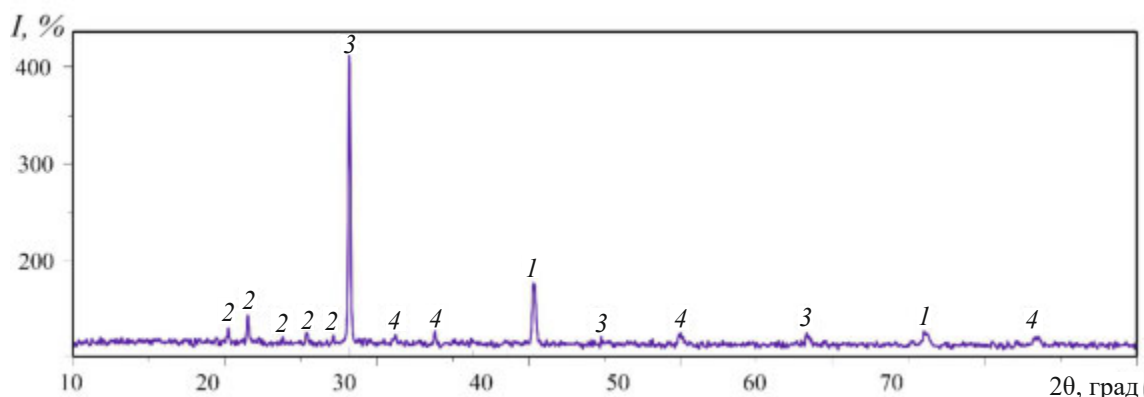


Рис. 3. Термограмма состава, соответствующего точке М.

+ 29.8%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  + 23.7% KCl) и  $E_2^\square$  (2% LiF + 59.7% LiBr + 3%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  + 35.3% KBr), входящие в элементы ограничения гексатопа. Выявлены температура плавления и состав сплава минимума, термограмма которого содержит один пик на кривой ДТА (рис. 3), а фазовый состав подтвержден дифрактограммой, приведенной на рис. 4.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основе теории графов проведено разбиение на симплексы пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$



**Рис. 4.** Дифрактограмма образца состава, соответствующего точке *M*: 1 – НРТП  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , 2 –  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , 3 – НРТП  $\text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , 4 –  $\text{LiF}$ .

и построено древо фаз (рис. 1), имеющее разветвленное строение. Стабильный пентатоп  $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr-D}_1$  находится в центре древа и связан со стабильным пентатопом  $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4\text{-D}_1$  стабильным секущим тетраэдром  $\text{LiF-KCl-KBr-D}_1$ , со стабильным тетраэдром  $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$  стабильным секущим треугольником  $\text{LiF-KCl-KBr}$ , а с гексатопом  $\text{LiF-LiCl-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$  секущим тетраэдром  $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ .

Экспериментальное исследование стабильного гексатопа методами ДТА и РФА позволило сделать вывод о том, что точки невариантных равновесий в гексатопе отсутствуют. Состав кристаллизующихся фаз был подтвержден методом РФА (рис. 4). Из дифрактограммы видно, что в исследуемом образце присутствуют четыре твердые фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  и НРТП  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ,  $\text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$ .

В гексатопе объемы кристаллизации представлены непрерывными рядами твердых растворов  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и  $\text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , а также фторидом и хроматом лития. Таким образом, установлено, что твердые растворы на основе хлорида и бромиды лития, хлорида и бромиды калия не распадаются.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построено древо фаз пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  (рис. 1), которое имеет разветвленное строение и состоит из двух стабильных пентатопов, а также стабильных гексатопа и тетраэдра, соединенных между собой двумя стабильными секущими тетраэдрами и секущим треугольником.

Экспериментальные исследования стабильного гексатопа  $\text{LiF-LiCl-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ , проведенные методами термического и рентгенофазового анализа, позволили установить, что в нем существуют четыре кристаллизующиеся фазы:  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , НРТП  $\text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и НРТП  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ . Точки невариантных равновесий в гексатопе отсутствуют. Твердые растворы на основе хлорида и бромиды лития, хлорида и бромиды калия не распадаются.

Выявлены температура плавления и состав сплава, отвечающего точке минимума, лежащей на моновариантной кривой, соединяющей четверные эвтектики  $E_1^\square$  и  $E_2^\square$ . На данный состав был получен патент на изобретение [29].

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE–2023–0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машадиева Л.Ф., Алиева З.М., Мирзоева Р.Дж. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 606.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_22050129](http://doi.org/10.31857/S0044457X_22050129)
2. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1172.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_22080116](http://doi.org/10.31857/S0044457X_22080116)

3. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Лукманова Л.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1810.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_2210035X](http://doi.org/10.31857/S0044457X_2210035X)
4. Елохов А.М. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1805.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_22601195](http://doi.org/10.31857/S0044457X_22601195)
5. Зайцева Н.А., Самигуллина Р.Ф., Иванова И.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1779.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_23601347](http://doi.org/10.31857/S0044457X_23601347)
6. Нестеров А.В., Демченко А.М., Поташиников А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 2. С. 234.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_22601687](http://doi.org/10.31857/S0044457X_22601687)
7. Бурчаков А.В., Мякинкова О.Н., Умарова А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 517.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_22601912](http://doi.org/10.31857/S0044457X_22601912)
8. Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 8. С. 1090.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_23600524](http://doi.org/10.31857/S0044457X_23600524)
9. Байрамова У.Р., Бабанлы К.Н., Машадиева Л.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 11. С. 1614.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_23600792](http://doi.org/10.31857/S0044457X_23600792)
10. Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 11. С. 1626.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_23600780](http://doi.org/10.31857/S0044457X_23600780)
11. Дибиров Я.А., Искендеров Э.Г., Исаков С.И. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 5. С. 515.  
[http://doi.org/10.31857/S0002337X\\_23050020](http://doi.org/10.31857/S0002337X_23050020)
12. Солонина И.А., Макаев С.В., Родникова М.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 2. С. 210.  
<http://doi.org/10.31857/S0044453723020267>
13. Белова Е.В., Капелюшников А.С., Восков А.Л. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 7. С. 925.  
<http://doi.org/10.31857/S0044453723070038>
14. Павленко А.С., Пташкина Е.А., Жмурко Г.П. и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 1. С. 46.  
<http://doi.org/10.31857/S0044453723010235>
15. Баженова И.А., Шакирова Ю.Д., Хван А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 96. № 12. С. 1717.  
<http://doi.org/10.31857/S0044453722120056>
16. Демина М.А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1446.  
[http://doi.org/10.31857/S0044457X\\_22100154](http://doi.org/10.31857/S0044457X_22100154)
17. Демина М.А., Гаркушин И.К., Ненашева А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 5. С. 670.  
[http://doi.org/10.7868/S0044457X\\_16050056](http://doi.org/10.7868/S0044457X_16050056)
18. Демина М.А., Ненашева А.В., Чудова А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 927.  
[http://doi.org/10.7868/S0044457X\\_16070035](http://doi.org/10.7868/S0044457X_16070035)
19. Чугунова М.В., Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 678.
20. Воронина Е.Ю., Демина М.А. // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 6. С. 81.
21. Демина М.А., Гаркушин И.К., Бехтерева Е.М. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1597.  
[http://doi.org/10.7868/S0044457X\\_14110075](http://doi.org/10.7868/S0044457X_14110075)
22. Гаркушин И.К., Демина М.А., Дворянова Е.М. Физико-химическое взаимодействие в многокомпонентных системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов лития и калия. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2014. 135 с.
23. Егорова А.С., Сухаренко М.А., Кондратюк И.М. и др. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 904.  
[http://doi.org/10.31857/S0002337X\\_23080043](http://doi.org/10.31857/S0002337X_23080043)
24. Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратюк И.М. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 564.  
[http://doi.org/10.7868/S0044457X\\_1705004X](http://doi.org/10.7868/S0044457X_1705004X)
25. Мощенский Ю.В. // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
26. Уэндландт У. Термические методы анализа / Пер. с англ. под ред. Степанова В.А., Берштейна В.А. М.: Мир, 1978. 526 с.
27. Термические константы веществ. Вып. X. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. Глушко В.П. М., 1981. 297 с.
28. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 256 с.
29. Егорова А.С. Пат. РФ № 2813719 // Бюл. изобр. 2024. № 5.

**EXPERIMENTAL STUDY OF STABLE HEXATOPE  
LiF–LiCl–LiBr–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KCl–KBr OF THE QUINARY  
RECIPROCAL SYSTEM  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$**

**A. S. Egorova<sup>a</sup>, M. A. Sukharenko<sup>a, \*</sup>, I. M. Kondratyuk<sup>b</sup>, I. K. Garkushin<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia*

<sup>b</sup>*Institute of Problems of Geothermy and Renewable Energy of the Russian Academy of Sciences,  
Makhachkala, 367030 Russia*

*\*e-mail: sukharenko\_maria@mail.ru*

This paper presents a theoretical and experimental study of the quinary reciprocal system  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ . A phase tree was constructed. It has a branched structure and includes two stable pentatopes, stable hexatope and stable tetrahedral which are separated by two stable secant tetrahedral and secant triangle. The LiF–LiCl–LiBr–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KCl–KBr hexatope was experimentally studied by differential thermal analysis, X-ray phase analysis, and thermogravimetry. The nature of the physicochemical interaction was determined by studying the polythermal section passing through two low-melting quadruple eutectic points included in the faceting elements of the hexatope. It has been established, that solid solutions based on lithium and potassium chlorides and lithium and potassium bromides do not decompose. The characteristics of the minimum in the hexatope are defined. There are four crystallizing phases in the stable hexatope: LiF, Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, LiCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>, KCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>.

**Keywords:** physicochemical analysis, phase diagrams, phase equilibria, continuous series of solid solutions



## СИНТЕЗ ВЫСОКОЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ZnO/УНТ С ХЕМОРЕЗИСТИВНЫМ ОТКЛИКОМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2024 г. А. С. Мокрушин<sup>a, \*</sup>, С. А. Дмитриева<sup>a, b</sup>, И. А. Нагорнов<sup>a</sup>,  
Н. П. Симоненко<sup>a</sup>, А. М. Воробей<sup>a</sup>, А. А. Аверин<sup>c</sup>, Е. П. Симоненко<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

<sup>c</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: artyom.nano@gmail.com

Поступила в редакцию 14.08.2024 г.

После доработки 26.08.2024 г.

Принята к публикации 27.08.2024 г.

В результате сольвотермального синтеза получены наноккомпозиты ZnO/УНТ с содержанием УНТ от 0.01 до 10 мас. %. Методами ДСК/ТГА исследовано термическое поведение полученных композитов при нагреве до 850°C. С помощью РФА и Раман-спектроскопии изучен фазовый состав и установлено формирование гексагональной фазы вюрцита. По данным СЭМ, наночастицы оксида цинка локализованы на поверхности УНТ. Изучена зависимость электрического сопротивления от температуры наноккомпозитов ZnO/УНТ. Показано, что в зависимости от содержания УНТ наблюдается полупроводниковый или металлический тип проводимости. При комнатной температуре изучены хеморезистивные отклики на широкий ряд газов, наилучшую чувствительность показал образец с наименьшим содержанием УНТ (0.01 мас. %).

**Ключевые слова:** газовый сенсор, оксид цинка (ZnO), углеродные нанотрубки (УНТ), наноккомпозит

DOI: 10.31857/S0044457X24120195, EDN: IUOOXD

### ВВЕДЕНИЕ

Для решения проблемы, связанной с высокой рабочей температурой детектирования металлооксидных газовых сенсоров и, как следствие, высоким энергопотреблением устройств на их основе, применяются подходы по модифицированию базового наноматериала модификаторами с высокой электропроводностью [1, 2], которые имеют смешанную/металлическую проводимость и/или узкую запрещенную зону и обладают в индивидуальном виде чувствительностью к различным газам [3]. К таким материалам можно отнести углеродные нанотрубки (УНТ) [4], графен [5] или оксид графена [6, 7], максены [8–13], а также дихалькогениды переходных металлов [14–16].

Углеродные наноструктуры (УНС), такие как УНТ [17–19] или восстановленный оксид гра-

фена (rGO) [20–22], являются относительно новыми чувствительными материалами для хеморезистивных газовых сенсоров по сравнению с металлооксидными полупроводниковыми материалами [23–26]. Особенность микроструктуры УНТ позволяет получать их с высокой удельной площадью поверхности, что чрезвычайно важно для химической газовой сенсорики [27, 28]. УНТ, по сравнению с металлооксидными полупроводниковыми материалами, являются более проводящими наноматериалами с металлической или смешанной проводимостью, это позволяет их использовать при низких, в том числе комнатных и субкомнатных, температурах [29]. Подавляющее большинство представленных в литературе работ по использованию УНТ в качестве рецепторного материала демонстрирует возможность функционирования хеморезистивного газового сенсора при комнатной температуре, что чрезвычай-

но важно с точки зрения энергоэффективности таких устройств и положительно отличает их от классических металлооксидных полупроводниковых материалов [30–32]. Тем не менее величина отклика, а также число возможных для детектирования газов значительно меньше по сравнению с металлооксидными газовыми сенсорами, что отрицательно отличает УНТ от классических материалов. В индивидуальном виде УНС, в том числе УНТ, являются чувствительными к узкому спектру газов, таких как  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ , этанол и  $\text{H}_2\text{S}$  [33, 34]. Подобная особенность является следствием химической предрасположенности к сорбции указанных аналитов (из-за функционализации поверхности УНТ), а также механизма детектирования, который значительно отличается от “классических” подходов, характерных для металлооксидных полупроводниковых материалов (окислительно-восстановительные реакции между газом-аналитом и ионсорбированным кислородом на поверхности рецепторного материала и последующее изменение электрического сопротивления в результате выделения/расходования электронов из зоны проводимости [35]). Механизм детектирования индивидуальных УНТ, основанный на процессах переноса заряда между газом-аналитом и УНТ, подробно рассмотрен в работе [36].

В литературе представлены разнородные и часто противоречивые работы по использованию индивидуальных УНС в качестве хеморезистивных газочувствительных наноматериалов [37–40]. В работе [41] авторы использовали коммерчески доступный порошок одностенных углеродных нанотрубок (**ОУНТ**) для нанесения на подложки из гибкой поликарбонатной мембраны и  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  методом вакуумной фильтрации и диэлектрофореза соответственно. Полученные таким образом пленки индивидуальных ОУНТ при детектировании 0.5–20 м.д.  $\text{NO}_2$  под воздействием УФ-излучения показали при комнатной температуре отклик, равный 0.5–15%. Стоит отметить, что в качестве газа, применяемого для построения базовой линии, использовали азот, что отличается от реальных условий, при которых необходимо детектировать  $\text{NO}_2$ . В работе [42] дисперсию на основе коммерчески доступных ОУНТ наносили на  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ -подложку методом drop-coating (капали пипеткой на нужную область датчика). Для полученного сенсо-

ра наибольший отклик (100–550%) наблюдали на  $\text{NO}_2$  (0.1–50 м.д.) уже при комнатной температуре. Образец показал хорошую селективность: отклик на другие газы оказался меньше почти в 10 раз. В исследовании [43] авторы использовали метод плазмохимического осаждения из газовой фазы для нанесения на кремниевую подложку ОУНТ. Полученный сенсор апробирован в качестве чувствительного материала на  $\text{NH}_3$ . Показано, что при детектировании 200 м.д.  $\text{NH}_3$  отклик равен 3.5%. Стоит отметить, что авторы не исследовали другие концентрации аммиака, а также реакцию на другие газы, это затрудняет анализ комплекса газочувствительных свойств.

Для изменения селективности и других газочувствительных характеристик используют синтетические подходы по модифицированию УНТ различными добавками: благородными металлами, металлооксидными полупроводниковыми материалами и другими компонентами [44, 45]. Зачастую с помощью модифицирования удается изменить селективность рецепторного материала на основе УНТ, тем не менее величина отклика остается на уровне одного–двух порядков процентов, что значительно меньше по сравнению с металлооксидными полупроводниковыми материалами. Например, в работе [46] авторы применили метод электронно-лучевого испарения для выращивания многостенных углеродных нанотрубок (**МУНТ**) на подложку из  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Далее с помощью многоступенчатого процесса с использованием электронного пучка произведена модификация поверхности МУНТ серебром. Полученный наноккомпозит при детектировании 50–800 м.д. ацетона показал отклик, равный 1.5–3.5%. Показано, что в результате добавления благородного металла удастся значительно нивелировать влияние влажности при детектировании ацетона.

При модифицировании  $\text{ZnO}$  углеродными нанотрубками в большинстве случаев удается значительно повысить электропроводность полученного наноматериала и тем самым снизить рабочую температуру детектирования [47, 48]. В исследовании [49] авторы использовали способ пропитки  $\text{ZnO}$  водной дисперсией с УНТ. Для полученных таким образом наноккомпозитов, содержащих до 4 мас. % УНТ, удалось значительно (более чем в 6 раз) увеличить отклик на 10–100 м.д.  $\text{NH}_3$  при комнатной темпера-

туре. В работе [50] авторы использовали водный раствор ацетата цинка, который нагревали в присутствии УНТ и гексаметилентетрамина, в результате чего образовался нанопорошок ZnO/УНТ. Показано, что для нанокompозита ZnO/УНТ наибольший отклик получен при 150°C на метанол и пропанол. В исследовании [51] для синтеза нанокompозита авторы использовали коммерческие порошки ZnO и УНТ. Полученная на их основе пленка ZnO/УНТ методом распыления показала повышенную чувствительность на 5 м.д. NO<sub>2</sub> (отклик ~7 отн. ед.) при комнатной температуре. В работе [52] авторы с помощью гидротермального синтеза получили нанокompозит ZnO/МУНТ. Показано, что модифицирование УНТ позволяет получить высокий отклик (~2–7 отн. ед.) на 5–500 м.д. этанола при комнатной температуре. К сожалению, авторы не приводят данные по откликам на другие газы, что не позволяет оценить селективность данного нанокompозита.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение влияния добавки УНТ (от 0.01 до 10 мас. %) на газочувствительные свойства нанокристаллического оксида цинка.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанокompозитов ZnO–*x*УНТ (*x* = 0.01–10 мас. %, ZnO/УНТ) проводили сольвотермальным методом в среде *n*-бутанола при температуре 145°C в течение 6 ч с использованием ранее синтезированного моногидрата ацетилацетоната цинка [53, 54] с добавлением необходимого количества одностенных УНТ Tuball диаметром 1.6 ± 0.4 нм и длиной >5 мкм производства Ocsial (Новосибирск, Россия), содержание металлических примесей для обоих типов УНТ составляло <15 мас. %.

Для нанесения покрытий ZnO/УНТ на специальную подложку из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с платиновыми микроэлектродами и микронагревателем на обратной стороне использовали метод микроэкструзионной печати. Синтезированные порошки на основе раствора этилцеллюлозы в α-терпинеоле применяли для получения однородной пасты, которую наносили на область между микроэлектродами сенсорной подложки при помощи микроэкструзионной печати. Полученное покрытие ZnO/УНТ высушивали при 100°C, а затем под-

вергали термообработке при 350°C в течение 2 ч для удаления органических компонентов.

Анализ термического поведения порошков ZnO/УНТ проводили с использованием совмещенного ДСК/ДТА/ТГ-анализатора SDT-Q600 (TA Instruments) в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тиглях в токе воздуха (250 мл/мин) при температурах 20–850°C, скорость нагрева составляла 10 град/мин. Фазовый состав полученных порошков и пленок ZnO/УНТ изучали с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuKα-излучение, разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с), а также Раман-спектроскопии на спектрометре Renishaw inVia Refle (лазер 405 нм, спектральное разрешение ~3 см<sup>-1</sup>, объектив с увеличением 50× (NA 0.5, FN 26.5), диаметр облучаемого участка ~2 мкм). Морфологию и микроструктуру изучали с помощью трехлучевой рабочей станции NVision 40 Carl Zeiss.

Измерения газочувствительных свойств проводили на специализированной прецизионной установке [25, 55–58]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью двух контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100 и 200 мл/мин. Полученную пленку изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам с заданной концентрацией: 1000 м.д. H<sub>2</sub>, 1000 м.д. CH<sub>4</sub>, 100 м.д. CO, 100 м.д. NH<sub>3</sub>, 100 м.д. бензол, 100 м.д. ацетон, 100 м.д. этанол и 100 м.д. NO<sub>2</sub>. В качестве источника анализируемых газов использовали баллоны с соответствующими поверочными газовыми смесями аналита в воздухе. Для построения базовой линии использовали сухой синтетический воздух. Электрическое сопротивление пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм. При измерении электрического сопротивления в зависимости от температуры использовали встроенный платиновый микронагреватель, предварительно откалиброванный с применением тепловизора Testo 868.

Отклик на газы вычисляли по формуле:

$$S = \frac{|R_{BL} - R_g|}{R_{BL}} \times 100\%,$$

где  $R_{BL}$  – базовая линия в атмосфере сухого воздуха,  $R_g$  – сопротивление при заданной концен-

трации газообразного анализата в синтетическом воздухе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные термического (ДСК/ТГА) анализа порошков нанокмпозитов ZnO/УНТ. На термограмме индивидуального ZnO (рис. 1а) виден один экзоэффект при 365°C, которому соответствует основная потеря массы (~1.8%), связанная с выгоранием остаточных органических фрагментов, оставшихся в структуре нанопорошков после проведения синтеза. На термограмме ZnO/УНТ (рис. 1б) основная потеря массы (79.8%) начинается при 445°C и продолжается до ~800°C. На ДСК-кривой основной потере массы отвечает один ярко выраженный экзоэффект с максимумом при 601°C. Указанные процессы можно отнести к деструкции углеродных нанотрубок, связанной с их окислением и дальнейшим удалением газообразных продуктов. Таким образом, на основании данных термического анализа УНТ можно сделать вывод, что они являются термически устойчивыми в диапазоне температур до ~445°C. При увеличении содержания УНТ от 1 до 10 мас. % в составе нанокмпозитов ZnO/УНТ наблюдается рост основной потери массы на ТГА-кривых (рис. 1в) с 3.4 до 10.6%, а также смещение максимума экзоэффекта на ДСК-кривых (рис. 1г) с 520 до 510°C, который относится к деструкции УНТ. Таким образом, концентрация УНТ значительно влияет на термическую устойчивость нанокмпозитов ZnO/УНТ. На основании данных термического анализа был выбран режим дополнительной термообработки нанопорошков ZnO/УНТ: 370°C, 2 ч в атмосфере воздуха.

По данным рентгенофазового анализа порошков (рис. 2а), наблюдается характерный набор рефлексов гексагональной фазы вюрцита ZnO (пр. гр.  $P6_3mc$ , PDF 01-070-8070). Фазовый состав полученных пленок (рис. 2б) совпадает с фазовым составом порошков, однако кроме рефлексов фазы вюрцита присутствуют и дополнительные рефлексы, относящиеся к материалам подложки:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и Pt (PDF 00-005-0712 и 00-004-0802 соответственно). Раман-спектр ZnO–0.01 мас. % УНТ (рис. 3) содержит характерные моды гексагональной фазы вюрцита ZnO [59]: интенсивные  $A_1(\text{LO})$  при 577  $\text{cm}^{-1}$  и  $[2A_1(\text{LO}), E_1(\text{LO}); 2\text{LO}]$  при 1155  $\text{cm}^{-1}$ , а также менее интенсивные  $E_2^{\text{high}}$  при

435  $\text{cm}^{-1}$  и  $\text{TO} + \text{LO}$  при 1036  $\text{cm}^{-1}$ . Дополнительно к модам ZnO наблюдаются также интенсивные полосы  $G^-$  и  $G^+$  при 1569 и 1592  $\text{cm}^{-1}$ , которые являются характерными модами углеродных нанотрубок [60]. Для нанокмпозитов ZnO/УНТ с содержанием УНТ от 1 до 10 мас. % дополнительно к интенсивным модам ZnO и  $G^-$  наблюдается также D-полоса при 1376  $\text{cm}^{-1}$ .

На полученных РЭМ-микрофотографиях видно (рис. 4а, 4б), что индивидуальный ZnO состоит из стержневидных наночастиц длиной ~60 нм, которые организованы в более крупные агломераты размером ~100–120 нм, напоминающие цветки. Углеродные нанотрубки (рис. 4в, 4г) представляют собой длинные (несколько мкм) нитевидные образования шириной ~20–40 нм, организованные из еще более узких по ширине нанотрубок. Анализируя микроструктуру полученных нанокмпозитов ZnO/УНТ (рис. 4д–4к), можно сделать вывод, что на поверхности УНТ локализованы цветочноподобные агломераты ZnO. Размеры ZnO и УНТ в составе нанокмпозитов полностью совпадают с таковыми для исходных порошков.

На рис. 5а представлена зависимость электрического сопротивления ( $R$ ) от температуры оксида цинка, а также нанокмпозитов ZnO/УНТ. Видно, что зависимость хорошо описывается прямой. Наибольшее значение сопротивления имеет образец индивидуального ZnO: ~75 кОм и ~14 МОм при 200 и 50°C соответственно. Образцы с наибольшим (1–10 мас. %) содержанием УНТ имеют очень низкое сопротивление во всем температурном интервале: 21–24, 12–16 и 12–17 Ом для образцов, содержащих 1, 5 и 10 мас. % УНТ соответственно. Образец с содержанием 0.01 мас. % УНТ имеет промежуточные значения сопротивления: 1.8 и 29 кОм при 200 и 25°C соответственно. Образцы ZnO и ZnO–0.01 мас. % УНТ имеют различные углы наклона прямой по сравнению с образцами ZnO–(1–10) мас. % УНТ. Для ZnO и ZnO–0.01 мас. % УНТ зависимость имеет отрицательный угол наклона, что говорит о полупроводниковом типе проводимости, а для образцов ZnO–(1–10) мас. % УНТ – положительный, что говорит о металлическом типе проводимости.

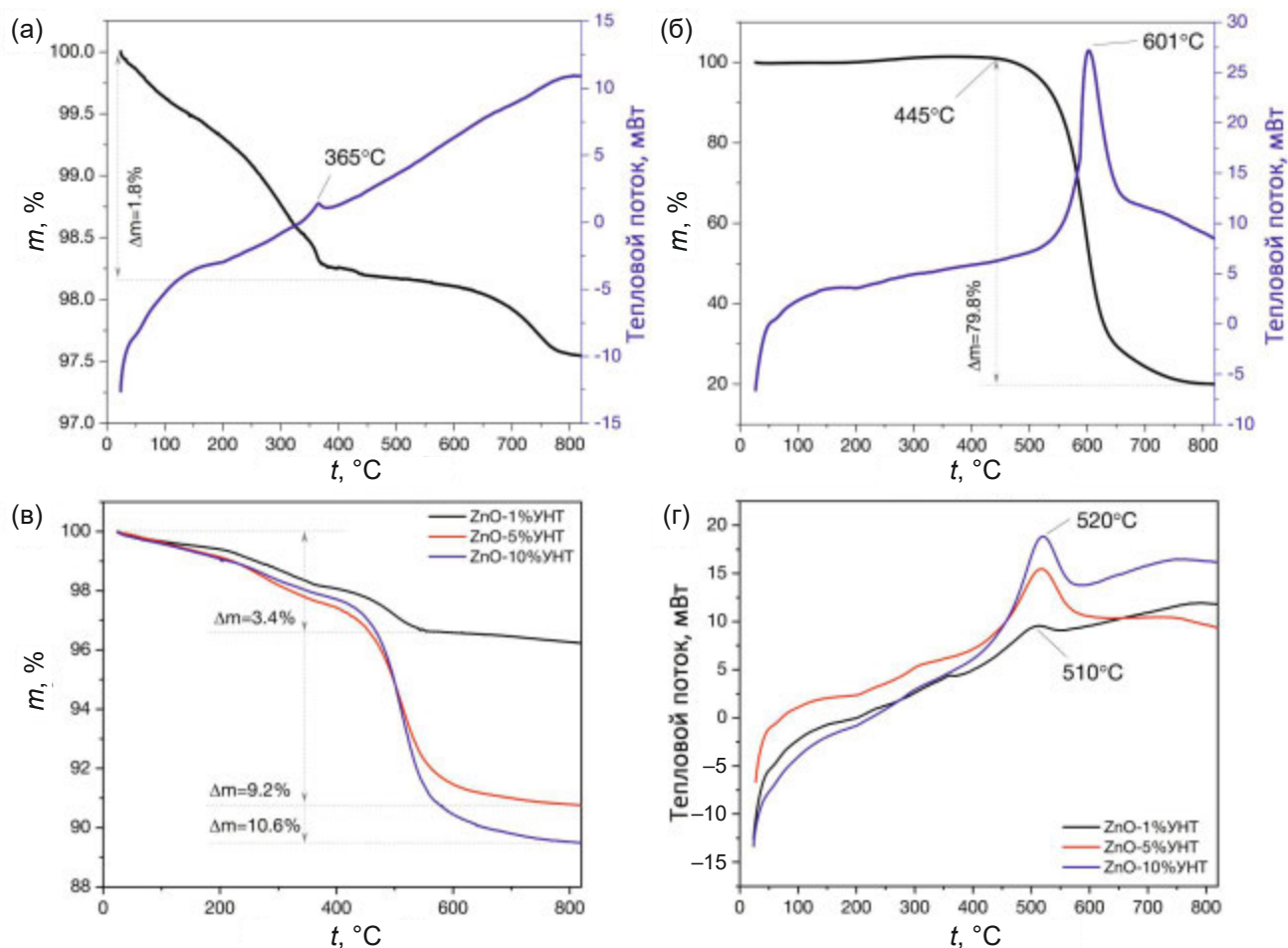
На рис. 5б представлена диаграмма с откликами на различные газы при комнатной температуре. Видно, что наибольший отклик для всех ма-

териалов наблюдается на 100 м.д.  $\text{NO}_2$ . С увеличением концентрации УНТ наблюдается уменьшение откликов на все газы. Так, для образца  $\text{ZnO}$ –0.01 мас. % УНТ отклик на  $\text{NO}_2$  составил 48.4%, а на другие газы не превысил 11.1%. Для образцов  $\text{ZnO}$ –1 мас. % УНТ,  $\text{ZnO}$ –5 мас. % УНТ и  $\text{ZnO}$ –10 мас. % УНТ отклик на  $\text{NO}_2$  составил 22.1, 3.3 и 2.2% соответственно. Таким образом, наилучшие сенсорные свойства показал образец  $\text{ZnO}$  с содержанием 0.01 мас. % УНТ, имеющий полупроводниковый тип проводимости.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная методика сольвотермального синтеза показала эффективность при получении нанокмпозитов  $\text{ZnO}/\text{УНТ}$  с содержанием УНТ от 0.01 до 10 мас. %. С помощью ДСК/ТГА порошков показано, что при увеличении содержания УНТ наблюдается смещение максимума

экзоэффекта, отвечающего деструкции УНТ, в область меньших температур. Методами РФА и Раман-спектроскопии установлено, что  $\text{ZnO}$  в составе нанокмпозитов имеет гексагональную кристаллическую решетку вюрцита, а присутствие мод  $D^-$  и  $G^-$  подтверждает наличие УНТ. На РЭМ-микрофотографиях видно, что наночастицы оксида цинка локализованы на поверхности УНТ. Для полученных пленок на основе порошков нанокмпозитов  $\text{ZnO}/\text{УНТ}$  изучена зависимость электрического сопротивления от температуры. Показано, что в зависимости от содержания УНТ наблюдается полупроводниковый ( $\text{ZnO}$ –0.01 мас. % УНТ) или металлический тип ( $\text{ZnO}$ –(1–10) мас. % УНТ) проводимости материала. При комнатной температуре изучены отклики на широкий ряд газов. Для всех образцов наибольший отклик зафиксирован при детектировании  $\text{NO}_2$ . По-



**Рис. 1.** Данные термического анализа порошков: ДСК/ТГА-термограммы  $\text{ZnO}$  (а) и УНТ (б); кривые ТГА (в) и ДСК (г) образцов  $\text{ZnO}/\text{УНТ}$ .

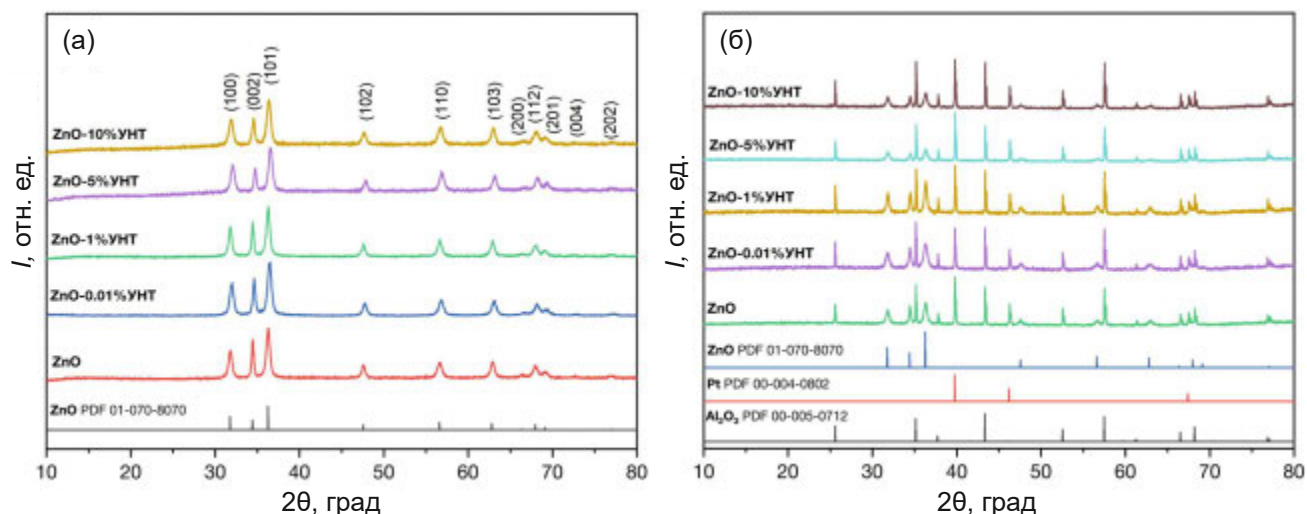


Рис. 2. Рентгенограммы порошков (а) и пленок (б) наноконкомпозитов ZnO/УНТ.

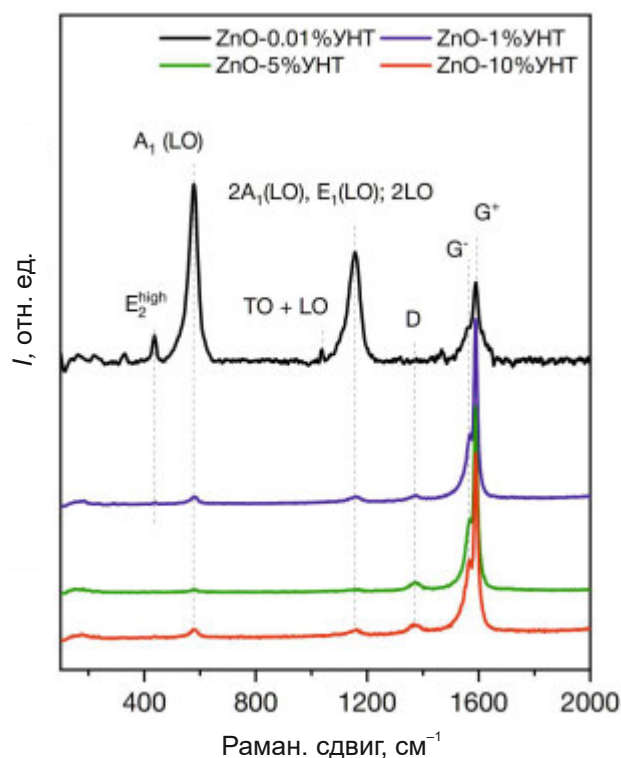


Рис. 3. Раман-спектры порошков наноконкомпозитов ZnO/УНТ.

казано, что при увеличении содержания УНТ наблюдается падение отклика на NO<sub>2</sub> с 48.4 до 2.2%, а также на другие газы, что хорошо коррелирует с типом проводимости материалов. Для хемосенсорных измерений предпочтительным является полупроводниковый тип проводимости, который наблюдался только для образца с

наименьшим содержанием УНТ. Таким образом, изменение концентрации УНТ в составе наноконкомпозитов ZnO/УНТ можно использовать как для значительного уменьшения электрического сопротивления базового материала — полупроводникового оксида металла, так и для изменения типа проводимости всей системы.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено на оборудовании ЦКП ФМИ ВМ ИОНХ РАН.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование поддержано Российским научным фондом (грант № 241300254), <https://rscf.ru/project/24-13-00254/>.

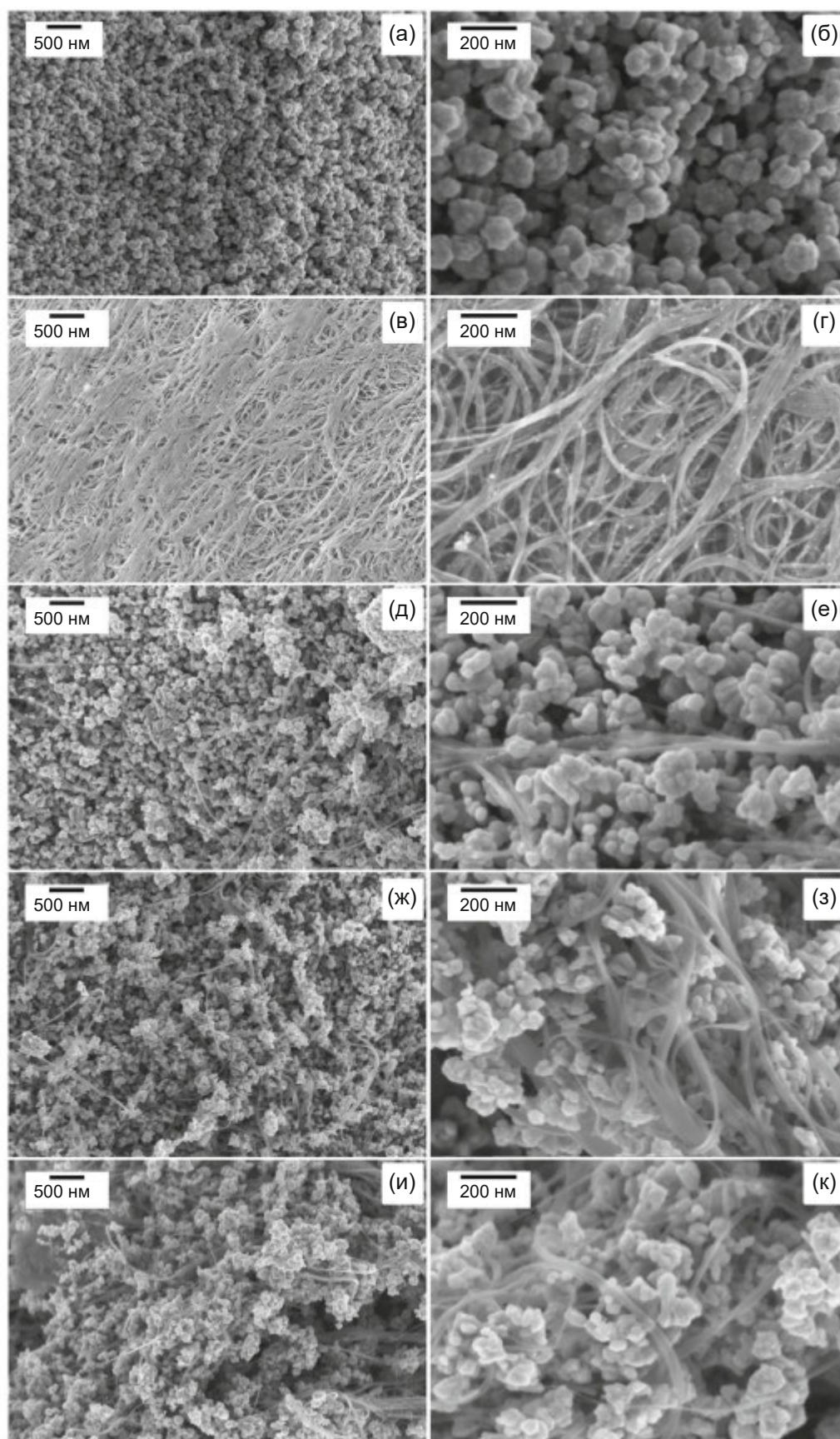
### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McAleer J.F., Moseley P.T., Norris J.O.W. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans 1: Phys. Chem. Condens. Phases. 1987. V. 83. № 4. P. 1323. <https://doi.org/10.1039/f19878301323>
2. Morrison S.R. // Sensors and Actuators. 1981. V. 2. P. 329. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(81\)80054-6](https://doi.org/10.1016/0250-6874(81)80054-6)
3. Heiland G. // Sens. Actuators. 1981. V. 2. P. 343. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(81\)80055-8](https://doi.org/10.1016/0250-6874(81)80055-8)





**Рис. 4.** РЭМ-микрофотографии порошков ZnO (а, б), УНТ (в, г), ZnO–1 мас. %УНТ (д, е), ZnO–5 мас. %УНТ (ж, з) и ZnO–10 мас. % УНТ (и, к).

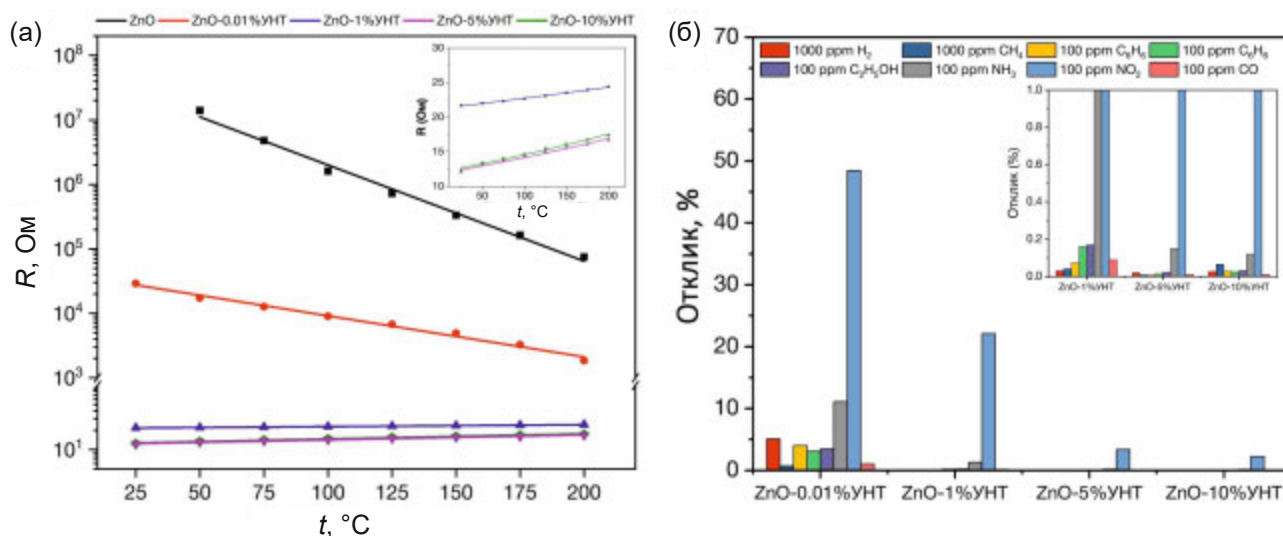


Рис. 5. Зависимость электрического сопротивления от температуры (а) и откликов на различные газы (б) при комнатной температуре пленок нанокomпозитов ZnO/УНТ.

- Rigoni F., Tognolini S., Borghetti P. et al. // *Analyst*. 2013. V. 138. № 24. P. 7392.  
<https://doi.org/10.1039/c3an01209c>
- Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. № 9. P. 652.  
<https://doi.org/10.1038/nmat1967>
- Olorunkosebi A.A., Olumurewa K.O., Fasakin O. et al. // *RSC Adv.* 2023. V. 13. № 24. P. 16630.  
<https://doi.org/10.1039/D3RA01684F>
- Toda K., Furue R., Hayami S. // *Anal. Chim. Acta.* 2015. V. 878. P. 43.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.002>
- Kim S.J., Koh H.-J., Ren C.E. et al. // *ACS Nano*. 2018. V. 12. № 2. P. 986.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b07460>
- Wang F., Yang C., Duan C. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. № 1. P. B16.  
<https://doi.org/10.1149/2.0371501jes>
- Junkaew A., Arroyave R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. № 9. P. 6073.  
<https://doi.org/10.1039/C7CP08622A>
- Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorobtsov P.Y. et al. // *Chemosensors*. 2022. V. 11. № 1. P. 13.  
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010013>
- Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al. // *Chemosensors*. 2023. V. 11. № 2. P. 142.  
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11020142>
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 5. P. 705.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>
- Wang J., Zeng W., Zhou Q. // *Front. Chem.* 2022. V. 10.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2022.950974>
- Li L., Yu M., Gao C. et al. // *J. Alloys Compd.* 2024. V. 1003. P. 175530.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175530>
- Samawi K.A., Abdulrazzaq S.J., Zorah M. et al. // *J. Solid State Chem.* 2024. V. 334. P. 124690.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.124690>
- Lama S., Choi H.-S., Ramesh S. et al. // *Sci. Rep.* 2024. V. 14. № 1. P. 11605.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-024-56354-1>
- Luo K., Peng H., Zhang B. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2024. V. 518. P. 216049.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216049>
- Zamansky K.K., Fedorov F.S., Shandakov S.D. et al. // *Sens. Actuators, B.* 2024. V. 417. P. 136116.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136116>
- Struchkov N.S., Romashkin A.V., Rabchinskii M.K. et al. // *Sens. Actuators, B.* 2024. V. 417. P. 136088.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136088>
- Xie T., Li F., Song P. et al. // *J. Alloys Compd.* 2024. V. 1002. P. 175271.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175271>
- Li Q., He R., Feng F. et al. // *Sens. Actuators, B.* 2024. V. 413. P. 135863.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135863>
- Dariyal P., Sharma S., Chauhan G.S. et al. // *Nanoscale Adv.* 2021. V. 3. № 23. P. 6514.  
<https://doi.org/10.1039/D1NA00707F>
- Xu K., Fu C., Gao Z. et al. // *Instrum. Sci. Technol.* 2018. V. 46. № 2. P. 115.  
<https://doi.org/10.1080/10739149.2017.1340896>
- Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorban Y.M. et al. // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 11. P. 17600.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.126>
- Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 4. P. 539.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622040143>
- Kong J., Franklin N.R., Zhou C. et al. // *Science (80-.). 2000. V. 287. № 5453. P. 622.*  
<https://doi.org/10.1126/science.287.5453.622>

28. Li J., Lu Y., Ye Q. *et al.* // Nano Lett. 2003. V. 3. № 7. P. 929.  
<https://doi.org/10.1021/nl034220x>
29. Jeong S., Kim J., Lee J. // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 51.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202002075>
30. Verssimo M.I.S. // TrAC Trends Anal. Chem. 2024. V. 178. P. 117813.  
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117813>
31. Norizan M.N., Moklis M.H., Ngah Demon S.Z. *et al.* // RSC Adv. 2020. V. 10. № 71. P. 43704.  
<https://doi.org/10.1039/D0RA09438B>
32. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Nagornov I.A. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2099.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601520>
33. Lucci M., Regoliosi P., Reale A. *et al.* // Sens. Actuators B. 2005. V. 111–112. P. 181.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.06.033>
34. Mercuri F., Sgamellotti A., Valentini L. *et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 27. P. 13175.  
<https://doi.org/10.1021/jp0507290>
35. Марикуца А.В., Воробьева Н.А., Румянцев М.Н. // Изв. АН. Сер. химическая. 2017. Т. 10. С. 1728.  
<https://doi.org/1026-3500>
36. Kauffman D.R., Star A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 35. P. 6550.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200704488>
37. Мокрушин А.С., Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. V. 66. № 9. P. 1336.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21090063>
38. Lv J., Zhang C., Qu G. *et al.* // Talanta. 2024. V. 273. P. 125853.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.125853>
39. Nami M., Taheri M., Deen I.A. *et al.* // TrAC Trends Anal. Chem. 2024. V. 174. P. 117664.  
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117664>
40. Gamboa A., Fernandes E.C. // Sens. Actuators A. 2024. V. 366. P. 115013.  
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115013>
41. Kumar D., Chaturvedi P., Saho P. *et al.* // Sens. Actuators B. 2017. V. 240. P. 1134.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.095>
42. Tian T., Yin H., Zhang L. *et al.* // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 609. P. 155357.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155357>
43. Lone M.Y., Kumar A., Husain S. *et al.* // Physica E: Low-dimensional Syst. Nanostructures. 2017. V. 87. P. 261.  
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.10.049>
44. Xiao Z., Kong L.B., Ruan S. *et al.* // Sens. Actuators B. 2018. V. 274. P. 235.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.040>
45. Zaporotskova I.V., Boroznina N.P., Parkhomenko Y.N. *et al.* // Mater. Electron. Eng. 2018. V. 20. № 1. P. 5.  
<https://doi.org/10.17073/1609-3577-2017-1-5-21>
46. Young S.-J., Liu Y.-H., Lin Z.-D. *et al.* // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. № 16. P. 167519.  
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd1be>
47. Belchi R., Pibaleau B., Pinault M. *et al.* // Mater. Adv. 2020. V. 1. № 5. P. 1232.  
<https://doi.org/10.1039/D0MA00204F>
48. Yang M., Gong Y., Shen G. *et al.* // Mater. Lett. 2021. V. 283. P. 128733.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128733>
49. Schutt F., Postica V., Adelung R. *et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 27. P. 23107.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b03702>
50. Sinha M., Neogi S., Mahapatra R. *et al.* // Sens. Actuators B. 2021. V. 336. P. 129729.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129729>
51. Park S., Byoun Y., Kang H. *et al.* // ACS Omega. 2019. V. 4. № 6. P. 10677.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00773>
52. Zhang D., Sun Y., Zhang Y. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2015. V. 26. № 10. P. 7445.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-015-3378-4>
53. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 11. P. 1415.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617110195>
54. Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. *et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 6. P. 7756.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279>
55. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1519.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618110189>
56. Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. *et al.* // Micromachines. 2023. V. 14. № 4. P. 725.  
<https://doi.org/10.3390/mi14040725>
57. Fedorov F.S., Simonenko N.P., Trouillet V. *et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 50. P. 56135.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c14055>
58. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko T.L. *et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 589. P. 152974.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152974>
59. Scepanovic M., Grujic-Brojcin M., Vojisavljevic K. *et al.* // J. Raman Spectrosc. 2010. V. 41. № 9. P. 914.  
<https://doi.org/10.1002/jrs.2546>
60. Jiang C., Zhao J., Therese H.A. *et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 34. P. 8742.  
<https://doi.org/10.1021/jp035371r>

# SYNTHESIS OF HIGH ELECTROCONDUCTIVE ZnO/CNT NANOCOMPOSITES WITH CHEMORESISTIVE RESPONSE AT ROOM TEMPERATURE

A. S. Mokrushin<sup>a, \*</sup>, S. A. Dmitrieva<sup>a, b</sup>, I. A. Nagornov<sup>a</sup>, N. P. Simonenko<sup>a</sup>,  
A. M. Vorobei<sup>a</sup>, A. A. Averin<sup>c</sup>, E. P. Simonenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry  
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

<sup>b</sup> *D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia*

<sup>c</sup> *A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, 119071 Russia*

*\*e-mail: artyom.nano@gmail.com*

ZnO/CNT nanocomposites with CNT content from 0.01 to 10 wt.% were prepared using solvothermal synthesis. The thermal behavior of the obtained composites was studied at heating up to 850°C using DSC/TGA. The phase composition was studied using XRD and Raman spectroscopy and the formation of hexagonal wurtzite phase was established. According to SEM data, zinc oxide nanoparticles are localized on the CNT surface. The temperature dependence of electrical resistance of ZnO/CNT nanocomposites was studied. It is shown that semiconductor or metallic type of conductivity is observed depending on the CNT content. The chemoresistive responses to a wide range of gases were studied at room temperature, the best sensitivity was shown by the sample with the lowest CNT content (0.01 wt. %).

**Keywords:** gas sensor, zinc oxide (ZnO), carbon nanotubes (CNT), nanocomposite

## СИНТЕЗ МАХ-ФАЗЫ $\text{Nb}_2\text{AlC}$ В ЗАЩИТНОМ РАСПЛАВЕ $\text{KBr}$

© 2024 г. И. А. Нагорнов<sup>a, \*</sup>, К. А. Барсуковский<sup>a, b</sup>, В. М. Сапронова<sup>a, b</sup>,  
Ф. Ю. Горобцов<sup>a</sup>, А. С. Мокрушин<sup>a</sup>, Н. П. Симоненко<sup>a</sup>,  
Е. П. Симоненко<sup>a</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: il.nagornov.chem@gmail.com

Поступила в редакцию 05.08.2024 г.

После доработки 21.08.2024 г.

Принята к публикации 25.08.2024 г.

Изучена возможность синтеза МАХ-фазы состава  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  при варьировании температуры (900–1250°С) и мольного соотношения исходных реагентов (порошков ниобия, алюминия, углерода, а также  $\text{KBr}$ , выполняющего защитную функцию при получении целевого соединения). Методом рентгенофазового анализа установлено, что при низких температурах синтеза (900–1100°С) происходит образование лишь промежуточных продуктов, а при температуре синтеза 900°С присутствует также металлический ниобий. Данные РЭМ и EDX-картирования подтверждают наличие МАХ-фазы при температурах 1200 и 1250°С. Показана эффективность снижения в исходной смеси содержания углерода и повышения количества алюминия. Изучено термическое поведение в токе воздуха продуктов, полученных при температурах 900 и 1250°С.

**Ключевые слова:** МАХ-фаза,  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ ,  $\text{NbC}$ , синтез в расплаве соли

**DOI:** 10.31857/S0044457X24120201, **EDN:** IUMFKW

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время тройные карбиды металлов, относящиеся к семейству МАХ-фаз с общей формулой  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ , где М – переходный металл, А – р-элемент, Х – углерод, азот или бор ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), привлекают все большее внимание [1–7] благодаря уникальному сочетанию свойств керамических материалов и металлических фаз для применения в окислительных высокотемпературных условиях. Фазовая чистота МАХ-фаз напрямую влияет на их механические и химические свойства [8–17]. Например, присутствие оксида алюминия в составе МАХ-фаз значительно снижает пластичность получаемых керамических образцов, а наличие мелкодисперсных карбидов металлов и интерметаллидов снижает окислительную стойкость [18].

МАХ-фаза  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  впервые была синтезирована методом дуговой плавки и отжига при 1000°С в течение 170 ч [19] в 1980-х годах. На данный момент имеется не очень большое количество сообщений о методах синтеза МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  с высокой степенью фазовой чистоты.

В качестве типичных примесей в процессе синтеза можно отметить карбиды и оксиды металлов, а также интерметаллиды. Так, в работе [12] методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получена МАХ-фаза  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  из порошковых смесей  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--Al--Al}_4\text{C}_3$  (3 : 11 : 1), содержащая в своем составе примеси оксида алюминия, интерметаллидов на основе ниобия и  $\text{NbC}$  (~5%). Решить проблему отделения примеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  попытались авторы [20], которые также использовали СВС, однако вводили тепловыделяющую добавку  $3\text{CaO}/2\text{Al}$  для успешного разделения фаз. Авторам удалось получить максимальное содержание МАХ-фазы (67%) при использовании 15% добавки  $\text{CaO}/\text{Al}$ . Метод изостатического прессования использовали авторы [10] для получения объемной керамики  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  при 1600°С и давлении 100 МПа в течение 8 ч. Полученная керамическая фаза содержала 3 об. % примесей, в основном оксид алюминия и карбид ниобия. Получение МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  в виде тонких пленок было реализовано в исследованиях [21–26]. Однако по-



лученные пленки МАХ-фаз имели неизбежный градиент химического состава и типичные примесные фазы. В последнее время искровое плазменное спекание (ИПС) рассматривается научным сообществом как перспективный метод синтеза объемной керамики. Авторами [27–31] получена и одновременно консолидирована МАХ-фаза  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  высокой чистоты (до 100%) с использованием ИПС. Полученные керамические образцы содержали в своем составе только фазу  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , а также демонстрировали хорошие электрические, термические и механические свойства. Кроме того, слоистый  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  в виде пленок привлекает большое внимание в оптоэлектронике благодаря быстрому оптическому переключению, высокой оптической прозрачности и высокой теплопроводности [22, 32, 33]. Авторы [34] осадили тонкие пленки МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  методом ультразвукового термического растворения в растворе этанола на подложку из  $\text{CaF}_2$ . Полученные высококристаллические пленки были использованы в лазере  $\text{Tm} : \text{YLF}$  и продемонстрировали перспективность для применения в оптоэлектронике. Благодаря высокой устойчивости к повреждениям и способности автономно устранять трещины в керамической матрице за счет образования защитного слоя из оксида алюминия при окислении, МАХ-фазы используются в качестве наполнителей керамических матриц [35–38]. В исследовании [39] реакционно-способные частицы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  были инкапсулированы в оксидную оболочку пластинчатого бемита путем гидролиза  $\text{AlN}$  в водной среде. Сама МАХ-фаза была получена методом высокотемпературного твердофазного синтеза при  $1600^\circ\text{C}$  в токе аргона. Полученные композиты продемонстрировали увеличение  $\zeta$ -потенциала до  $+78$  мВ при pH 3.7, что близко к значениям немодифицированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, авторы [40] предсказали с помощью DFT хорошую пластичность и высокую радиационную стойкость МАХ-фазы на основе ниобия, а исследователи [41] с использованием полнопотенциального линейаризованного метода присоединенных плоских волн (FP-LAPW) показали большую энергию когезии и высокий модуль объемного сжатия. Все представленные в литературе способы получения МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  являются энергозатратными и требуют сложного аппаратного обеспечения, в то время как работы, посвященные синтезу ни-

обиевых МАХ-фаз более простыми и легко масштабируемыми способами, такими как синтез в защитном расплаве соли, практически не встречаются.

Цель настоящей работы — изучение влияния температуры и мольного соотношения исходных реагентов (порошков ниобия, алюминия и углерода), а также количества соли  $\text{KBr}$  при синтезе МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  на состав и свойства получаемых продуктов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  использовали порошки ниобия, алюминия, графита и бромида калия производства РусХим (все исходные вещества имели квалификацию “х. ч.”).

Рентгенограммы продуктов синтеза записывали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в диапазоне углов  $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$  с разрешением  $0.02^\circ$  при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с помощью программы MATCH! — Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany) с использованием базы данных Crystallography Open Database (COD).

Изучение микроструктуры образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением двухлучевого сканирующего электронно-ионного микроскопа FIB-SEM TESCAN AMBER (Tescan s.r.o., Чехия), ускоряющее напряжение 2 кВ.

Работу выхода материалов в воздушной среде определяли методом Кельвин-зондовой силовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе Solver PRO (NT-MDT) с использованием проводящего зонда с покрытием из  $\text{W}_2\text{C}$ , откалиброванным на высокоориентированном пиролитическом графите (HOPG).

Термическое поведение порошков изучали с применением совмещенного ТГА/ДСК/ДТА-анализатора SDT Q-600 в интервале температур  $20\text{--}700^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10$  град/мин и скоростью потока воздуха  $250$  мл/мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  в рамках работы применяли метод синтеза в защитном расплаве солей [42–44] (в качестве соли использовали бромид калия) с применением трех подходов:



1. Синтез из простых веществ со стехиометрическим мольным соотношением исходных порошков  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1 : 1$  при различных температурах; масса использованного бромида калия соответствовала сумме масс порошков ниобия, алюминия и графита.
2. Синтез, в котором использовали нестехиометрическое мольное соотношение исходных порошков  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ;  $m(\text{KBr}) = m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C})$ .
3. Синтез, в котором мольное соотношение порошков составляло  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ , а  $m(\text{KBr}) = 3m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C})$ .

Навески порошков помещали в планетарную шаровую мельницу для измельчения, гомогенизации и механической активации на 3 ч при 300 об/мин. Далее смеси полученных составов прессовали в таблетки с помощью холодного ручного пресса, а затем подвергали термической обработке в трубчатой печи при различных условиях (табл. 1) в атмосфере аргона для предотвращения окисления смеси во время синтеза. Время выдержки при максимальной температуре составляло 5 ч.

После этого полученные термообработанные керамические образцы промывали дистиллированной водой от соли KBr и высушивали при 90°C до постоянной массы в сушильном шкафу.

В литературе имеются сведения, что МАХ-фазы вида  $\text{M}_2\text{AX}$  при загрузке синтеза со сте-

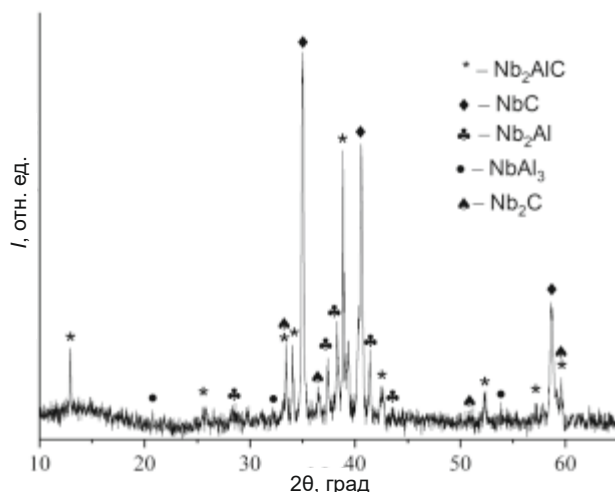
хиометрическим соотношением  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1 : 1$  в конечном счете имеют примеси карбидов ниобия, однако в работе [45] утверждается, что небольшой недостаток по углероду позволяет получить фазово-чистые МАХ-фазы. Поэтому принято решение в большей части экспериментов (изучение влияния температуры синтеза и повышения количества KBr) использовать мольное соотношение  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ . Однако исследование процесса получения данного соединения при стехиометрическом соотношении исходных реагентов также целесообразно.

При выполнении термической обработки образца со стехиометрическим соотношением  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1 : 1$  при температуре 900°C на рентгенограмме отсутствуют рефлексы целевой фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ . Синтез же при более высокой температуре (1100°C) приводит к тому, что в образце содержатся значимые количества примесных фаз NbC,  $\text{NbAl}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{Al}$  (рис. 1), однако наблюдаются также и интенсивные рефлексы, характерные для МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ .

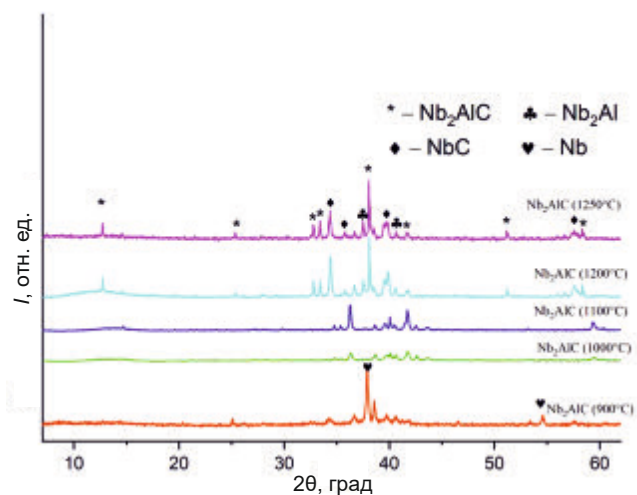
На рис. 2 представлены рентгенограммы образцов  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , при синтезе которых использовали соотношение  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$  при различных температурах (900, 1000, 1100, 1200 и 1250°C) в токе аргона в течение 5 ч. Как видно из рисунка, интенсивные рефлексы, характерные для МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , наблюдаются для составов, синтезированных при самых высоких температурах (1200 и 1250°C),

**Таблица 1.** Соотношение исходных порошков, а также условия синтеза МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$

$n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C})$	$m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C})$	$t, ^\circ\text{C}$
2 : 1.1 : 0.9	1 : 1	900
2 : 1.1 : 0.9	1 : 1	1000
2 : 1.1 : 0.9	1 : 1	1100
2 : 1.1 : 0.9	1 : 1	1200
2 : 1.1 : 0.9	1 : 1	1250
2 : 1 : 1	1 : 1	1250
2 : 1 : 1	1 : 1	900
2 : 1.1 : 0.9	3 : 1	900
2 : 1.1 : 0.9	3 : 1	1250

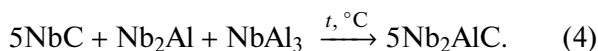
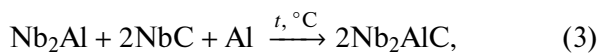
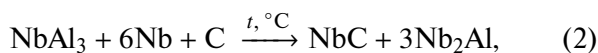
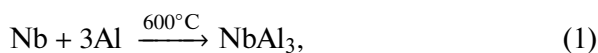


**Рис. 1.** Рентгенограмма синтезированного образца  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1 : 1$ ; температура 1100°C,  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$ ).

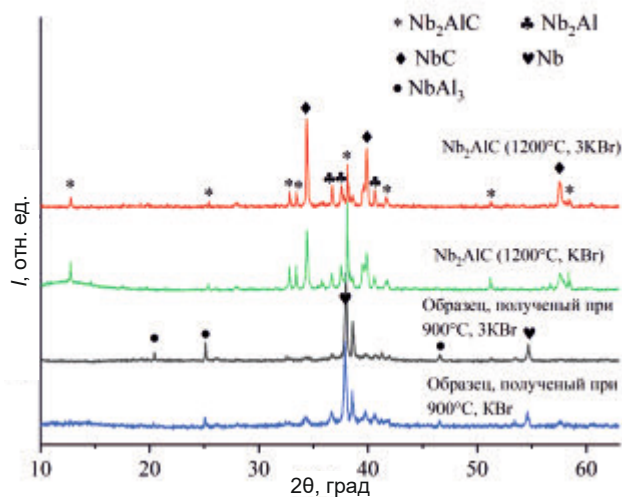


**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов Nb<sub>2</sub>AlC, синтезированных при температурах 900–1250°C ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ,  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$ ).

использованных в настоящей работе. Для других образцов рефлексы, характерные для Nb<sub>2</sub>AlC, являются малоинтенсивными. Стоит отметить, что образец, синтезированный при минимальной температуре 900°C, содержит металлический ниобий, рефлекс которого отчетливо проявляется при  $2\theta = 54.5^\circ$ . Хотя рефлекс при  $2\theta \sim 38^\circ$ , характерный для МАХ-фазы, может перекрываться с рефлексом от металлического ниобия, однако свойственный данной фазе рефлекс при малых углах  $2\theta \sim 6.9^\circ$  отсутствует. Поэтому говорить о формировании Nb<sub>2</sub>AlC в значимом количестве некорректно. Установлено, что наибольшее содержание целевого продукта синтеза отмечается для образцов Nb<sub>2</sub>AlC, синтезированных при 1200 и 1250°C (61.3 и 70.6% соответственно). По-видимому, это происходит из-за того, что при более низких температурах образуются промежуточные продукты (реакции (1)–(4)) [12, 30]:



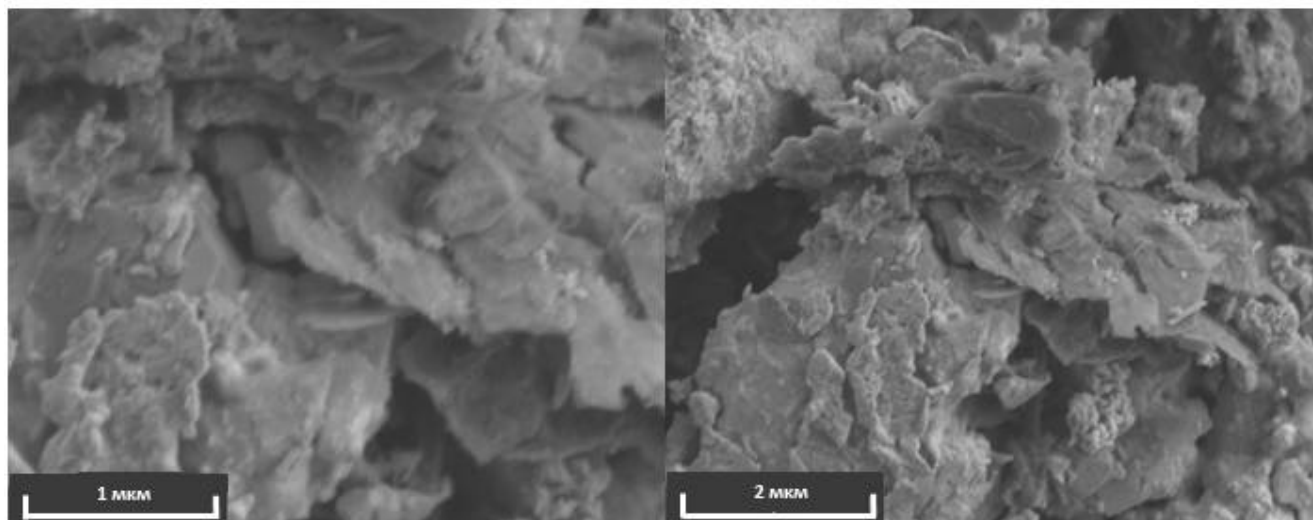
Кроме изменения стехиометрического соотношения исходных реагентов, для МАХ-фазы Nb<sub>2</sub>AlC предпринята попытка увеличить массовое содержание бромида калия. На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов Nb<sub>2</sub>AlC (900,



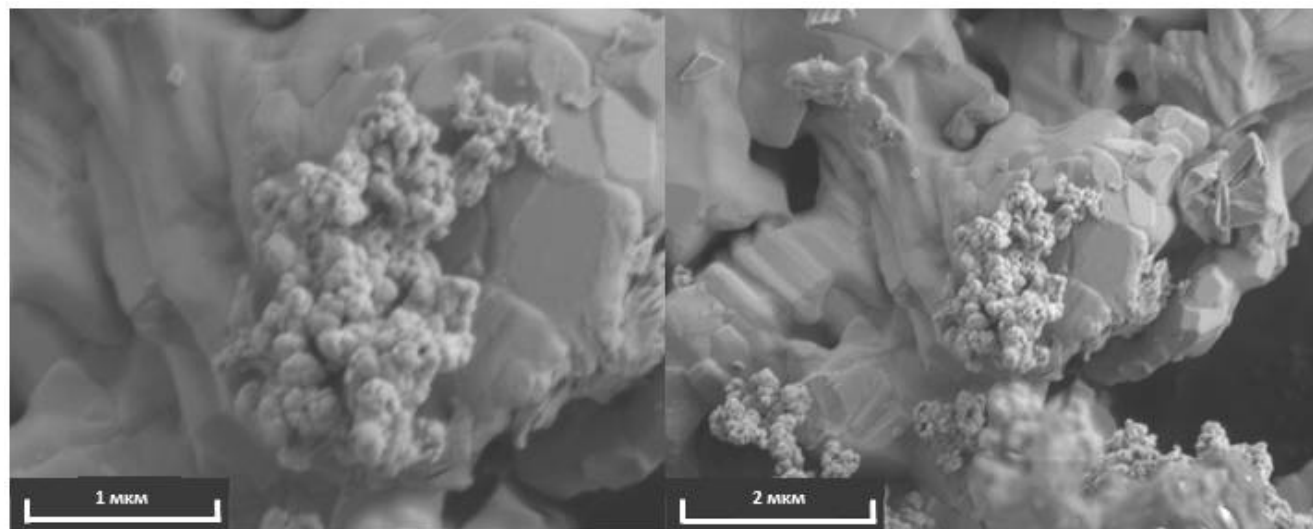
**Рис. 3.** Рентгенограммы синтезированных образцов Nb<sub>2</sub>AlC (900, 1200°C,  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ) с  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$  и  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 3 : 1$ .

1200°C) с соотношением  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$  и увеличенной загрузкой KBr ( $m(\text{KBr}) = 3m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C})$ ). На рентгенограммах видно, что для образца, синтезированного при 1200°C, наблюдаются рефлексы МАХ-фазы Nb<sub>2</sub>AlC, в то время как для образца, синтезированного при 900°C, сохраняются рефлексы металлического ниобия. Кроме того, стоит отметить, что на всех рентгенограммах имеются значительные рефлексы, относящиеся к примесям NbC, Nb<sub>2</sub>Al и NbAl<sub>3</sub>. Таким образом, можно констатировать, что при температуре синтеза 1200°C и соотношении  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$  содержание целевой фазы составляет 61.3%, а при увеличении содержания KBr в исходной смеси количество Nb<sub>2</sub>AlC уменьшается до 35.7%, т.е. увеличение загрузки KBr не сказывается положительно на фазовой чистоте МАХ-фазы Nb<sub>2</sub>AlC, вероятно, из-за чрезмерного разбавления системы, влияющего и на тепловыделение при взаимодействии порошков металлов с углеродом.

Микроструктура и химический состав полученных образцов изучены с помощью растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. На рис. 4 представлены РЭМ-микрофотографии образца Nb<sub>2</sub>AlC, синтезированного из простых веществ с мольным соотношением исходных порошков  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$  при температуре 900°C в атмосфере Ar в течение 5 ч. На



**Рис. 4.** РЭМ-микрофотографии образца  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ,  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$ ), синтезированного при температуре  $900^\circ\text{C}$ .



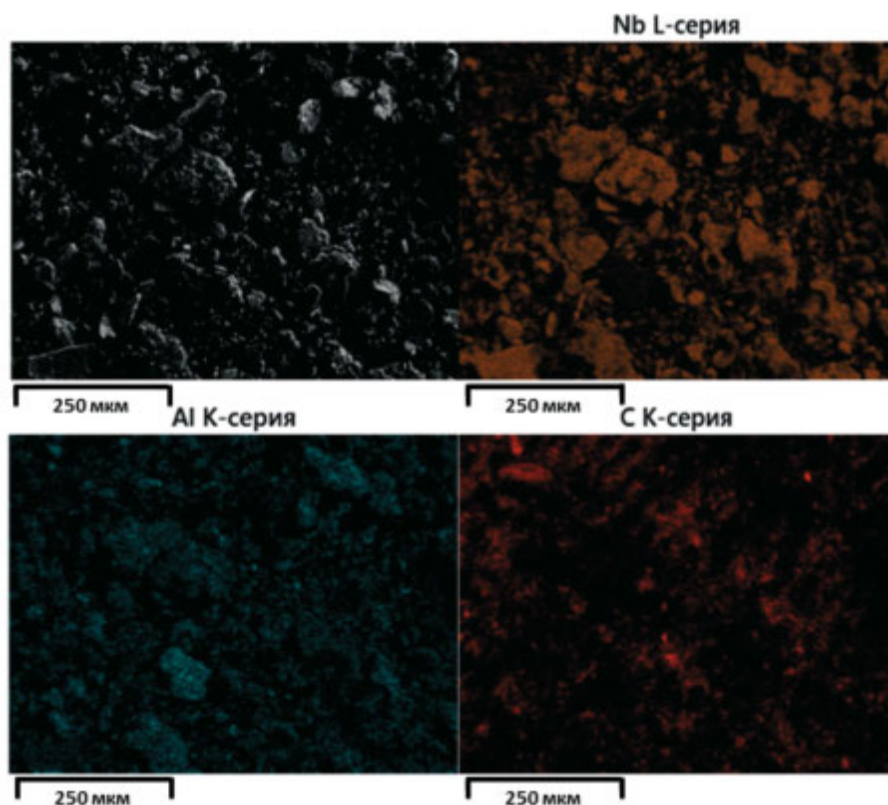
**Рис. 5.** РЭМ-микрофотографии образца  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ,  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$ ), синтезированного при температуре  $1250^\circ\text{C}$ .

микрофотографии видны слоистые агрегаты частиц, размер которых не превышает 3 мкм и которые можно отнести к деформированным при помоле частицам металлического ниобия. Кроме того, присутствуют более мелкие агрегаты, имеющие рыхлую структуру, которые, по-видимому, можно отнести к фазам карбида ниобия, что согласуется с данными РФА.

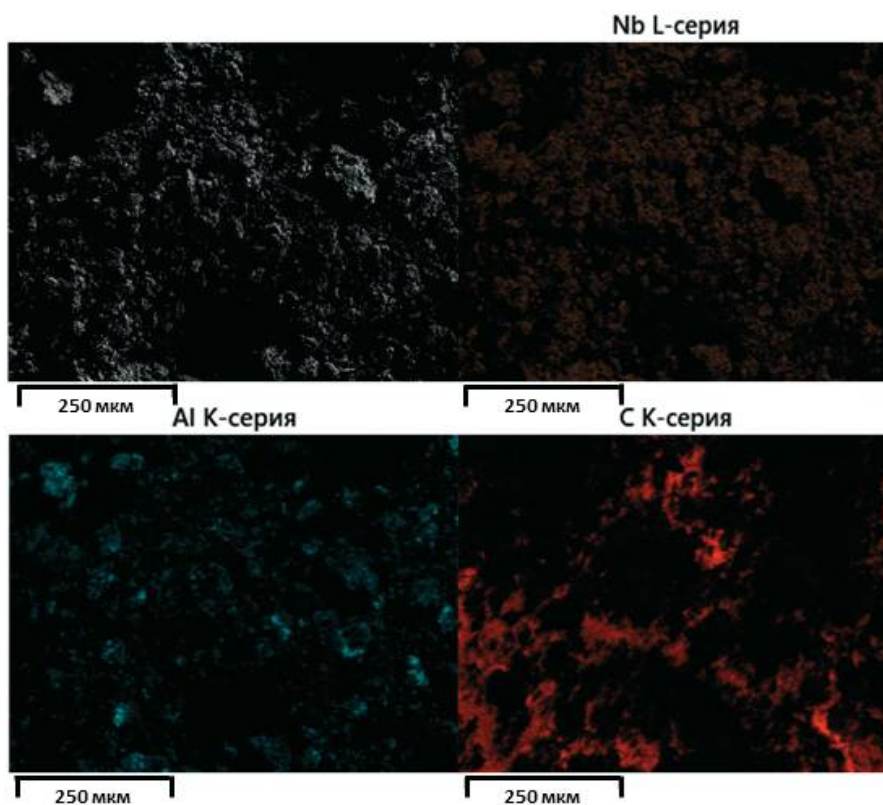
На рис. 5 представлены РЭМ-микрофотографии образца  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , синтезированного при  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$  и температуре  $1250^\circ\text{C}$ . Наблюдаются монолитные слоистые агрегаты частиц МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , размер кото-

рых не превышает 2 мкм, а также более рыхлые агрегаты, которые можно отнести к фазам карбида ниобия.

Для более подробного изучения качественного и количественного состава полученных образцов проведена энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX-картирование, рис. 6 и 7). Представленные данные демонстрируют качественное различие продуктов, синтезированных при 900 и  $1250^\circ\text{C}$  ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ). По результатам EDX-анализа, процентное атомное соотношение  $\text{Nb} : \text{Al}$  для выбранной локальной области образца, синтезиро-



**Рис. 6.** Результаты EDX-картирования образца  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ,  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$ ), синтезированного при температуре  $900^\circ\text{C}$ .



**Рис. 7.** Результаты EDX-картирования образца  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ), синтезированного при температуре  $1250^\circ\text{C}$ .



ванного при 900°C, составляет 5.1 : 5.8 ат. %, а для МАХ-фазы, синтезированной при 1250°C, — 5.8 : 2.7 ат. % соответственно. Таким образом, стехиометрическое соотношение Nb : Al ~ 2 : 1 сохраняется только для образца, синтезированного при 1250°C. Полученные данные хорошо согласуются с результатами РФА.

Для образцов с исходным соотношением  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ , синтезированных при 900 и 1250°C, определены значения работы выхода электрона с поверхности материалов методом Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ). Исследования показали, что работа выхода уменьшается с 5.04 эВ (обработка при 900°C) до 4.93 эВ (обработка при 1250°C). Первое значение хорошо согласуется с литературным для NbC, составившим 4.85–4.95 эВ при измерении Кельвин-зондовым методом (не КЗСМ) [46] с учетом того, что при КЗСМ обычно наблюдаются немного повышенные значения работы выхода [47] по сравнению с данной методикой. Величина же этого параметра для металлического ниобия в основном находится в диапазоне 4.0–4.5 эВ [48]. Вместе это позволяет предположить, что при низкой температуре обработки продукт представляет собой зерна металлического ниобия, покрытого слоем NbC (начало взаимодействия компонентов). Изменение работы выхода с ростом температуры обработки явно связано с формированием повышенного количества МАХ-фазы Nb<sub>2</sub>AlC.

Изучено также термическое поведение данных образцов в токе воздуха. На рис. 8 представлены ДСК- и ТГА-кривые образца, синтезированного при 900°C. На изображении отчетливо виден интенсивный экзотермический эффект с максимумом при ~520°C и одновременным ростом массы на ~13%, который можно отнести к горению металлического ниобия, что соответствует литературным данным. Также наблюдается небольшой экзотермический эффект при ~680°C, что можно связать с началом окисления карбидов и МАХ-фазы до соответствующих оксидов.

На рис. 9 представлены ДСК- и ТГА-кривые для образца Nb<sub>2</sub>AlC, синтезированного при 1250°C ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ). Как видно из рисунка, для него характерны два малоинтенсивных экзотермических эффекта с максимумами при 550 и 700°C. Кроме того, на кривой ТГА начиная с температуры ~500°C

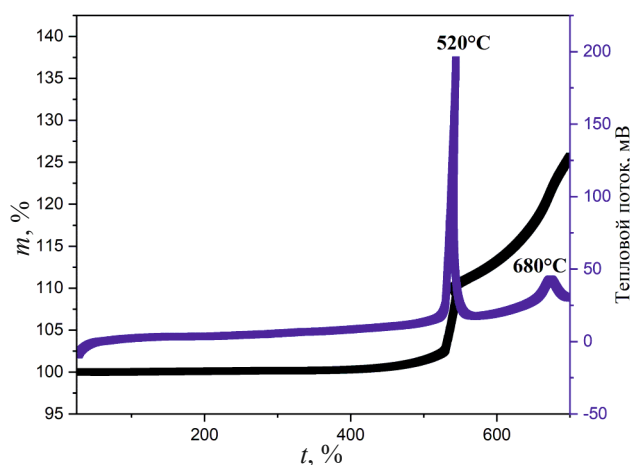


Рис. 8. Кривые ДСК (синяя) и ТГА (черная) образца ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ,  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$ , 900°C) в токе воздуха.

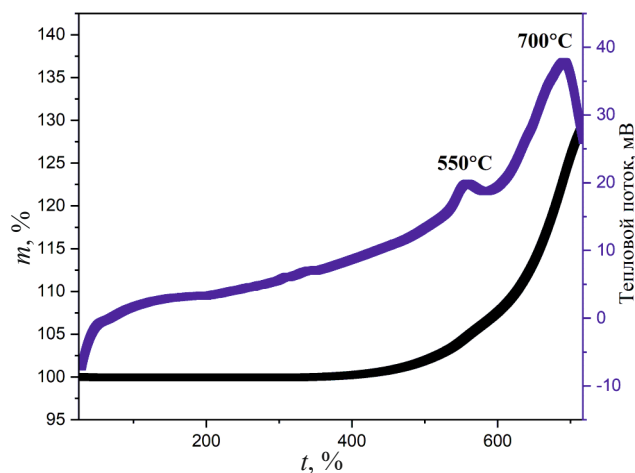
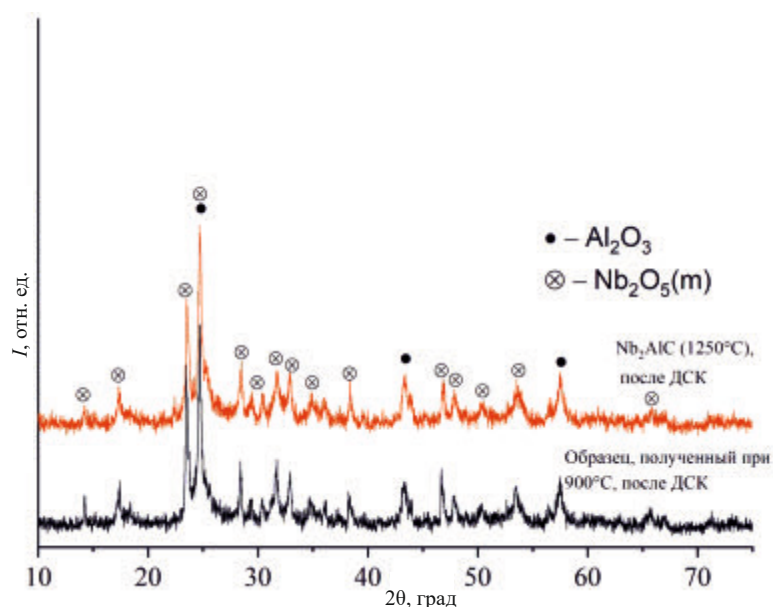


Рис. 9. Кривые ДСК (синяя) и ТГА (черная) образца Nb<sub>2</sub>AlC ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ,  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$ , 1250°C) в токе воздуха.

наблюдается увеличение массы навески. Экзотермический эффект в сумме со стремительным увеличением массы образца на ~28% позволяет сделать вывод о том, что происходит окисление образца, как можно предположить, до оксидов ниобия, алюминия и углерода, что подтверждается данными РФА (рис. 10). При нагреве в токе воздуха до температуры 700°C продукты синтеза при 900 и 1250°C подвергаются полному окислению: рентгенограммы обоих образцов содержат исключительно рефлексы, характерные для оксидов Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рис. 10.** Рентгенограммы полученных образцов ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ; 900°C (черная), 1250°C (красная)), образовавшихся в результате их окисления в процессе ДСК-ТГА до температур 700°C.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках выполненной работы изучены возможности синтеза МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  в расплаве солей (с добавкой в этом качестве  $\text{KBr}$ ) в условиях варьирования температуры синтеза и мольного соотношения исходных реагентов (порошков  $\text{Nb}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{C}$ ), исследовано также влияние введения повышенного количества соли  $\text{KBr}$ . Показано, что условия синтеза значительно влияют на фазовый состав образующихся продуктов. Методом РФА установлено, что при низких температурах синтеза (900–1100°C) МАХ-фаза  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  в продуктах не наблюдается, а формируются промежуточные продукты ее синтеза ( $\text{NbC}$ ,  $\text{Nb}_2\text{Al}$  и  $\text{NbAl}_3$ ). При температуре синтеза 900°C отмечено преимущественное содержание исходного металлического ниобия. Данные РЭМ и EDX-картирования подтверждают образование МАХ-фазы при температурах 1200–1250°C. С помощью совмещенного ДСК–ТГА-анализатора изучено термическое поведение продуктов синтеза МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , полученных при температурах 900 и 1250°C.

Выполненные эксперименты позволили определить оптимальные условия синтеза МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  (с фиксацией времени выдержки в течение 5 ч и используемой атмосферы аргона), при которых содержание целевого продукта максимально (70.6%):

- мольное соотношение исходных компонентов  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ;
- соотношение  $m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) : m(\text{KBr}) = 1 : 1$ ;
- температура синтеза 1250°C.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Изучение микроструктуры и фазового состава образцов выполнено с применением оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xue Y., Wang C., Zeng Q. et al. // Tribology International. 2023. V. 178. P. 108009. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.108009>



2. Magnus C. // *Wear*. 2023. V. 516–517. P. 204588.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204588>
3. Wang S., Ma J., Zhu S. et al. // *Mater. Des.* 2015. V. 67. P. 188.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.11.043>
4. Gupta S., Filimonov D., Palanisamy T. et al. // *Wear*. 2008. V. 265. № 3–4. P. 560.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.11.018>
5. Gupta S., Barsoum M.W. // *Wear*. 2011. V. 271. № 9–10. P. 1878.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.043>
6. Podhurska V.Y., Kuprin O.S., Chepil R.V. et al. // *Mater. Sci.* 2023. V. 59. № 1. P. 10.  
<https://doi.org/10.1007/s11003-023-00737-8>
7. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 5. P. 705.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>
8. Hettinger J.D., Lofland S.E., Finkel P. et al. // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. № 11. P. 115120.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115120>
9. Lofland S.E., Hettinger J.D., Harrell K. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. № 4. P. 508.  
<https://doi.org/10.1063/1.1641177>
10. Salama I., El-Raghy T., Barsoum M. // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 347. № 1–2. P. 271.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00756-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00756-9)
11. Zhang W., Travitzky N., Hu C. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 10. P. 2396.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03187.x>
12. Yeh C.L., Kuo C.W. // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 496. № 1–2. P. 566.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.113>
13. Bortolozzo A.D., Sant'Anna O.H., da Luz M.S. et al. // *Solid State Commun.* 2006. V. 139. № 2. P. 57.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.05.006>
14. Bortolozzo A.D., Sant'Anna O.H., dos Santos C.A.M. et al. // *Solid State Commun.* 2007. V. 144. № 10–11. P. 419.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.09.028>
15. Bortolozzo A.D., Fisk Z., Sant'Anna O.H. et al. // *Physica C: Superconductivity*. 2009. V. 469. № 7–8. P. 256.  
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.02.005>
16. Medkour Y., Bouhemadou A., Roumili A. // *Solid State Commun.* 2008. V. 148. № 9–10. P. 459.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.09.006>
17. Bouhemadou A., Khenata R. // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. № 4.  
<https://doi.org/10.1063/1.2773634>
18. Chen J.X., Zhou Y.C. // *Scripta Mater.* 2004. V. 50. № 6. P. 897.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.12.002>
19. Schuster J.C., Nowotny H. // *Int. J. Mater. Res.* 1980. V. 71. № 6. P. 341.  
<https://doi.org/10.1515/ijmr-1980-710601>
20. Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Kovalev I.D. et al. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 2. P. 2689.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.198>
21. Scabarozi T.H., Roche J., Rosenfeld A. et al. // *Thin Solid Films*. 2009. V. 517. № 9. P. 2920.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.12.047>
22. Shang L., to Baben M., Pradeep K.G. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 1. P. 35.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.005>
23. Li Y., Qian Y., Zhao G. et al. // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 8. P. 6622.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.033>
24. Wilhelmsson O., Rasander M., Carlsson M. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17. № 10. P. 1611.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.200600724>
25. Eklund P., Beckers M., Jansson U. et al. // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. № 8. P. 1851.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.07.184>
26. Hopfeld M., Grieseler R., Vogel A. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 257. P. 286.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.034>
27. Zhou W., Li K., Zhu J. et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2018. V. 120. P. 218.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.04.029>
28. Zhou W.B., Mei B.C., Zhu J.Q. // *Mater. Lett.* 2005. V. 59. № 12. P. 1547.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.019>
29. Zhou W., Mei B., Zhu J. // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. № 7. P. 1399.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.04.018>
30. Hu C., Sakka Y., Tanaka H. et al. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 487. № 1–2. P. 675.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.036>
31. Shein I.R., Ivanovskii A.L. // *Phys. B: Condens. Matter*. 2013. V. 410. P. 42.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.10.036>
32. Tan L., Yang S. // *JOM*. 2013. V. 65. № 2. P. 326.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-012-0548-1>
33. Hu Y., Yang X., Li L. et al. // *Optik*. 2022. V. 256. P. 168743.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.168743>
34. Hu Y., Yang W., Qi T. et al. // *Optics Laser Technol.* 2023. V. 161. P. 109116.  
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109116>
35. Stumpf M., Fey T., Kakimoto K. et al. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 16. P. 19352.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.164>
36. Boatemaa L., Bosch M., Farle A. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. № 12. P. 5684.  
<https://doi.org/10.1111/jace.15793>
37. Ma J., Li F., Cheng J. et al. // *Tribology Lett.* 2013. V. 50. № 3. P. 323.  
<https://doi.org/10.1007/s11249-013-0126-x>
38. Shi X., Wang M., Xu Z. et al. // *Mater. Des.* 2013. V. 45. P. 365.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.069>
39. Stumpf M., Kollner D., Biggemann J. et al. // *Adv. Eng. Mater.* 2019. V. 21. № 6.  
<https://doi.org/10.1002/adem.201900048>

40. Hadi M.A., Christopoulos S.-R.G., Chroneos A. et al. // Mater. Today Commun. 2020. V. 25. P. 101499. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101499>
41. Saad Essaoud S., Jbara A.S. // Indian J. Phys. 2023. V. 97. № 1. P. 105. <https://doi.org/10.1007/s12648-022-02386-0>
42. Badie S., Dash A., Sohn Y.J. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 4. P. 1669. <https://doi.org/10.1111/jace.17582>
43. Zhang Z., Zhou Y., Wu S. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 22. P. 36942. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.025>
44. Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. <https://doi.org/10.1134/S0036023624600850>
45. Zhang H., Hu T., Wang X. et al. // Scientific Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 14192. <https://doi.org/10.1038/srep14192>
46. Fujii R., Gotoh Y., Liao M.Y. et al. // Vacuum. 2006. V. 80. № 7. P. 832. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.11.030>
47. Mansfeldova V., Zlamalova M., Tarabkova H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 3. P. 1902. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10519>
48. Tippey K.E., Afanador R., Doleans M. et al. // J. Phys.: Conference Series 2018. V. 1067. P. 082010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1067/8/082010>

## SYNTHESIS OF Nb<sub>2</sub>AlC MAX-PHASE IN KBr PROTECTIVE MELT

I. A. Nagornov<sup>a, \*</sup>, K. A. Barsukovsky<sup>a, b</sup>, V. M. Sapronova<sup>a, b</sup>, Ph. Y. Gorobtsov<sup>a</sup>,  
A. S. Mokrushin<sup>a</sup>, N. P. Simonenko<sup>a</sup>, E. P. Simonenko<sup>a</sup>, N. T. Kuznetsov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry  
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup>Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

\*e-mail: [il.nagornov.chem@gmail.com](mailto:il.nagornov.chem@gmail.com)

The possibility of synthesis of Nb<sub>2</sub>AlC MAX-phase composition at varying temperature (900–1250°C) and molar ratio of initial reagents (powders of niobium, aluminum, carbon, as well as KBr salt, which performed a protective function in obtaining the target compound) was studied. By XRD it was found that at low synthesis temperatures (900–1100°C) only intermediate products are obtained, and at the synthesis temperature of 900°C metallic niobium is also present. SEM and EDX-mapping data confirm the formation of MAX-phase at higher synthesis temperatures of 1200 and 1250°C. The effectiveness of decreasing the content of carbon in the initial mixture and increasing the aluminum content is shown. The thermal behavior in air current of the products obtained at temperatures of 900 and 1250°C was studied.

**Keywords:** MAX phase, Nb<sub>2</sub>AlC, NbC, synthesis in molten salt

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СО СТРУКТУРНЫМИ И МОРФОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ОБРАЗЦОВ В КВАЗИБИНАРНОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$

© 2024 г. Е. С. Матвеев<sup>а,\*</sup>, Н. А. Кочетова<sup>а</sup>, И. В. Алябышева<sup>а</sup>, И. Е. Анимица<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: Egor.Matveev@urfu.ru

Поступила в редакцию 12.06.2024 г.

После доработки 02.09.2024 г.

Принята к публикации 02.09.2024 г.

Изучены структурные и морфологические особенности образцов в эвтектической системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$  при обработке ниже и выше температуры эвтектики. Установлено наличие узкой области гомогенности твердого раствора  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  ( $x \leq 0.05$ ) и формирование композитов состава  $(1-y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . В композитах с  $y \geq 0.15$  в качестве основной фазы стабилизируется структура с разупорядоченным расположением вакансий кислорода. Общая электропроводность в атмосфере сухого воздуха определяется преимущественно кислородно-ионным переносом и возрастает как для твердого раствора, так и для композитов; максимальный ее рост на ~2 порядка наблюдается для композиционных образцов с  $y = 0.15, 0.25$ , обработанных выше температуры эвтектики. Увеличение электропроводности обусловлено совокупным влиянием структурных и морфологических факторов. Композиты, обработанные выше эвтектической температуры, характеризуются особой морфологией. На поверхности зерен основной фазы в ходе кристаллизации эвтектики формируется слой кристаллитов субмикронного размера, что определяет появление композиционного эффекта электропроводности.

**Ключевые слова:** сложные оксиды, кислородно-ионная проводимость, композиционные эвтектические электролиты

DOI: 10.31857/S0044457X24120215, EDN: IUFXUA

### ВВЕДЕНИЕ

В рамках постепенного перераспределения вкладов традиционных и возобновляемых источников энергии в Российской Федерации принята концепция развития водородной энергетики с планированием до 2035 года. Одним из предполагаемых результатов развития этой концепции является разработка и промышленное производство топливных элементов (ТЭ) – устройств преобразования химической энергии в электрическую. Среди разнообразных типов ТЭ твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются наиболее перспективными источниками энергии [1], поскольку они могут работать на многих видах топлива и не нуждаются в дорогих Pt-содержащих катализаторах.

К настоящему времени наиболее подготовленными для практического применения являются ТОТЭ, в которых в качестве электролитической мембраны используется допированный  $\text{ZrO}_2$ . Однако реализация высоких значений кислородно-ионного переноса достигается в высокотемпературном интервале 900–1000°C [2], что может приводить к ускоренным процессам химической деградации и, соответственно, к снижению срока службы мембраны ТОТЭ. Поэтому интерес представляет поиск соединений, проявляющих высокие значения  $\text{O}^{2-}$ -ионной электропроводности в среднем интервале температур, для создания среднетемпературных ТОТЭ. В качестве перспективных материалов интенсивно изучаются сложнооксидные соединения с перовскитной или перовскитоподобной

структурой [2–4], характеризующейся наличием вакансий кислорода, что обеспечивает доминирующую электропроводность по ионам кислорода.

Перспективным перовскитоподобным сложным оксидом является индат бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  [5], у которого количество структурных вакансий кислорода составляет 1 моль на формульную единицу. Поэтому потенциально он может проявлять высокую кислородно-ионную проводимость, однако структурные особенности индата бария предполагают упорядоченное расположение вакансий кислорода при температурах  $<925^\circ\text{C}$  (ромбическая сингония, пр. гр.  $Ibm2$  [6]), что определяет низкие значения электропроводности. Выше  $925^\circ\text{C}$  структура индата бария претерпевает переход типа порядок–беспорядок, происходит разупорядочение вакансий кислорода (тетрагональная сингония, пр. гр.  $I4cm$  [6]), что обеспечивает появление преимущественно кислородно-ионного переноса [5] и значительный рост электропроводности.

Для возможных электрохимических приложений необходима стабилизация разупорядоченной модификации  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  до среднетемпературного интервала ( $400\text{--}700^\circ\text{C}$ ) с сохранением высоких значений кислородно-ионного транспорта. Для модифицирования индата бария применяют метод гомогенного допирования: изо- [7, 8] и гетеровалентного [9–12] по Ва- и In-подрешеткам и анионного [13, 14], что приводит к повышению симметрии структуры и улучшению электрических свойств. Принципиально другим подходом является метод гетерогенного допирования – введение химически инертного допанта, т.е. получение композиционных образцов. Этот метод успешно применяется для различных оксидных и солевых систем [15–18], в том числе для эвтектических систем на основе индата бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  [19–21] с добавками  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  [19],  $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$  [20] и  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  [21], где наблюдается увеличение ионной проводимости на 2–3 порядка. Для систем  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InTaO}_6$  [20] и  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InAlO}_5$  [21] раскрыта природа композиционного эффекта, которая заключается в формировании особой микроструктуры керамики на основе композитов вследствие обработки при температуре выше эвтектической. При исследовании фазовых равновесий в системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InAlO}_5$

[8, 21] было установлено формирование композиционной области между граничным твердым раствором и фазой гетерогенного допанта  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InAlO}_5$ , т.е. улучшение электрических свойств происходило как в результате гомогенного допирования с образованием твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ , так и вследствие гетерогенного допирования. Композиционные образцы в эвтектической системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$  [19] представляют интерес, поскольку проявляют высокие значения электропроводности. Однако исследования ограниченного количества составов не позволили доказать существование твердого раствора; была измерена только общая электропроводность без однозначного подтверждения ее ионной природы и не были установлены причины повышения электропроводности.

Настоящая работа посвящена исследованию фазового состава, морфологии образцов, формирующихся в квазибинарной эвтектической системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$ , и их электрических свойств в атмосфере сухого воздуха для установления причин возникновения композиционного эффекта.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы состава  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , где  $x = 0.00, 0.02, 0.05, 0.07, 0.08, 0.20, 0.30, 0.90, 1.00$ , получали твердофазным методом. Шихту, полученную смешением  $\text{BaCO}_3$  (ос. ч. 7–4),  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ос. ч. 12–3) и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ос. ч. 8–2) в стехиометрическом соотношении, подвергали изотермической выдержке в интервале температур  $800\text{--}1300^\circ\text{C}$  (стадии с шагом  $100^\circ\text{C}$  и обработкой в течение 24 ч). До начала синтеза и между изотермическими выдержками шихту подвергали гомогенизации в среде этанола в течение 1 ч в агатовой ступке. Полученные порошки формовали в брикеты с помощью ручного пресса ПЛГ-12 (LabTools, Россия) и обрабатывали при температурах выше и ниже температуры эвтектики системы (при  $1300$  и  $1400^\circ\text{C}$  соответственно) в течение 24 ч. Относительную плотность керамических образцов оценивали методом гидростатического взвешивания.

Перед аттестацией фазового состава образцы подвергали предварительной обработке (осушали) с целью исключить влияние процесса гидратации на структуру фазы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  [22]. Предва-

рительную обработку образцов в атмосфере сухого воздуха ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5}$  атм) выполняли по схеме: нагрев до  $900^\circ\text{C}$ , охлаждение до  $400^\circ\text{C}$  со скоростью 2 град/мин, выдержка в течение 2 ч, извлечение при температуре  $400^\circ\text{C}$  и герметизация. Рентгенограммы, полученные методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Advance D8 (Bruker, Германия), обрабатывали с помощью программного обеспечения FullProf по бесструктурной модели методом Ле Бейла.

Для уточнения температуры эвтектики и определения эвтектического состава в квазибинарной системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$  были получены кривые охлаждения для образцов с 20–50 мол. % фазы  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . Съемку проводили в одинаковых условиях: начальная температура съемки  $1380^\circ\text{C}$ , скорость охлаждения 2 град/мин, масса образца (порошка) 3.5 г.

Исследование морфологии порошков и керамических сколов образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega3 (Tescan, Чехия) с системой AztecLive Standard Ultim Max 40 (Oxford Instruments Analytical, Великобритания) для проведения микроанализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Съемку вели при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 15 мм, используя вторичное электронное излучение.

Электрические свойства изучали методом импедансной спектроскопии с использованием импедансметра Elins Z-1000P (ООО “Элинс”, Россия) в частотном диапазоне  $0.1\text{--}10^6$  Гц при изменении температуры ( $200\text{--}900^\circ\text{C}$ ) и парциального давления кислорода ( $10^{-20}\text{--}0.21$  атм). Обработку годографов проводили с помощью программы ZView 2 (Scribner Associates, Inc.). Для установления сухой атмосферы ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5}$  атм) использовали систему последовательного пропускания воздуха через реактив Аскарит, содержащий твердую щелочь для предотвращения карбонизации образцов, и  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Парциальное давление паров воды определяли с помощью датчика влажности HIN-4000 (Honeywell, США). Парциальное давление кислорода задавали и контролировали с помощью выносных кислородного насоса и датчика, изготовленных на основе допированного иттрием  $\text{ZrO}_2$ , оснащенных регулятором

Zirconia-M (ООО “Исследовательские технологии”, Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Изучение фазовых равновесий*

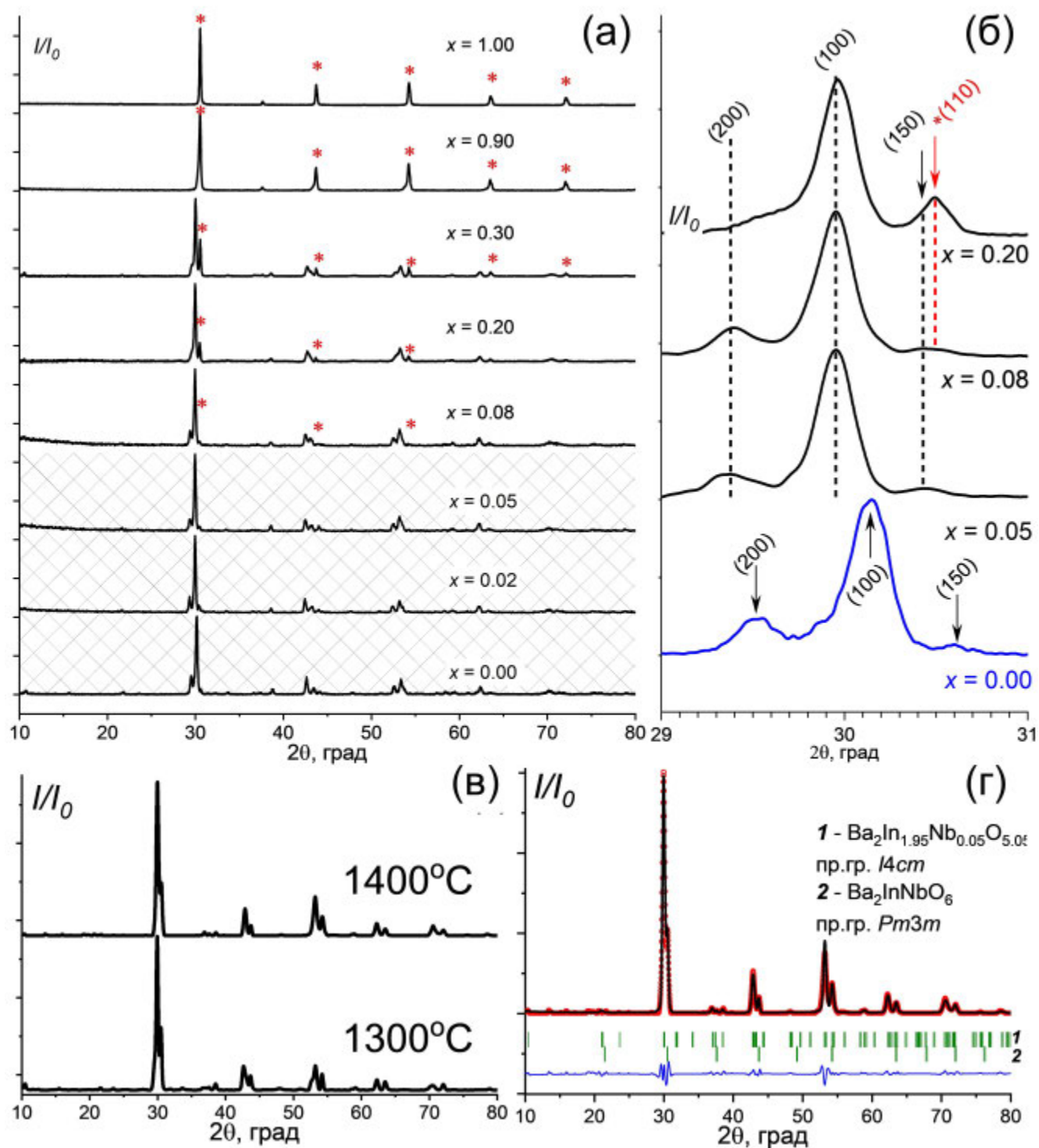
Методом рентгенофазового анализа (рис. 1) в образцах  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  с  $x \leq 0.05$  определяется одна фаза, изоструктурная индия бария. Наблюдаемые смещения положения пиков (рис. 1б) могут быть связаны с изменением параметров элементарной ячейки в результате частичного замещения индия на ниобий. Результат позволяет предположить наличие узкой области гомогенности твердого раствора  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  ( $0 < x \leq 0.05$ ). Предположение подтвердили дальнейшие исследования методом СЭМ (см. ниже), поэтому данные образцы обрабатывали как однофазные.

Для образцов с  $x > 0.05$  установлено формирование двухфазной области: помимо твердого раствора, положения пиков для которого не изменяются, фиксируется фаза  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , количество которой закономерно возрастает с увеличением  $x$ .

Для уточнения температуры эвтектики и эвтектического состава для квазибинарной системы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$  были получены кривые охлаждения (рис. 2а) образцов с  $x = 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$ , которые использовали для построения треугольника Таммана [23] (рис. 2б). Начальная температура съемки была выше температуры эвтектики, но ниже температуры плавления системы, за исключением образца с  $x = 0.30$  (температура полного перехода в жидкое состояние составила  $1410^\circ\text{C}$ ). При построении треугольника Таммана была учтена возможность образования твердого раствора в узкой области составов.

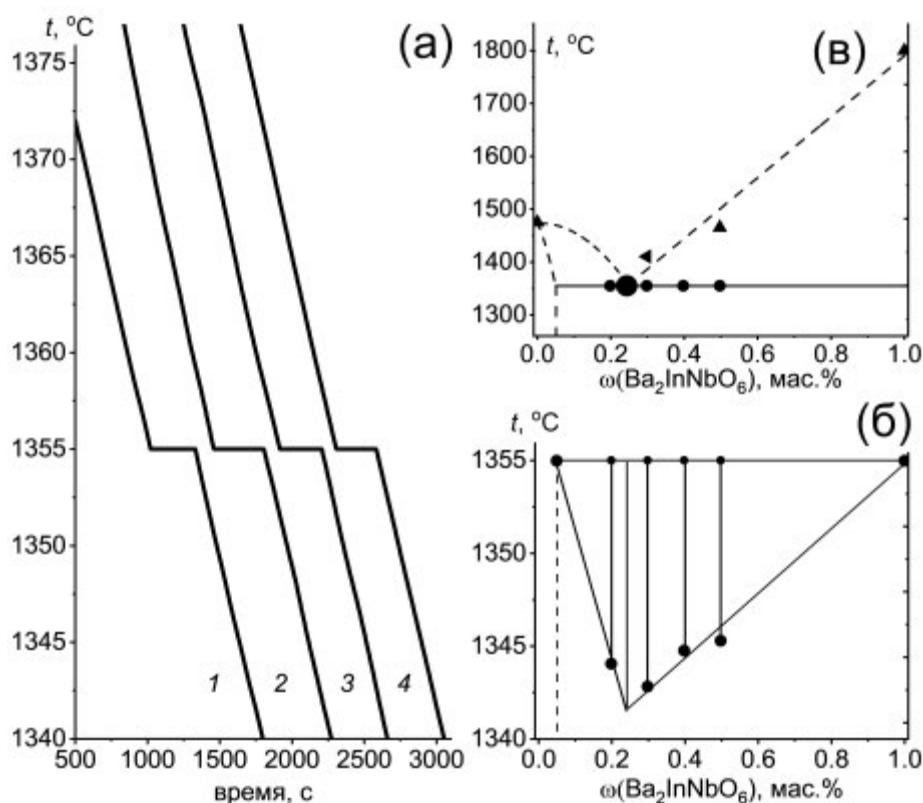
Эвтектический состав соответствует следующему соотношению исходных фаз: 75.6 мас. %  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 24.4$  мас. %  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  или 75.4 мол. %  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 24.6$  мол. %  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . На основании литературных данных по температурам плавления индивидуальных фаз [24, 25], данных дифференциальной сканирующей калориметрии из работы [19] и результатов настоящего исследования был построен фрагмент диаграммы состояния квазибинарной системы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$ , представленный на рис. 2в.

На основании анализа рентгеновских данных установлено, что твердый раствор



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  после обработки при 1300°C в сравнении с данными для  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  (а); заштрихованная область — область твердого раствора с общей формулой  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$ ; звездочками обозначены рефлексы, относящиеся к фазе  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . Сравнение вида рентгенограмм в интервале углов 29°–31° для образцов с  $x = 0.00, 0.05, 0.08, 0.20$  с  $t_{\text{обр}} = 1300^\circ\text{C}$  (б). Сопоставление вида рентгенограмм для образца с  $x = 0.30$  с  $t_{\text{обр}} = 1300$  и  $1400^\circ\text{C}$  (в). Пример обработки рентгенограммы для образца с  $x = 0.30$  с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  (г).





**Рис. 2.** Кривые охлаждения образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ :  $x = 0.20$  (1); 0.30 (2); 0.40 (3); 0.50 (4) (а), треугольник Таммана (б) и фрагмент диаграммы состояния квазибинарной эвтектической системы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$  (в).

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$ , где  $x \leq 0.05$

Образец	$t_{\text{обр}}$	$\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$					
		пр. гр.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$c/a$	$V, \text{\AA}^3$
$x = 0.00$	1300°C	<i>Ibm2</i>	6.079(5)	16.744(6)	5.950(2)	0.978	605.7(2)
$x = 0.02$	1300°C/1400°C	<i>Ibm2</i>	6.040(5)	16.835(7)	5.955(3)	0.985	605.6(3)
$x = 0.05$	1300°C/1400°C	<i>Ibm2</i>	6.025(5)	16.860(7)	5.960(2)	0.989	605.5(2)

$\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  ( $0 < x \leq 0.05$ ) изоструктурен индату бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , имеет ромбическую сингонию и наиболее точно может быть описан пр. гр. *Ibm2* (табл. 1). Замещение позиций  $\text{In}^{3+}$  ионом  $\text{Nb}^{5+}$ , имеющим меньший радиус ( $r(\text{In}^{3+}) = 0.94 \text{\AA}$ ,  $r(\text{Nb}^{5+}) = 0.78 \text{\AA}$  (для КЧ = 6) [26]), по мере увеличения концентрации допанта приводит к снижению объема элементарной ячейки. Большой заряд допанта компенсируется увеличением числа атомов кислорода, т.е. происходит частичное заполнение структурных кислородных вакансий, приводящее к их локальному разупорядочению. В связи с этим параметры элементарной ячейки меняются

сложным образом: происходит незначительное снижение параметра  $a$  и некоторое увеличение параметров  $b$  и  $c$ . Отношение параметров  $c/a$  стремится к единице, что отражает уменьшение ромбических искажений.

В образцах с  $x > 0.05$  (рис. 1, табл. 2) фиксируется основная фаза, которая, вероятно, соответствует твердому раствору состава близкого к  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ , и фаза  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , описываемая кубической структурой одинарного перовскита. Параметр элементарной ячейки  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$   $a = 4.145(4) \text{\AA}$ , что согласуется с данными [27, 28]. Таким образом, более корректное описание композиционной области соответ-

**Таблица 2.** Параметры элементарных ячеек образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , где  $x > 0.05$ , с температурой обработки 1300 и 1400°C

Образец		$t_{\text{обр}}$	$\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$				$\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	
			пр. гр.	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	пр. гр.	$a$ , Å
$x = 0.07$	$y = 0.02$	1300°C	$Ibm2$	6.025(5)	16.862(2)	5.959(8)	$Pm3m$	4.145(4)
		1400°C	$Ibm2$	6.025(3)	16.862(7)	5.960(1)	$Pm3m$	4.145(4)
$x = 0.20$	$y = 0.15$	1300°C	$Ibm2$	6.026(1)	16.859(5)	5.958(5)	$Pm3m$	4.145(4)
		1400°C	$I4cm$	5.949(9)	5.949(9)	16.899(5)	$Pm3m$	4.145(4)
$x = 0.30$	$y = 0.25$	1300°C	$Ibm2$	6.025(7)	16.859(6)	5.960(1)	$Pm3m$	4.145(4)
		1400°C	$I4cm$	5.947(3)	5.947(3)	16.901(7)	$Pm3m$	4.145(4)
$x = 1.00$		1300°C	—				$Pm3m$	4.145(4)

ствуется общей формуле  $(1-y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . Для образцов с небольшим содержанием второй фазы ( $x < 0.20$ ,  $y < 0.25$ ) и температурой обработки 1300 и 1400°C принципиального отличия в рентгеновских данных нет. Для образцов с большим значением  $x$ , обработанных выше температуры эвтектики ( $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$ ), установлено, что структура матричной фазы изменяется (рис. 1в, г) и становится тетрагональной (пр. гр. *I4cm*), что соответствует высокотемпературной модификации  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  с разупорядоченным расположением кислородных вакансий [6].

#### Морфология и микроструктура образцов

СЭМ-изображения сколов керамики образцов  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  ( $0 < x \leq 0.05$ ) представлены однородными зёрнами размером ~10 мкм с характерной террасоподобной структурой (рис. 3а, 3б), присутствие зерен иной морфологии не наблюдается, межзеренная область чистая, что дополнительно подтверждает образование твердого раствора. Композиционные образцы морфологически неоднородны: на сколе керамического образца с  $x = 0.07$  ( $t_{\text{обр}} = 1300^\circ\text{C}$ ) наблюдаются крупные зёрна с характерной морфологией основной фазы  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ , на их поверхности находятся значительно меньшие по размеру (1–2 мкм) частицы фазы  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  (рис. 3в). На рис. 3г представлено СЭМ-изображение порошка образца с  $x = 0.20$ . Для него также можно различить округлые зёрна основной фазы твердого раствора и меньшие по размеру зёрна неправильной формы, относящиеся к фазе  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ .

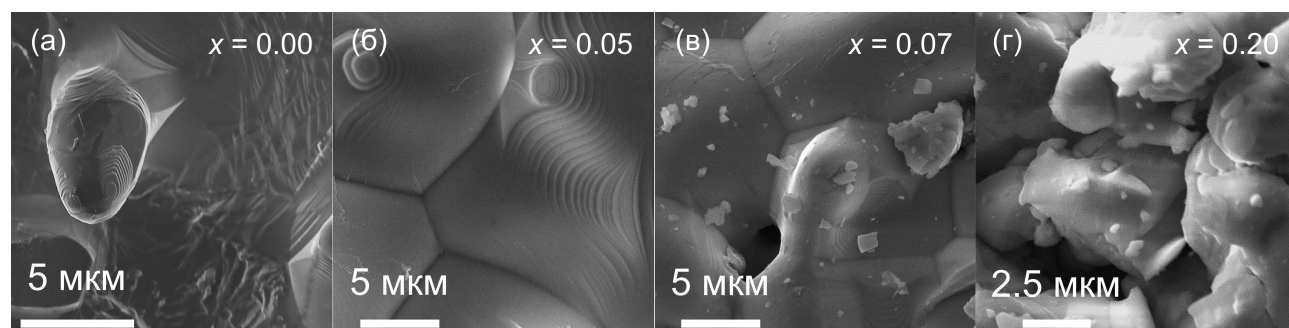
В различных областях съёмки фиксируется элементный состав (табл. 3), близкий либо к составу твердого раствора  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ , либо к составу фазы  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ .

Для композиционных образцов обработка при 1400°C (обработка выше эвтектической температуры) приводит к существенному изменению микроструктуры (рис. 4). Для образцов с  $x = 0.07$  и 0.20 на поверхности матричной фазы наблюдается слой из кристаллитов, появившихся вследствие кристаллизации расплава эвтектического состава, при этом отдельные зёрна гетерогенного допанта в явном виде не выявлены. На СЭМ-изображениях композита с малым содержанием второй фазы ( $x = 0.07$ ) наблюдаются крупные зёрна основной фазы с покрытием из высокодисперсных включений дендритной формы. При увеличении количества второй фазы вид включений меняется: для образца с  $x = 0.20$  наблюдаются мелкие кристаллиты полусферической формы размером 20–50 нм.

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Типичный вид годографов импеданса для образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  представлен на рис. 5а. Годографы импеданса во всем температурном интервале съёмки представлены фрагментами несимметричной дуги, отражающей суммарный вклад объемного и зернограничного сопротивления.

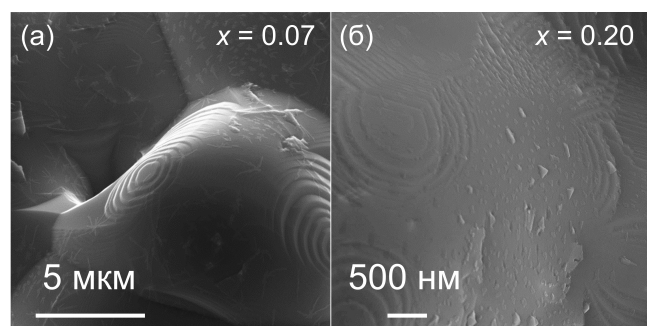
Увеличение значения  $x$  приводит к изменению поведения электропроводности образцов в зависимости от температуры (рис. 6). При высоких температурах в области структурного пере-



**Рис. 3.** СЭМ-изображения скола керамических образцов с  $x = 0.00$  (а),  $0.05$  (б),  $0.07$  (в) и порошка образца с  $x = 0.20$  (г) с  $t_{\text{обр}} = 1300^\circ\text{C}$ .

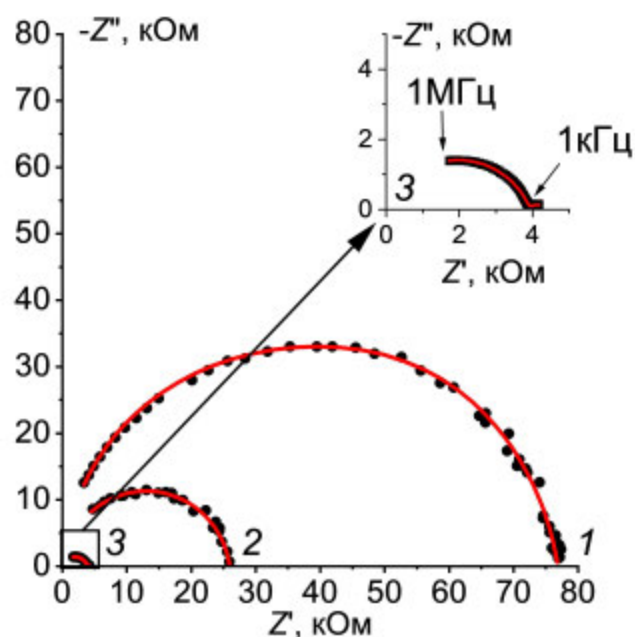
**Таблица 3.** Элементный состав образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , где  $x = 0.05, 0.07$  и  $0.20$

Образец		Теоретическое содержание, ат. %			Эксперимент. содержание, ат. %		
		Ba	In	Nb	Ba	In	Nb
$\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$		50	48.7	1.3	52.4	46.3	1.3
$x = 0.07$	$\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$	50	48.7	1.3	52.7	46.3	1.0
Керамика	$\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	50	25	25	—	—	—
$x = 0.20$	$\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$	50	48.7	1.3	50.1	47.8	2.1
Порошок	$\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	50	25	25	47.3	28.2	24.5



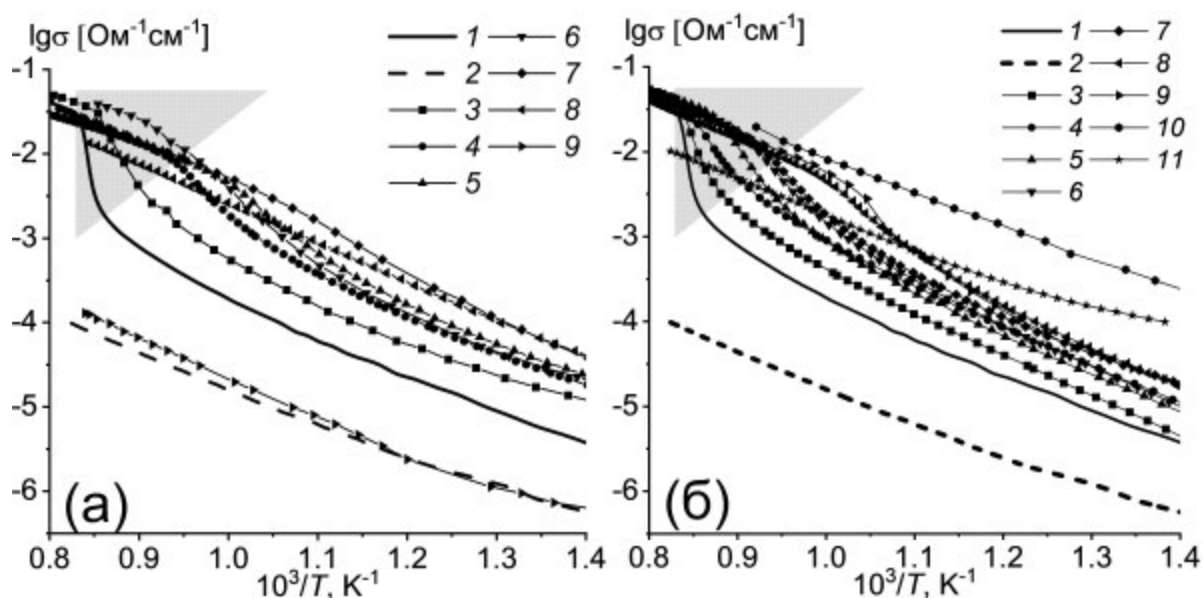
**Рис. 4.** СЭМ-изображения скола керамических образцов с  $x = 0.07$  (а),  $0.20$  (б) с обработкой при  $1400^\circ\text{C}$ .

хода порядок—беспорядок (заштрихованное поле на рис. 6), где для индата бария наблюдается скачок электропроводности, для образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  наблюдается уменьшение величины этого скачка и его смещение в низкотемпературную область. Для составов с малым значением  $x$  (как твердых растворов, так и композитов с малым содержанием гетерогенной добавки) сохраняется скачок на зависимостях электропроводности, соответствующий структурному переходу основной фазы из ромбической модификации в тетрагональную. Для гетерогенных образцов  $x \geq 0.2$  с темпе-

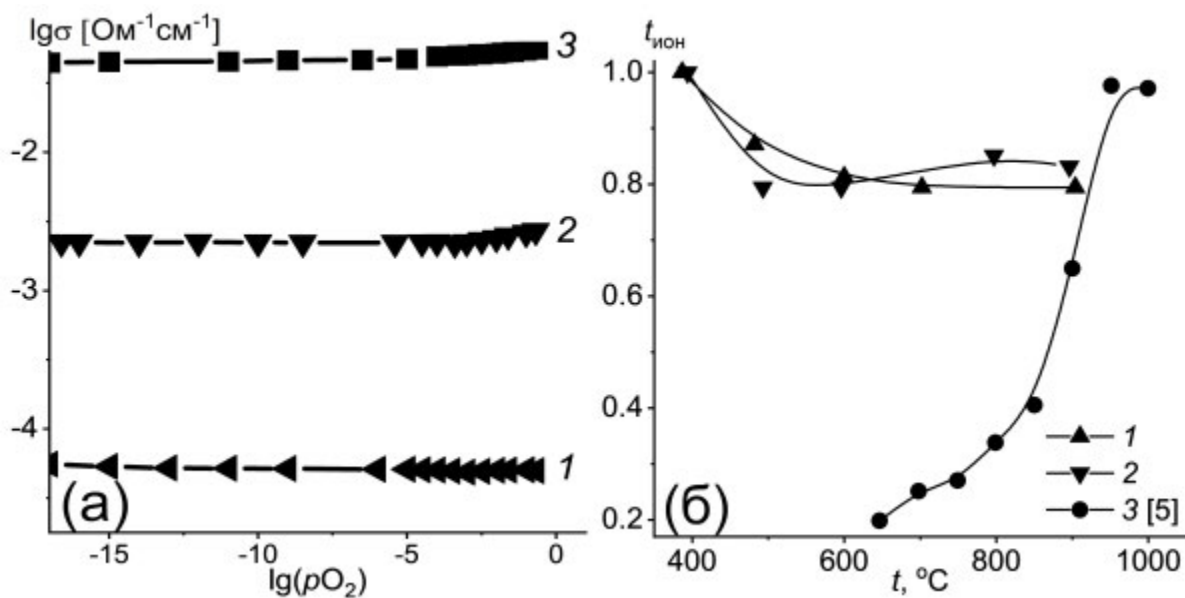


**Рис. 5.** Типичный вид годографов импеданса образцов с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  и  $x = 0.02$  (1),  $0.05$  (2),  $0.20$  (3), данные приведены для температуры  $400^\circ\text{C}$ .

ратурой обработки выше эвтектической ( $1400^\circ\text{C}$ ) (рис. 6б) скачков или перегибов на температурной зависимости электропроводности не наблю-



**Рис. 6.** Температурные зависимости электропроводности для образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  с  $t_{\text{обр}} = 1300^\circ\text{C}$  и  $x = 0.00$  (1); 1.00 (2); 0.02 (3); 0.05 (4); 0.07 (5); 0.08 (6); 0.20 (7); 0.30 (8); 0.90 (9) (а), с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  и  $x = 0.00$  (1); 1.00 (2); 0.01 (3); 0.02 (4); 0.03 (5); 0.04 (6); 0.05 (7); 0.07 (8); 0.08 (9); 0.20 (10); 0.50 (11) (б). Заштрихованная область – область структурного перехода типа порядок–беспорядок для матричной фазы.



**Рис. 7.** Изотермы зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для образца с  $x = 0.20$  с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$ : 1 – 390; 2 – 600; 3 – 905°C (а); политетры рассчитанных ионных чисел переноса для образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  с  $x = 0.20$  (1), 0.30 (2) (б) в сравнении с  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  (3) [5].

дается, что соответствует рентгеновским данным. Для композитов с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  происходит стабилизация разупорядоченной высокопроводящей модификации основной фазы.

При исследовании электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода в широком температурном интервале подтвержден преимущественно ионный характер элек-

тропроводности образцов (рис. 7а). Изотермические зависимости электропроводности почти не зависят от  $p\text{O}_2$  (наблюдается широкое плато электролитической проводимости), только в области высокого парциального давления кислорода наблюдается небольшой положительный наклон, что говорит о незначительном вкладе электронной проводимости  $p$ -типа. Учиты-

вая, что электропроводность фаз  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  [5] и  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  [28] в сухом воздухе определяется кислородно-ионным и дырочным переносом, можно утверждать, что для образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  при температурах 400–900°C в широком интервале  $p\text{O}_2 = 10^{-15} - 0.21$  атм в сухой атмосфере доминирует кислородно-ионный перенос.

Расчет ионных чисел переноса проводили на основе данных по электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода, применяя подход, описанный в работе [29]. Электролитическая проводимость в сухой атмосфере определяется кислородно-ионным переносом. Следовательно, значения кислородно-ионной проводимости можно определить из электролитической области. Для расчета ионных чисел переноса использовали отношение значений кислородно-ионной и общей электропроводности. Расчетные ионные числа переноса в атмосфере сухого воздуха для композиционных образцов при температурах <900°C значительно выше, чем для инданта бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  (рис. 7б).

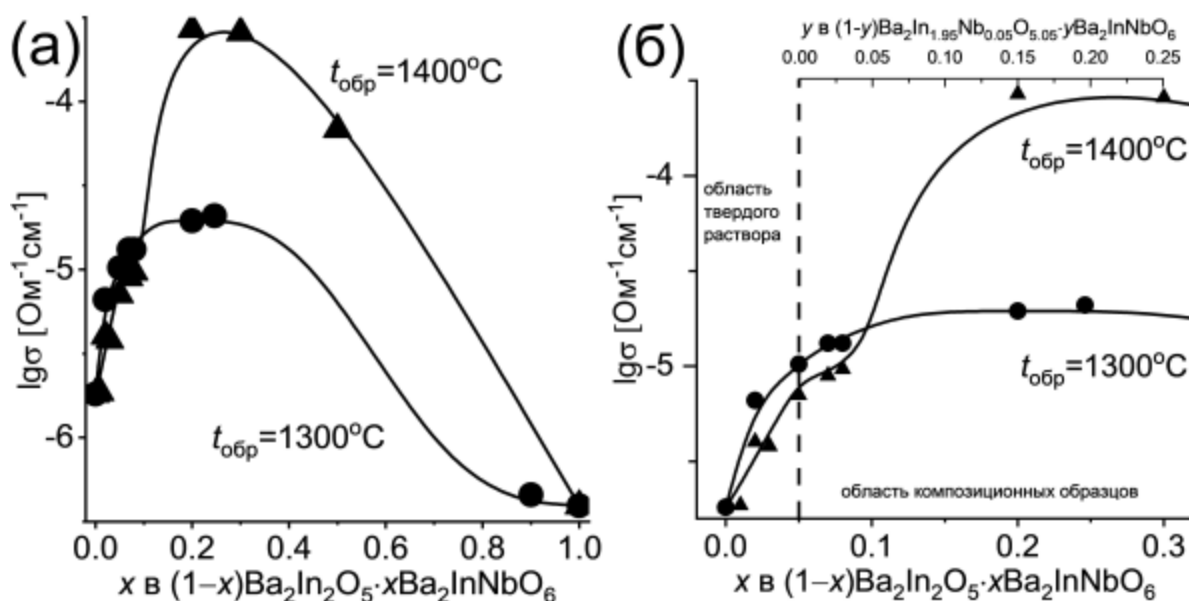
Построена концентрационная зависимость общей электропроводности (рис. 8). Чтобы исключить влияние на электропроводность разницы в плотности керамических образцов, обработанных при разных температурах, при варьировании содержания добавки  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ,

выполнены измерения относительной плотности ( $\rho$ ), открытой ( $\Pi_{\text{откр}}$ ), закрытой ( $\Pi_{\text{закр}}$ ) и общей пористости ( $\Pi_{\text{общ}}$ ) методом гидростатического взвешивания. Результаты представлены в табл. 4.

Таким образом, плотность керамических образцов значимо не изменяется, а варьируется в пределах 77.5–85.8%, т.е. не может оказывать существенного влияния на значения электропроводности.

Для области твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  ( $x \leq 0.05$ ) рост электропроводности можно интерпретировать с точки зрения донорного замещения ионов  $\text{In}^{3+}$  на  $\text{Nb}^{5+}$ . Количество вакансий в кислородно-ионной подрешетке немного уменьшается, но из-за эффекта их локального разупорядочения при снижении концентрации происходит увеличение подвижности ионов кислорода, что обеспечивает рост электропроводности. Аналогичные эффекты наблюдаются при замещении позиций индия в  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  другими донорными допантами [12, 30, 31]. Температура обработки керамики не оказывает существенного влияния на значения электропроводности твердых растворов.

Для композиционных образцов с температурой обработки 1300°C (ниже эвтектической температуры) независимо от содержания гетерогенного допанта, а также для композиционных об-



**Рис. 8.** Концентрационная зависимость общей электропроводности образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  в сухой атмосфере воздуха при 500°C в интервале  $0.00 \leq x \leq 1.00$  (а) и в интервале  $0.00 \leq x \leq 0.30$  (б)

**Таблица 4.** Результаты определения плотности и пористости методом гидростатического взвешивания для образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , где  $x = 0.05, 0.07$  и  $0.20$ , с различной температурой термообработки

$x$ ( $t_{\text{обр}}$ )	$\rho$ , %	$P_{\text{откр}}$ , %	$P_{\text{закр}}$ , %	$P_{\text{общ}}$ , %
0.05 (1300°C)	83.5	10.34	6.18	16.52
0.05 (1400°C)	83.8	11.43	4.80	16.23
0.07 (1300°C)	84.2	9.13	6.66	15.79
0.07 (1400°C)	86.0	3.35	10.67	14.02
0.20 (1300°C)	77.5	14.35	8.17	22.52
0.20 (1400°C)	85.8	2.66	11.53	14.19

разцов с  $x < 0.20$  ( $y < 0.15$ ) с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  происходит незначительное увеличение электропроводности. Существенное увеличение электропроводности фиксируется для композиционных образцов с  $x \geq 0.20$ – $0.30$  ( $y \geq 0.15$ – $0.25$ ) с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  (выше эвтектической температуры): увеличение электропроводности по сравнению с индатом бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  достигает 2 порядков, а по сравнению с граничным твердым раствором  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$  эффект составляет около 1 порядка. При дальнейшем увеличении содержания низкопроводящей фазы  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  электропроводность композиционных образцов закономерно снижается.

Поведение концентрационной зависимости электропроводности, а именно ее прохождение через максимум, обусловлено: 1) гомогенным допированием в случае твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  ( $x < 0.20$ ) и 2) гетерогенным допированием для композиционных образцов  $(1-y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  ( $y \geq 0.15$ ) с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  (выше эвтектической).

#### *Обсуждение природы композиционного эффекта*

В настоящей работе возникновение композиционного эффекта проводимости обусловлено изменением морфологии и микроструктуры композиционных образцов в ходе термообработки. Обработка композиционных образцов при температуре выше эвтектической приводит к образованию расплава эвтектического состава и его последующей кристаллизации в ходе охлаждения. Это сопровождается образованием на поверхности основной фазы слоя кристаллитов субмикронного размера.

С одной стороны, появление слоя кристаллитов может приводить к росту электропровод-

ности за счет размерного эффекта: на каждом из кристаллитов образуется более разупорядоченный приповерхностный слой, в котором значительно облегчены процессы миграции ионных носителей. Для индата бария установлено, что уменьшение зерен до наноразмерного состояния приводит к стабилизации тетрагональной модификации  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  с разупорядоченной кислородно-ионной подрешеткой [32]. В нашем случае основная фаза является твердым раствором на основе индата бария состава  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ , что уже определяет частичное разупорядочение кислородных вакансий вследствие уменьшения их концентрации, а потому облегчает стабилизацию тетрагональной модификации при уменьшении размера зерен. Действительно, на температурных зависимостях электропроводности композиционных образцов с  $0.05 < x < 0.20$  с  $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$  эффект резкого изменения электропроводности, сопровождающий для матричной фазы структурный переход порядок–беспорядок, сглажен и смещен в область низких температур.

С другой стороны, эффект резкого увеличения электропроводности для композиционных образцов с  $x = 0.2, 0.3$  связан преимущественно с переходом основной фазы твердого раствора в разупорядоченную тетрагональную модификацию. Стабилизацию разупорядоченной структуры в присутствии второй фазы при обработке выше температуры эвтектики можно попытаться объяснить в рамках теории пространственного заряда [33]. Возникновение высокой концентрации точечных дефектов в приповерхностной области приводит к формированию двойного электрического слоя (ДЭС) в межфазном пространстве. При достижении определенного коли-



чественного состава образцов при  $x \geq 0.20$  возникает состояние суперпозиции: сильное межфазное взаимодействие слоя кристаллитов с поверхностью матричной фазы приводит к глубокому перекрыванию ДЭС [34–37] и, вероятно, индуцирует структурный переход в разупорядоченное высокопроводящее состояние, что подтверждается методом рентгенофазового анализа — зафиксирована тетрагональная модификация основной фазы твердого раствора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование фазового состава, морфологических особенностей и электрических свойств образцов в квазибинарной эвтектической системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . Установлено влияние совместного гомогенного и гетерогенного допирования сложного оксида индата бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  на его структурные и морфологические особенности, что обуславливает поведение электрических свойств. Установлено формирование узкой области гомогенности в системе  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  до  $x \leq 0.05$  с общей формулой твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$ , а также композиционной области с  $x > 0.05$   $(1-y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . Морфология и микроструктура композиционных образцов зависят от температуры обработки. При обработке выше температуры эвтектики зерна основной фазы твердого раствора покрыты слоем кристаллитов субмикронного размера, образующихся в ходе кристаллизации эвтектики.

Доказано, что общая электропроводность в атмосфере сухого воздуха определяется преимущественно переносом ионов кислорода. Эффект увеличения электропроводности образцов обусловлен следующими факторами: 1) для однофазных составов с  $x \leq 0.05$  влияние оказывает донорное замещение части позиций индия на ионы ниобия, что снижает количество вакансий, приводит к локальному разупорядочению в кислородно-ионной подрешетке и увеличивает подвижность ионов кислорода; 2) при  $x > 0.05$  для гетерогенных образцов  $(1-y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  наблюдается композиционный эффект проводимости, обусловленный формированием специфической морфологии в процессе термообработки, что при  $x \geq 0.20$  ( $y \geq 0.15$ ) сопровождается стабилизаци-

ей высокотемпературной модификации матричной фазы. Наибольший эффект увеличения электропроводности достигается для композиционных образцов с  $x = 0.20, 0.30$  ( $y = 0.15, 0.25$ ), обработанных при температуре выше эвтектической. Для состава с  $x = 0.20$  ( $y = 0.15$ ) при температуре  $700^\circ\text{C}$  электропроводность в сухом воздухе равна  $6.5 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект №123031300049-8).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laguna-Bercero M.A.* // J. Power Sources. 2012. V. 203. P. 4.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.019>
2. *Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 627.  
<https://doi.org/10.1070/RCR5014>
3. *Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 77. P. 73222.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA13347A>
4. *Касьянова А.В., Руденко А.О., Лягаева Ю.Г. и др.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. V. 11. № 2. P. 83.  
<https://doi.org/10.1134/S221811722102005X>
5. *Zhang G.* // Solid State Ion. 1995. V. 82. № 3–4. P. 161.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00196-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00196-2)
6. *Speakman S.* // Solid State Ionics. 2002. V. 149. № 3–4. P. 247.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00175-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00175-3)
7. *Noirault S., Quarez E., Piffard Y. et al.* // Solid State Ionics. 2009. V. 180. № 20–22. P. 1157.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.06.010>
8. *Kochetova N.A., Alyabysheva I.V., Animitsa I.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 51. № 9. P. 877.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193515090086>
9. *Mancini A., Shin J.F., Orera A. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 1. P. 50.  
<https://doi.org/10.1039/C1DT11660F>
10. *Pring A., Tarantino S.C., Tenailleau C. et al.* // Am. Mineral. 2008. V. 93. № 4. P. 591.  
<https://doi.org/10.2138/am.2008.2610>
11. *Ito S., Mori T., Yan P. et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 8. P. 4688.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA27418H>

12. *Rolle A., Giridharan N.V., Roussel P. et al.* // MRS Proceedings. 2004. V. 835. P. K2.4.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-835-K2.4>
13. *Shin J.F., Orera A., Apperley D.C. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 3. P. 874.  
<https://doi.org/10.1039/C0JM01978J>
14. *Tarasova N., Animitsa I.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 739. P. 353.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.317>
15. *Uvarov N.F.* // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15. № 2. P. 367.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-008-0739-4>
16. *Bagryantseva I.N., Ponomareva V.G.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 12. P. 1276.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168516120025>
17. *Guseva A.F., Pestereva N.N., Pyrlík E.V. et al.* // Inorg. Mater. 2022. V. 58. № 6. P. 612.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168522060036>
18. *Guseva A.F., Pestereva N.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 3. P. 363.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622602525>
19. *Alyabysheva I.V., Kochetova N.A., Matveev E.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci: Phys. 2017. V. 81. № 3. P. 384.  
<https://doi.org/10.3103/S1062873817030030>
20. *Kochetova N., Alyabysheva I., Animitsa I.* // Solid State Ionics. 2017. V. 306. P. 118.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.021>
21. *Kochetova N.A., Alyabysheva I.V., Matveev E.S. et al.* // J. Siberian Federal University. Chem. 2023. V. 16. № 3. P. 383.
22. *Martinez J.-R., Mohn C.E., Stølen S. et al.* // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 12. P. 3388.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.09.034>
23. *Ruseikina A.V., Andreev O.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 611.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1705021X>
24. *Kalinina T.A., Lykova L.N., Kovba L.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1983. V. 28. № 2. P. 466.
25. *Baller F.* Dissertation in Chemistry. Universitat Osnabruck, Osnabruck, 1996.
26. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 1976. V. 32. № 5. P. 751.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
27. *Yin J., Zou Z., Ye J.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 1. P. 61.  
<https://doi.org/10.1021/jp026403y>
28. *Kochetova N.A., Alyabysheva I.V., Matveev E.S. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 6. P. 658.  
<https://doi.org/10.1134/S102319351706009X>
29. *Quarez E., Noirault S., Caldes M.T. et al.* // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 4. P. 1136.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.086>
30. *Kochetova N.A., Alyabysheva I.V., Belova K.G. et al.* // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 11. P. 1120.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168515110047>
31. *Hideshima N., Hashizume K.* // Solid State Ionics. 2010. V. 181. № 37–38. P. 1659.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.09.029>
32. *Rey J.F.Q., Ferreira F.F., Muccillo E.N.S.* // Solid State Ionics. 2008. V. 179. № 21–26. P. 1029.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.007>
33. *Maier J.* // Prog. Solid State Chem. 1995. V. 23. № 3. P. 171.  
[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(95\)00004-E](https://doi.org/10.1016/0079-6786(95)00004-E)
34. *Maier J.* // Electrochem. 2000. V. 68. № 6. P. 395.  
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.68.395>
35. *Maier J.* // Solid State Ionics. 2003. V. 157. № 1–4. P. 327.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00229-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00229-1)
36. *Maier J.* // Nat. Mater. 2005. V. 4. № 11. P. 805.  
<https://doi.org/10.1038/nmat1513>
37. *Maier J.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 1. P. 348.  
<https://doi.org/10.1021/cm4021657>

**CORRELATION BETWEEN ELECTRICAL PROPERTIES  
AND STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS  
OF SAMPLES IN THE QUASI-BINARY EUTECTIC SYSTEM**

**$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$**

**E. S. Matveev<sup>a,\*</sup>, N. A. Kochetova<sup>a</sup>, I. V. Alyabysheva<sup>a</sup>, I. E. Animitsa<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Ural Federal University named after first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

\*e-mail: Egor.Matveev@urfu.ru

The structural and morphological properties of samples in the eutectic system  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$  were studied when processed below and above the eutectic temperature. Has been determined the presence of a narrow region of homogeneity – solid solution  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$  ( $x \leq 0.05$ ) and the formation of composites of composition  $(1 - y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ . In composites with  $y \geq 0.15$  for the main phase, a structure with a disordered arrangement of oxygen vacancies is stabilized. The total electrical conductivity in a dry air atmosphere is determined primarily by oxygen-ion transfer and increases for both solid solution and composites; the maximum increase by  $\sim 2$  orders of magnitude is observed for composite samples with  $y = 0.15, 0.25$ , processed above the eutectic temperature. The increase in electrical conductivity is due to the combined influence of structural and morphological factors. Composites processed above the eutectic temperature are characterized by a special morphology – a layer of submicron-sized crystallites is formed on the surface of the grains of the main phase during crystallization of the eutectic, which determines the appearance of the compositional effect of electrical conductivity.

*Keywords:* complex oxides, oxygen-ion conductivity, composite eutectic electrolytes