

ISSN 0044-457X

Том 68, Номер 4

Апрель 2023



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, Номер 4, 2023

Синтез и свойства неорганических соединений

- Гидротермальный синтез и фотокаталитические свойства оксида вольфрама, допированного кобальтом
Г. С. Захарова, Н. В. Подвальная, Т. И. Горбунова, М. Г. Первова 435
- Термическая стабильность нанокристаллического сульфида цинка ZnS
С. И. Садовников, С. В. Сергеева 444
- Структура и электропроводность замещенных висмутом и германием молибдатов кальция
О. С. Каймиева, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, С. А. Петрова, Е. А. Панкрушина 452
- Синтез и стабилизация кристаллогидратной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Н. Н. Бушуев, А. А. Сысоев, Ю. А. Великодный 463

Координационные соединения

- Новый структурный тип дитиокарбаматно-хлоридных комплексов висмута(III): получение, структурная организация и термическое поведение биядерных соединений состава $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ и $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4(\mu_2\text{-Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Е. В. Новикова, К. Л. Исаковская, А. В. Иванов 471
- Комплексные соединения нитратов редкоземельных элементов с диметилформамидом
М. И. Петричко, И. А. Караваев, Е. В. Савинкина, М. С. Григорьев, Г. А. Бузанов, В. М. Ретивов 482

Теоретическая неорганическая химия

- Моделирование спиновой селективности электропроводности хиральных платиновых нанотрубок
П. Н. Дьячков, Н. А. Ломакин 492
- DFT-моделирование изомерии допированных кластеров Mg_{24}L_2 с допантами L на поверхности и во внутренней полости магниевого каркаса
О. П. Чаркин 499

Физико-химический анализ неорганических систем

- Трехкомпонентные системы $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{WO}_4$ ($\text{W} = \text{Mo}, \text{W}$)
Т. В. Губанова, Н. С. Кравец, И. К. Гаркушин 509
- Моделирование фазового комплекса стабильного тетраэдра $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$
А. В. Бурчаков, О. Н. Мякинкова, А. С. Умарова, М. А. Дёмина, В. М. Яковлев, И. М. Кондратюк, Е. М. Егорова 517

Физикохимия растворов

- Взаимодействие меди(II) с янтарной кислотой и некоторыми аминокислотами
Н. А. Скорик, О. А. Васильева 529
- Влияние строения N-производных таурина на их комплексообразующие свойства
Г. П. Жарков, Е. И. Буева, О. В. Филимонова, Ю. С. Петрова, Е. А. Чиртулова, Е. О. Землякова, А. В. Пестов, Л. К. Неудачина 537
- Экстракция суммы редкоземельных элементов алкилфосфиноксидами гексил-октилового ряда
В. В. Туманов, П. А. Стороженко, А. А. Грачёв, О. И. Федин 546

Неорганические материалы и наноматериалы

Воздействие сверхзвукового потока азота на керамический материал $\text{Ta}_4\text{HfC}_5\text{—SiC}$ <i>Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, А. Ф. Колесников, А. В. Чаплыгин, Е. К. Папынов, О. О. Шичалин, А. А. Белов, И. А. Нагорнов, А. С. Мокрушин, Н. Т. Кузнецов</i>	551
Новый способ получения композита на основе монтмориллонита и оксида графена <i>Ю. В. Иони, И. В. Сапков, С. И. Ченцов, Е. И. Ефремова, С. П. Губин</i>	560
Синтез и магнитные свойства допированных кобальтом халькопиритов CuGaSe_2 <i>М. А. Зыкин, С. В. Голодухина, Н. Н. Ефимов</i>	569

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05:546.78–31:546.73:544.526.5

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ВОЛЬФРАМА, ДОПИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

© 2023 г. Г. С. Захарова^а, *, Н. В. Подвальная^а, Т. И. Горбунова^б, М. Г. Первова^б

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

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

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

Поступила в редакцию 06.12.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

Гидротермальным методом синтеза получен твердый раствор внедрения на основе триоксида вольфрама гексагональной сингонии общей формулы Co_xWO_3 , где $0.01 \leq x \leq 0.09$. Установлено, что область гомогенности по иону-допанту зависит от pH рабочего раствора. Установлено, что при pH 2.3 образуются твердые растворы внедрения с максимальным содержанием Co^{2+} . Наибольшей удельной поверхностью, равной $38.6 \text{ м}^2/\text{г}$, обладает Co_xWO_3 с морфологией, подобной нитям диаметром $\sim 40 \text{ нм}$, полученный при pH 2.3. Показано, что ключевым параметром, определяющим стабильность кристаллической структуры Co_xWO_3 , является наличие ионов аммония в гексагональных каналах кристаллической решетки. Использование синтезированных образцов в качестве фотокатализаторов окисления 1,2,4-трихлорбензола под действием УФ-облучения характеризуется высокой конверсией хлорарена и низкой селективностью с образованием широкого круга органических соединений, в том числе безхлорных.

Ключевые слова: оксид вольфрама, допирование, кобальт, гидротермальный синтез, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0044457X22602127, **EDN:** FMYUIV

ВВЕДЕНИЕ

Оксид вольфрама(VI) как полупроводник n -типа с шириной запрещенной зоны $2.6\text{--}3.25 \text{ эВ}$ [1] привлекает внимание исследователей благодаря уникальной химической инертности в широком диапазоне pH, низкой токсичности, плотности (19.3 г/см^3), сопоставимой с плотностью золота (19.32 г/см^3). Стехиометрический WO_3 существует в нескольких полиморфных модификациях, область существования которых определяется температурой: моноклинная фаза II $\epsilon\text{-WO}_3$ ($<-43^\circ\text{C}$), триклинная фаза $\delta\text{-WO}_3$ ($-43\text{--}17^\circ\text{C}$), моноклинная фаза I $\gamma\text{-WO}_3$ ($17\text{--}330^\circ\text{C}$), орторомбическая фаза $\beta\text{-WO}_3$ ($330\text{--}740^\circ\text{C}$), тетрагональная фаза $\alpha\text{-WO}_3$ ($>740^\circ\text{C}$), кубическая фаза $c\text{-WO}_3$ ($>900^\circ\text{C}$) и метастабильная гексагональная фаза $h\text{-WO}_3$ [2, 3]. Триоксид вольфрама, являясь полифункциональным материалом, может быть использован в качестве электродного материала химических источников тока и суперконденсаторов, высокочувствительного газосенсорного материала, фотопротектора, стекла с управляемой прозрачностью (smart windows) [4–8]. Высокая адсорбционная способность в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, фото- и термостабильность обу-

словливают возможность использования WO_3 как фотокатализатора [9, 10]. Однако стехиометрический триоксид вольфрама проявляет низкую фотокаталитическую активность. Это объясняется низкой эффективностью фотогенерированных электронов, присутствующих в зоне проводимости WO_3 , восстанавливать адсорбированные молекулы кислорода с образованием свободных радикалов супероксидного аниона O_2^- [11, 12]. Действительно, значение края зоны проводимости WO_3 , равное примерно $+0.5 \text{ В}$ относительно потенциала нормального водородного электрода, по сравнению с потенциалом восстановления кислорода ($\text{O}_2/\text{O}_2^- = -0.33 \text{ В}$ относительно потенциала нормального водородного электрода) имеет более положительный редокс-потенциал. Это приводит к агрегации генерируемых электронов на поверхности полупроводника WO_3 , увеличению скорости рекомбинации генерируемых электронно-дырочных пар и, как следствие, низкой эффективности фотолиза. Очевидно, что главной задачей, решение которой позволит повысить фотокаталитические характеристики WO_3 , является изменение электронной структуры соединения,

препятствующей высокой скорости рекомбинации генерируемых носителей заряда, а также повышающей край зоны проводимости.

Одним из подходов в модификации электронной структуры и улучшения фотокаталитических свойств соединения является допирование матрицы хозяина ионами переходных металлов [13–15]. Допирование ионами переходных металлов приводит к генерированию множества кислородных вакансий, выполняющих роль ловушек носителей заряда [16]. Из-за близости ионных радиусов Co^{2+} (0.79 Å) и W^{6+} (0.74 Å) [17] наиболее предпочтительным среди ионов переходных металлов является кобальт [18–20]. Так, при использовании WO_3 , допированного 5% Co^{2+} , фотокаталитическая деградация метилового красного $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ под действием видимого света увеличивается до 90% по сравнению с недопированным WO_3 [18]. WO_3 , допированный Co^{2+} , может быть получен гидротермальным [21, 22], сольватермальным [23], микроволновым [24, 25] методами, а также методами спрей-пиролиза [26] и электроспиннинга [27].

Целью настоящей работы является определение условий синтеза WO_3 , допированного Co^{2+} , позволяющего увеличить область гомогенности по иону-допанту, а также изучение влияния степени допирования на структурные, морфологические, оптические и фотокаталитические свойства продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали паравольфрамат аммония тетрагидрат $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, хлорид кобальта гексагидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “х. ч.” и 1 М раствор соляной кислоты HCl . Для получения оксида вольфрама, допированного ионами кобальта состава Co_xWO_3 ($0.01 \leq x \leq 0.09$), использовали гидротермальный метод синтеза. Для этого готовили реакционные растворы в молярном соотношении в пересчете на металл $\text{Co} : \text{W} = (0–0.1) : 1$, затем при перемешивании по каплям добавляли 1 М раствор соляной кислоты до установления pH раствора 1–2.5. Реакционную смесь помещали в автоклав Parr 4744 (Parr Instrument Company), нагревали до 180°C, выдерживая при давлении ~9 атм. в течение 24 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры.

Идентификацию фазового состава выполняли рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418$ Å). Содержание кобальта в конечном продукте определяли с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TI-TAN (Bruker AXS). Морфологию порошков изу-

чали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 6390 LA, оснащенном энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum One B (Perkin–Elmer) в пасте с вазелиновым маслом. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре in Via Reflex (Renishaw) с использованием твердотельного лазера RL532-08 с длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт. Спектры поглощения в видимой и УФ-области спектра регистрировали на спектрометре UV-2600 (Shimadzu). Текстульные характеристики (площадь удельной поверхности, пористость) соединений измеряли на анализаторе низкотемпературной адсорбции азота Gemini VII (Micromeritics).

Фотокаталитическую активность синтезированных образцов изучали на примере реакции окисления 1,2,4-трихлорбензола (1,2,4-ТХБ) (99%, Alfa Aesar). Для этого в кварцевый реактор, расположенный на расстоянии 10 см от ртутно-кварцевой лампы ДРТ-240 (240 Вт, 70 В, $\lambda = 240–320$ нм) и снабженный водным холодильником для конденсации низкокипящих продуктов фотодегradации, вносили 5 ммоль 1,2,4-ТХБ в 50 мл метанола и 0.5 ммоль порошка Co_xWO_3 . Для количественной оценки полноты протекания фотокаталитической реакции проводили отбор проб из реактора через каждые 25 ч. Для установления отсутствия фотокаталитической деструкции без облучения образцы синтезированных катализаторов с добавлением 1,2,4-ТХБ в метаноле помещали в темноту на 100 ч. Идентификацию продуктов фотолиза осуществляли с помощью газового хроматографа – масс-спектрометра Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS и квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение фазового состава образцов, допированных ионами кобальта, было выполнено с помощью метода РФА (рис. 1). Первоначально было определено значение pH реакционного раствора, при гидротермальной обработке которого формируется однофазный $h\text{-WO}_3$, являющийся веществом–“хозяином”. Установлено, что образование WO_3 гексагональной сингонии (ICDD 85-2460) наблюдается в интервале pH 1.6–2.3. При pH < 1.6 в продуктах гидротермальной обработки в качестве примеси фиксируется $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 87-1203), а при pH > 2.3 не наблюдается формирования какого-либо осадка (рис. S1). Поэтому гидротермальный синтез WO_3 , допированного ионами кобальта, проводили обработкой реакционных растворов при пограничных значениях pH 1.6 и 2.3.

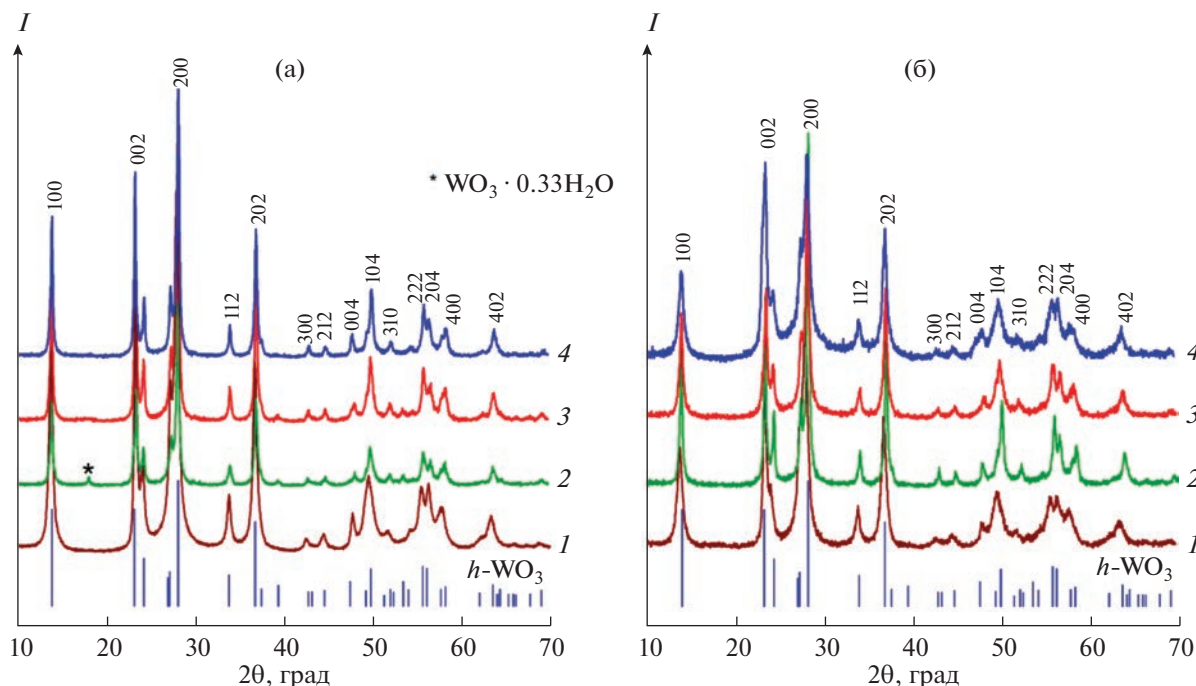


Рис. 1. Дифрактограммы порошков Co_xWO_3 , синтезированных при pH 1.6 (а), где $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.06 (3), 0.08 (4), и pH 2.3 (б), где $x = 0$ (1), 0.01 (2), 0.06 (3), 0.09 (4). Вертикальными линиями указаны позиции брегговских пиков для $h\text{-WO}_3$ (ICDD 85-2460).

Согласно РФА, при использовании реакционной смеси с pH 1.6 образуется твердый раствор внедрения на основе гексагональной модификации триоксида вольфрама состава Co_xWO_3 , где $x \geq 0.06$ (рис. 1а). С уменьшением содержания кобальта в реакционной смеси ($x < 0.06$) в продуктах автоклавной обработки появляется в качестве примеси $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. Гидротермальный синтез с использованием реакционной смеси при pH 2.3 приводит к образованию твердого раствора внедрения состава Co_xWO_3 , где $x \geq 0.01$ (рис. 1б). При этом методом РФА не удалось корректно установить верхнюю границу области гомогенности Co_xWO_3 по ионам кобальта. Только исследование зависимостей изменения параметров кристаллической решетки для синтезированных соединений позволило уточнить положение верхних границ областей гомогенности по внедряемому катиону (рис. 2). Области существования твердого раствора внедрения состава Co_xWO_3 , полученного гидротермальной обработкой реакционных растворов при pH 1.6 и 2.3, определены как $0.06 \leq x \leq 0.08$ и $0.01 \leq x \leq 0.09$ соответственно. Вероятно, кислотность реакционного раствора является ключевым параметром, определяющим область гомогенности по иону-допанту в твердых растворах внедрения на основе $h\text{-WO}_3$. При этом уменьшение кислотности рабочего раствора позволяет синтезировать Co_xWO_3 с более широкой концен-

трационной областью существования твердого раствора.

С использованием уравнения Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов Co_xWO_3 , полученных обработкой реакционных смесей при pH 1.6 и 2.3. Установлено, что средний размер кристаллитов Co_xWO_3 , синтезированного гидротермальной обработкой реакционных растворов при pH 1.6, практически не зависит от содержания кобальта в конечном продукте и равен 25–30 нм. Тогда как для Co_xWO_3 , полученного из реакционных растворов с pH 2.3, средний размер кристаллитов уменьшается с ростом содержания кобальта в образцах от 30 до 15 нм. Полученные результаты согласуются с литературными данными и свидетельствуют о влиянии легирования ионами кобальта на процесс структурообразования соединения [20].

По данным СЭМ, морфология WO_3 , допированного Co^{2+} , определяется кислотностью рабочего раствора, подвергающегося автоклавной обработке. Соединение Co_xWO_3 , синтезированное при pH 1.6, в пределах установленной области гомогенности по кобальту, образовано частицами стержневой морфологии длиной до 400 нм и диаметром ~50 нм, агломерированными в шарообразные ансамбли диаметром 4–5 мкм (рис. 3а). Увеличение pH реакционной смеси до 2.3 (независимо от содержания кобальта в образцах) при-

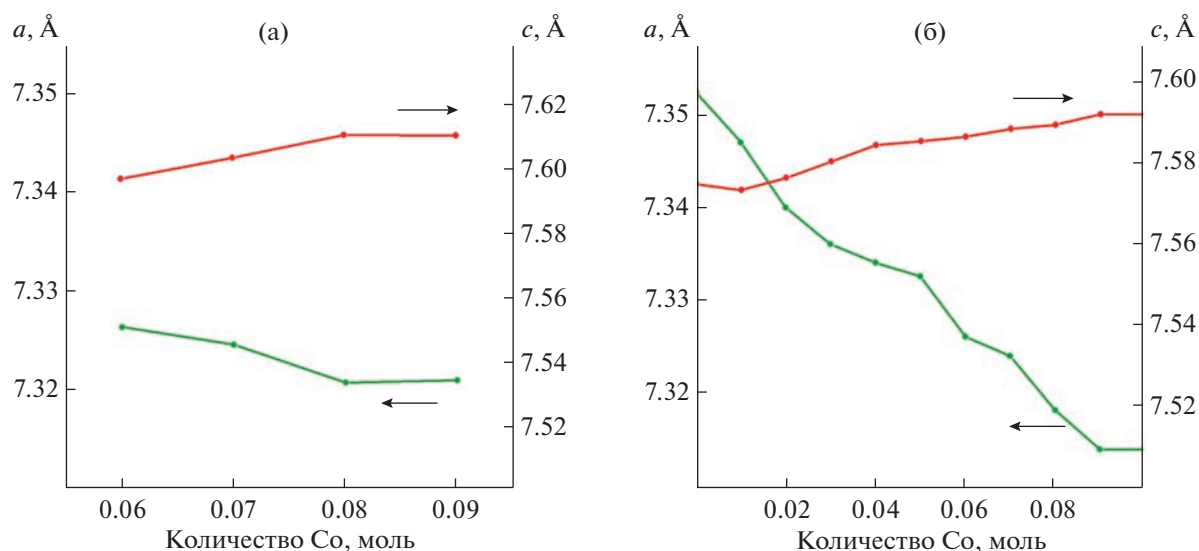


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки для Co_xWO_3 , синтезированного при pH 1.6 (а) и 2.3 (б).

водит к формированию конечного продукта в виде нанонитей диаметром ~ 40 нм, свернутых в клубки диаметром 8–10 мкм (рис. 3б). Чистота синтезированных продуктов и отсутствие каких-либо посторонних примесей подтверждены энергодисперсионным рентгеновским микроанализом на примере образца $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$, синтезированного при pH 2.3 (рис. 3в).

На рис. 4 представлены результаты исследования удельной поверхности и пористости образцов Co_xWO_3 с максимальным содержанием кобальта, синтезированных гидротермальной обработкой реакционного раствора при pH 1.6 и 2.3. Полученные изотермы сорбции относятся к IV типу с петлей гистерезиса H3 [28]. Такое поведение характерно для образцов, состоящих из плоскопараллельных частиц, имеющих щелевидные поры. Согласно результатам исследования низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность образцов $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ (pH 1.6) и $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ (pH 2.3) равна 11.7 и 38.6 м²/г соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с размером кристаллитов указанных соединений. Для всех образцов Co_xWO_3 наблюдается мономодальное распределение пор с преобладанием микропор размером до 5 нм.

Для подтверждения чистоты и наличия функциональных групп, а также для определения локальной структуры полученных продуктов была использована ИК- и КР-спектроскопия. ИК-спектры образцов Co_xWO_3 , синтезированных при pH 1.6 и 2.3, в сравнении с $h\text{-WO}_3$ представлены на рис. 5а. Для $h\text{-WO}_3$ при 804 см⁻¹ наблюдается характерная интенсивная полоса поглощения, описывающая колебания мостиковых валентных ко-

лебаний связей W–O–W. Допирование $h\text{-WO}_3$ ионами кобальта приводит к уширению указанной полосы и появлению дополнительных максимумов в интервале частот 567–871 см⁻¹, положение и форма полос которых хорошо согласуются с литературными данными [18, 20]. Мы полагаем, что такая трансформация ИК-спектров обусловлена искажениями кристаллической решетки, возникающими в результате допирования. Слабое плечо при 1404 см⁻¹ в ИК-спектрах Co_xWO_3 обусловлено деформационными колебаниями связей N–H и свидетельствует о наличии NH_4^+ -групп в решетке WO_3 . Для образца $h\text{-WO}_3$ указанная полоса поглощения практически не идентифицируется, поскольку она налагается на уширенную полосу поглощения вазелинового масла. Валентные колебания связей N–H отчетливо проявляются только для недопированного триоксида вольфрама поглощением при 3220 см⁻¹.

Очевидно, что катионы NH_4^+ , аналогично $h\text{-MoO}_3$ [29], играют ключевую роль в стабилизации гексагональной структуры триоксида вольфрама.

При удалении катионов NH_4^+ нагреванием $h\text{-WO}_3$ при температуре выше 500°C наблюдается перестройка кристаллической решетки образца с образованием WO_3 моноклинной модификации [30]. Слабые пики при 3442–3490 см⁻¹ и 1605–1611 см⁻¹ соответствуют валентным и деформационным колебаниям следовых количеств воды, адсорбируемой на поверхности образцов. КР-спектры образцов Co_xWO_3 , полученных при различных значениях pH рабочего раствора, в пределах областей гомогенности по кобальту подобны

(рис. 5б). Сильный пик при 766 см^{-1} описывает валентные колебания связей $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ [31]. Интенсивный пик при $950\text{--}954\text{ см}^{-1}$ обусловлен валентными колебаниями кратных связей $\text{W}=\text{O}$ [32]. Слабые полосы в интервале частот $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям связей $\text{W}-\text{O}$. Анализ полученных КР-спектров, хорошо согласующихся с данными для $h\text{-WO}_3$ [31, 32], подтверждает получение образцов Co_xWO_3 гексагональной сингонии.

Исследование оптических свойств Co_xWO_3 позволяет оценить его в качестве потенциального фотокатализатора. На рис. 6а приведены спектры поглощения Co_xWO_3 , синтезированного гидро-термальной обработкой реакционного раствора при pH 1.6 и 2.3 и содержащего максимальное количество иона-допанта. Спектры указанных соединений демонстрируют длинноволновое смещение максимума поглощения (красное смещение) по сравнению с $h\text{-WO}_3$. Интенсивная полоса поглощения описывает перенос заряда из валентной зоны $\text{O}2p$ в зону проводимости $\text{W}5d$ ($\text{O}2p \rightarrow \text{W}5d$) в октаэдрах $[\text{WO}_6]$. Измерения спектральных характеристик в УФ- и видимой областях спектра позволили определить край полосы поглощения, формирующегося непрямыми разрешенными переходами, и рассчитать оптическую ширину запрещенной зоны синтезированных образцов (рис. 6б). Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны $h\text{-WO}_3$, $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ и $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ составляет 2.89, 1.86 и 1.79 эВ соответственно. Уменьшение оптической ширины запрещенной зоны обусловлено появлением дополнительных дефектов (дислокация, дефекты упаковки, кислородные вакансии и др.) при допировании кристаллической решетки WO_3 ионами кобальта [18]. Очевидно, что допирование $h\text{-WO}_3$ является универсальным подходом для получения эффективного фотокатализатора.

В качестве объекта фотокаталитической деструкции в присутствии катализаторов Co_xWO_3 использовали 1,2,4-ТХБ в метаноле. Поскольку для 1,2,4-ТХБ характерен максимум оптического поглощения в УФ-области [33], исследования фотодеградаций указанного хлорарена проводили в диапазоне длин волн $240\text{--}320\text{ нм}$, для которого данные по фотолизу с использованием соединений на основе оксида вольфрама отсутствуют. 1,2,4-ТХБ выбран в качестве репрезентативного хлорарена, поскольку он широко используется для производства гербицидов, пигментов и красителей, а также в качестве технологического растворителя и диэлектрической жидкости [34]. 1,2,4-ТХБ часто встречается в питьевой воде, накапливается в почве и подземных водах в результате промышленных загрязнений [34–37]. Использование в качестве растворителя метанола обусловлено хо-

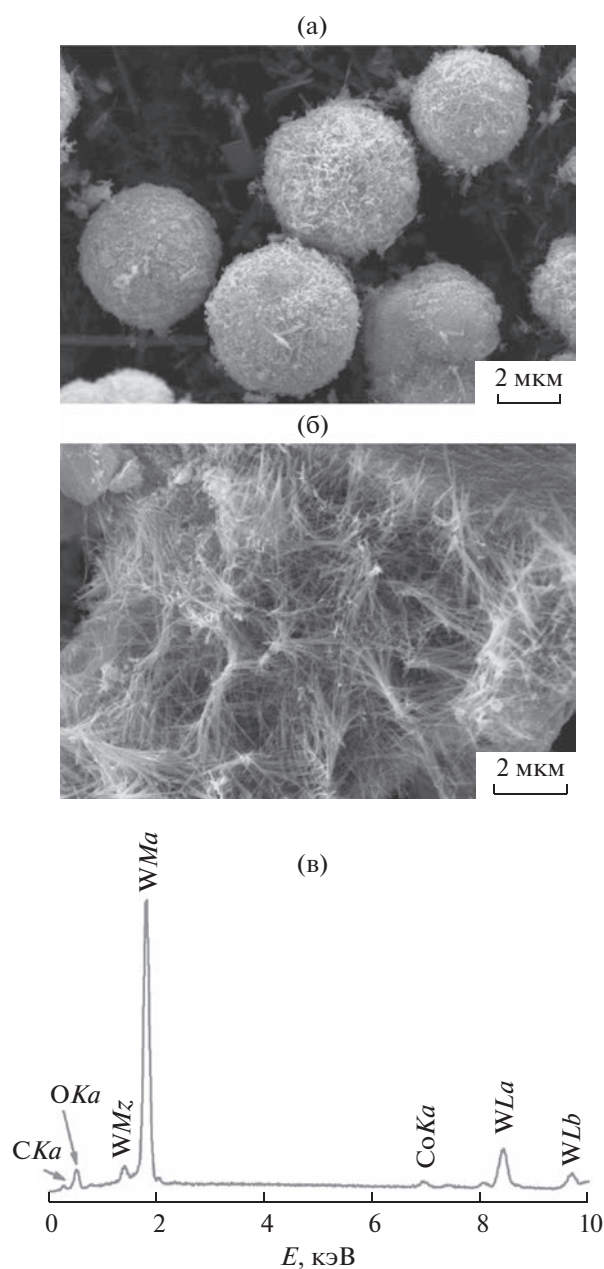


Рис. 3. СЭМ-изображения порошков Co_xWO_3 , синтезированных при pH 1.6 (а), 2.3 (б), и спектр рентгеновского энергодисперсионного микроанализа для $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ (в). Дополнительный пик от углерода обусловлен подложкой, применяемой для фиксации образца.

рошей растворимостью в нем 1,2,4-ТХБ, что является необходимым условием для снятия кинетических затруднений при взаимодействии молекул хлорарена с поверхностью твердого катализатора. Кроме того, метанол при УФ-облучении легко распадается на радикальные частицы, что потенциально способствует гидродехлорированию (восстановлению) и разрушению хлораренов до безхлорных соединений.

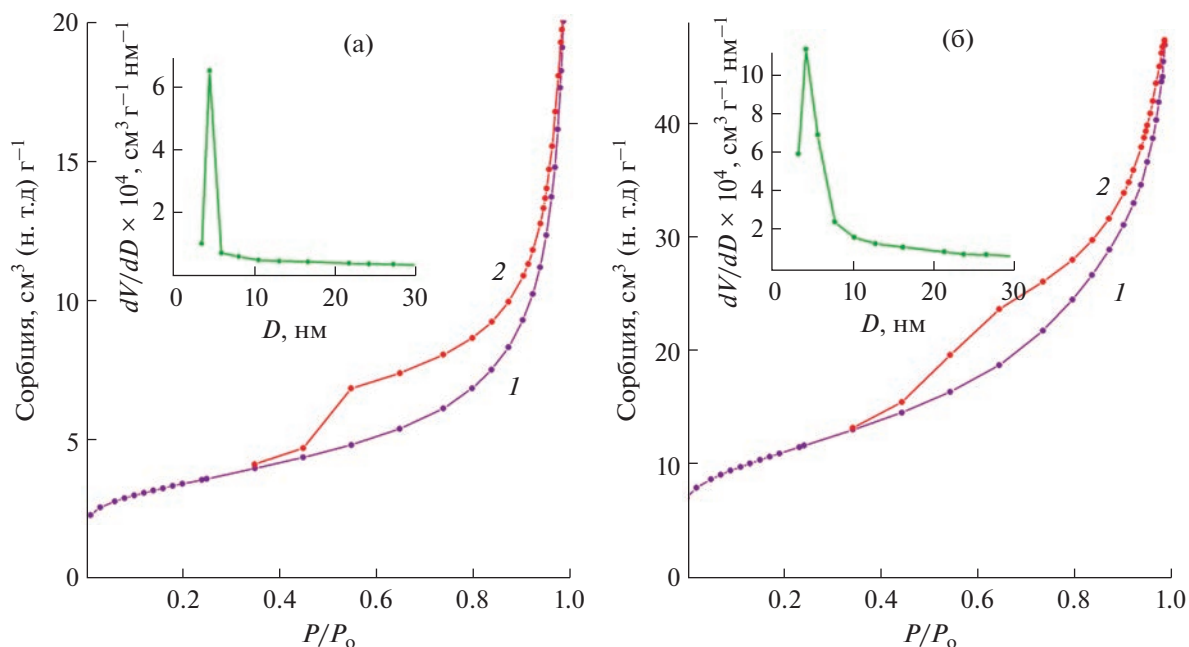


Рис. 4. Изотермы сорбции (1 – адсорбция, 2 – десорбция) и кривые распределения пор по размерам (вставки) $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ (а) и $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ (б), полученных при pH 1.6 и 2.3 соответственно.

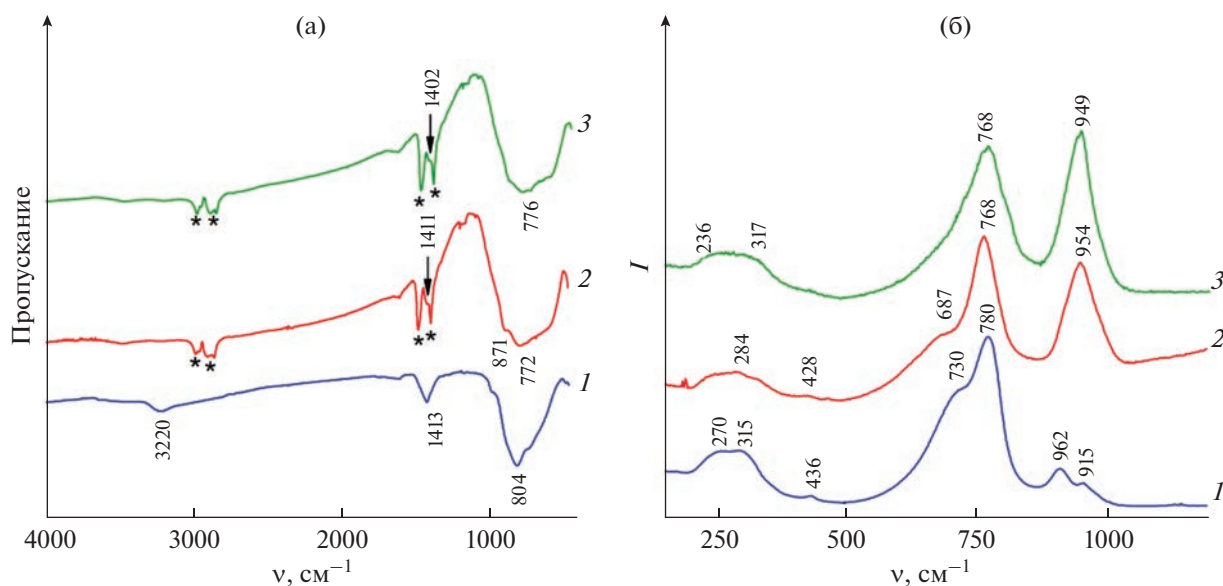


Рис. 5. ИК- (а) и КР-спектры (б) образцов $h\text{-WO}_3$ (1) и $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ (2), $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ (3), синтезированных при pH 1.6 и 2.3 соответственно. Полосы вазелинового масла обозначены символом *.

В табл. 1 представлены результаты УФ-фотолиза 1,2,4-ТХБ в присутствии Co_xWO_3 в сравнении с $h\text{-WO}_3$. Анализ экспериментальных данных показывает, что фотодegradация 1,2,4-ТХБ в присутствии исследуемых катализаторов протекает примерно с одинаковой скоростью. Во всех слу-

чаях фотораспад 1,2,4-ТХБ характеризуется низкой селективностью и образованием большого числа соединений разных классов (табл. S1). Основным продуктом фотолиза является 1,4-дихлорбензол (~60%), что свидетельствует о меньшей прочности связи $\text{C}_{\text{Ar}}\text{—meta-Cl}$ в условиях

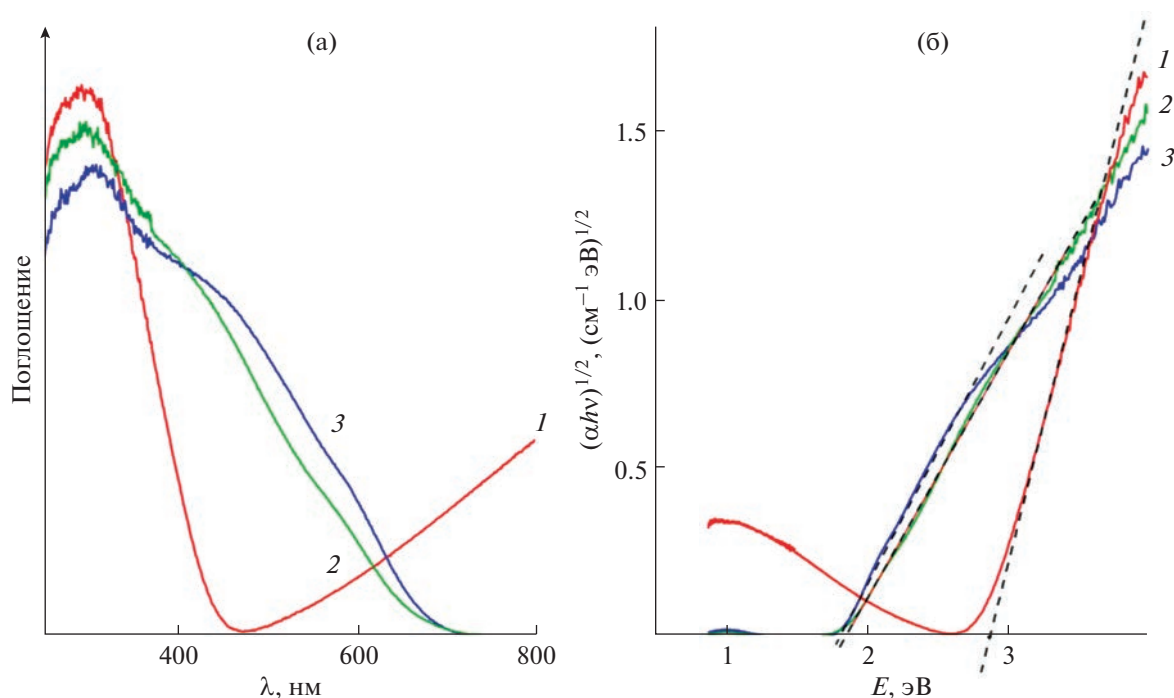


Рис. 6. Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах (а) и зависимость $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от энергии фотона (E) в области края поглощения (б) для образцов $h\text{-WO}_3$ (1) и $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ (2), $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ (3), синтезированных при pH 1.6 и 2.3 соответственно.

фотолиза по сравнению с $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-орто-Cl}$ (1,3-дихлорбензол, ~5%) и $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-пара-Cl}$ (1,2-дихлорбензол, ~0.5%). Установлено, что количество безхлорных соединений, образующихся в результате фотолиза, зависит от степени допирования WO_3 ионами кобальта. Наименьшее количество безхлорных соединений получено при тестировании катализатора $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$. Кроме того, в присутствии $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ количество образовавшихся полихлорбифенилов, относящихся к стойким органическим загрязнителям, является минимальным по сравнению с $h\text{-WO}_3$ и $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$. Преимуществом синтезированных катализаторов является их высокая стабильность. Несмотря на высококислотную среду реакционной массы практически на всем

протяжении фотолиза, структурные и морфологические свойства синтезированных образцов Co_xWO_3 после фотолиза не изменялись (рис. S2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальным методом синтезирован твердый раствор внедрения на основе триоксида вольфрама гексагональной сингонии общей формулы Co_xWO_3 , где $0.01 \leq x \leq 0.09$. Автоклавная обработка реакционного раствора при pH 1.6 приводит к формированию агломерированных в микросферы частиц Co_xWO_3 с морфологией, подобной стержням, и удельной поверхностью 11.7 м²/г. Наиболее развитую удельную поверхность (38.6 м²/г) демонстрирует Co_xWO_3 , синтезированный при pH 2.3, частицы которого имеют нитевидную морфологию. Фотокаталитическая активность синтезированных $h\text{-WO}_3$ и Co_xWO_3 в УФ-области по отношению к 1,2,4-ТХБ не зависит от их морфологических особенностей и является практически одинаковой по показателям: скорость протекания фотолиза, уровень фотодегradации хлоарена, состав и количество продуктов фотодеструкции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН АААА-А19-119031890025-9.

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

Фотокатализатор	Время УФ-облучения, ч			
	25	50	75	100
$h\text{-WO}_3$ (pH 2.3)	66.9	89.3	97.2	99.2
$\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ (pH 2.3)	65.5	89.0	96.7	99.0
$\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ (pH 1.6)	63.9	86.7	95.9	98.6

Фотолитические исследования проведены в рамках госзадания (№ АААА-А19-119012290113-8) с использованием оборудования ЦКП “Спектроскопия и анализ органических соединений”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Дифрактограммы порошков WO_3 , синтезированных при pH 1.5 (1), 1. (2), 2 (3), 2.3 (4). Вертикальными линиями указаны позиции брегговских пиков для $h\text{-WO}_3$ (ICDD 85-2460).

Рис. S2. Дифрактограмма и СЭМ-изображение порошка $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ после фотолиза.

Таблица S1. Продукты фотодегградации 1,2,4-трихлорбензола (%) в присутствии катализаторов на основе оксида вольфрама в зависимости от времени УФ-облучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zheng H., Ou J.Z., Strano M.S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. № 12. P. 2175. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>
- Huang Z.-F., Song J., Pan L. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 36. P. 5309. <https://doi.org/10.1002/adma.201501217>
- Бушкова Т.М., Егорова А.А., Хорошилов А.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 470.
- Bentley J., Desai S., Bastakoti B.P. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 36. P. 9241. <https://doi.org/10.1002/chem.202100649>
- Lei G., Lou C., Liu X. et al. // Sens. Actuators B. Chem. 2021. V. 341. № 15. P. 129996. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129996>
- Purushothaman K.K., Muralidharan G., Vijayakumar S. // Mater. Lett. 2021. V. 296. P. 129881. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129881>
- Zheng F., Xi C., Xu J. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 772. P. 933. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.085>
- Филиппова А.Д., Румянцев А.А., Баранчиков А.Е. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 706.
- Murillo-Sierra J.C., Hernández-Ramírez A., Hinojosa-Reyes L. et al. // Chem. Eng. J. Adv. 2021. V. 5. P. 100070. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100070>
- Dong P., Hou G., Xi X. et al. // Environ. Sci.: Nano. 2017. V. 4. № 3. P. 539. <https://doi.org/10.1039/c6en00478d>
- Dutta V., Sharma S., Raizada P. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 1. P. 105018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105018>
- Razali N.A.M., Salleh W.N.W., Aziz F. et al. // J. Clean. Prod. 2021. V. 309. P. 127438. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127438>
- Khaki M.R.D., Shafeeyan M.S., Raman A.A.A. et al. // J. Environ. Manag. 2017. V. 198. № 2. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.099>
- Jacob K.A., Peter P.M., Jose P.E. et al. // Mater. Today: Proc. 2022. V. 49. № 2. P. 1408. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.104>
- Song H., Li Y., Lou Z. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 166–167. № 5. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.020>
- Solarska R., Alexander B.D., Braun A. et al. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 26. P. 7780. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.016>
- Shannow R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Mehmood F., Iqbal J., Jan T. et al. // Vib. Spectr. 2017. V. 93. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.09.005>
- Sun S., Chang X., Li Z. // Mater. Charact. 2012. V. 73. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.08.005>
- Sivakarthik P., Thangaraj V., Parthibavarman M. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 28. № 8. P. 5990. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6274-7>
- Liu Z., Liu B., Xie W. et al. // Sens. Actuators B Chem. 2016. V. 235. P. 614. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.140>
- Shen K., Sheng K., Wang Z. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 501. P. 144003. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144003>
- Lim J.-C., Jin C., Choi M.S. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 20956. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.095>
- Hariharan V., Aroulmoji V., Prabakaran K. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.136>
- Kumar R.D., Karuppuchamy S. // J. Alloys Compd. 2016. V. 674. P. 384. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.074>
- Dalenjan F.A., Bagheri-Mohagheghi M.M., Shirpay A. // J. Solid State Electrochem. 2022. V. 22. № 2. P. 401. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-05076-9>
- Jia Q., Ji H., Gao P. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2015. V. 26. № 8. P. 5792. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3138-5>
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Moura J.V.B., Silveira J.V., da Silva Filho J.G. et al. // Vib. Spectrosc. 2018. V. 98. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.07.008>

30. *Szilágyi I.M., Wang L., Gouma P.-I. et al.* // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. № 3. P. 505.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.08.003>
31. *Szilágyi I.M., Madarász J., Pokol G. et al.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 12. P. 4116.
<https://doi.org/10.1021/cm800668x>
32. *Mohamed M.M., Salama T.M., Hegazy M.A. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 10. P. 4724.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.218>
33. *ThOny A., Rossi M.J.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1997. V. 104. № 1–3. P. 25.
34. *van Wijk D., Cohet E., Gard A. et al.* // Chemosphere. 2006. V. 62. № 8. P. 1294.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.010>
35. *Zolezzi M., Cattaneo C., Tarazona J.V.* // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. № 9. P. 2920.
<https://doi.org/10.1021/es049214x>
36. *Horikoshi S., Minami D., Ito S. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2011. V. 217. № 1. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.10.001>
37. *Dong W.H., Zhang P., Lin X.Y. et al.* // Sci. Total Environ. 2015. V. 505. P. 216.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.002>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539-022.532:661.847.511

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СУЛЬФИДА ЦИНКА ZnS

© 2023 г. С. И. Садовников^а*, С. В. Сергеева^б

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

^бИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

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

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Нанокристаллические порошки сульфида цинка (ZnS) синтезированы химическим осаждением из водных растворов нитрата цинка и сульфида натрия в присутствии цитрата натрия или Трилона Б. Изменение концентрации реагентов в реакционных смесях позволило получить нанопорошки ZnS со средним размером частиц от 2 до 9 нм. Показано, что отжиг нанопорошков ZnS на воздухе при температуре от 280 до 530°C приводит к окислению кубического сульфида цинка до гексагонального оксида цинка. Установлено, что окисление наиболее мелких нанопорошков сульфида цинка с размером частиц 2 нм начинается при 280–330°C, а наиболее крупного нанопорошка с размером частиц 9 нм – при температуре 530°C. Выявлено, что размер частиц наиболее крупного синтезированного порошка ZnS при повышении температуры до 530°C увеличивается всего лишь с 9 до 12 нм, тогда как размер частиц наиболее мелких нанопорошков при таком же повышении температуры растет с 2 до 9 нм.

Ключевые слова: химическое осаждение, стабильность фазового состава и размера, оксид цинка

DOI: 10.31857/S0044457X22601936, **EDN:** FMNDHO

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературная кубическая (пр. гр. $F\bar{4}3m$) модификация α -ZnS имеет кубическую структуру сфалерита ZnS (тип B3) и стабильна при температуре ниже 1290 К. При температуре 1293 К низкотемпературный кубический сульфид цинка переходит в высокотемпературную гексагональную (пр. гр. $R\bar{6}_3mc$) модификацию β -ZnS со структурой вюрцита. В нормальных условиях крупнокристаллический (bulk) сульфид цинка является широкозонным полупроводником. Ширина запрещенной зоны E_g кубического α -ZnS составляет ~3.50–3.76 эВ, E_g гексагонального вюрцита β -ZnS составляет ~3.74–3.91 эВ [1–3]. Диаметр экситона в крупнокристаллическом (bulk) сульфиде цинка равен 4.8–5.2 нм [3]. Заметим также, что в наноразмерных частицах сульфида цинка возможна политипная структура, характерная для гексагонального вюрцита.

Сульфид цинка ZnS – один из наиболее применяемых полупроводниковых сульфидов [4, 5] наряду с сульфидами свинца, серебра, меди и кадмия. Сульфид цинка используется в усилителях и детекторах ультразвука, инфракрасных датчиках, лазерах, работающих в ближнем и среднем инфракрасном диапазонах. Особенно часто суль-

фид цинка применяется как люминофор при создании люминесцентных приборов, солнечных элементов, светодиодов и жидкокристаллических дисплеев [3–8]. Электронные свойства нанокристаллического сульфида цинка, как и свойства других сульфидных полупроводников, существенно отличаются от свойств крупнокристаллических аналогов [3]. Наночастицы сульфида цинка размером <10 нм синтезируют в жидких средах, включая микроэмульсии [9], в водных коллоидных растворах нитрата или сульфата цинка и сульфида натрия с применением 3-меркаптопропилтриметоксисилана как стабилизатора [10], в водных растворах нитрата цинка и сульфида натрия [11] с Трилоном Б (этилендиаминтетрауксусная кислота) в качестве стабилизатора.

Термическая стабильность размера наночастиц ZnS и их фазового состава имеет важное значение для возможного применения нанокристаллического ZnS. При нагреве нанокристаллического сульфида цинка может происходить окисление. Поэтому для расширенного применения нанокристаллического сульфида цинка нужно знать, насколько стабильны размер и фазовый состав наночастиц ZnS. В литературе такие сведения о нанокристаллическом сульфиде цинка

Таблица 1. Состав реакционных смесей, период решетки a и средний размер (D) частиц сульфида цинка в синтезированных нанопорошках ZnS

№	Концентрация реагентов в реакционных смесях, ммоль/л				a_{B3} , нм	$D \pm 0.5$, нм (РФА)
	Zn(NO ₃) ₂	Na ₂ S	Na ₃ Cit	EDTA-H ₂ Na ₂		
1*	50	50	—	—	0.5357	2
2**	100	100	—	—	0.5332	2.5
3*	50	50	6.25	—	0.5333	3.5
4***	50	100	—	5	0.5395	9

* Выдержка синтезированных наночастиц ZnS в реакционных смесях **1** и **3** в течение 2–3 мин.** Выдержка синтезированных наночастиц ZnS в реакционной смеси **2** в течение 20 ч.*** Выдержка синтезированных наночастиц ZnS в реакционной смеси **4** в течение 70 ч.

ограничены. Поведение наночастиц ZnS рассмотрено в работе [12], где установлено, что при температуре 500°C сульфидные наночастицы полностью окисляются до оксида цинка. Влияние температуры на стабильность оптических свойств нанокомпозита PVA/ZnS рассмотрено в работе [13] и установлено, что повышение температуры отжига >300°C приводит к деградации оптических свойств указанного нанокомпозита. Поведение крупнокристаллического ZnS рассмотрено в работе [14], где установлено, что его окисление начинается при довольно высокой температуре (>610°C). В работах [15, 16] показано, что термическая стабильность нанокомпозита из наночастиц ZnS, внедренных в полимерную матрицу поливинилового спирта (ПВС), больше термической стабильности чистого ПВС.

В настоящей работе впервые изучено влияние температуры на стабильность состава наночастиц сульфида цинка, определено влияние размера наночастиц на температуру начала окисления. Изучена термическая стабильность размера наночастиц сульфида цинка с начальным размером от 2 до 9 нм, синтезированных с использованием реагентов, имеющих разную концентрацию. Выбор цитрата натрия в качестве стабилизатора связан с тем, что он является наиболее используемым и химически безвредным антиоксидантом, обеспечивающим образование единственной сульфидной фазы — в данном случае ZnS. Что касается Трилона Б, то он является универсальным комплексообразователем, способствующим получению наночастиц малого размера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокристаллические порошки сульфида цинка получали химическим осаждением из водных растворов нитрата цинка Zn(NO₃)₂ и сульфида натрия Na₂S. В качестве комплексообразователя и стабилизатора применяли водные растворы цитрата натрия (Na₃C₆H₅O₇ ≡ Na₃Cit) и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты

(ЭДТА-H₂Na₂ ≡ Трилон Б). Подробно методика синтеза нанопорошков ZnS описана в работе [11].

Составы реакционных смесей приведены в табл. 1. Концентрация Zn(NO₃)₂ в реакционных смесях составляла 50 или 100 ммоль/л. Для равномерного распределения синтезируемых наночастиц водные растворы подвергали воздействию ультразвука с помощью ультразвукового гомогенизатора Bandelin SONOPULS HD 2070 в течение 30 мин. Синтез проводили при температуре 298–323 К, время выдержки наночастиц в реакционной смеси для образцов **1** и **2** составляло 2–3 мин, для образца **3** — 20 ч, для образца **4** — 70 ч.

Синтезированные порошки промывали методом декантации и сушили сублимационным методом в лиофильной сушилке Alpha 1-2 LDplus (Martin Christ) при температуре ледового конденсатора –55°C (218 К). Высушенные порошки нанокристаллического сульфида цинка хранили в вакуумном эксикаторе Vacuum Desiccator Sanplatec MB при остаточном давлении 13.3 Па (0.1 мм рт. ст.).

Микроструктуру, размер и элементный химический состав наночастиц ZnS в коллоидных растворах определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Jeol JEM-2010 с решеточным разрешением 140 пм (1.4 Å). Элементный химический состав наночастиц ZnS изучали на этом же микроскопе с использованием энергодисперсионного спектрометра Phoenix (EDAX) с Si(Li)-детектором с энергетическим разрешением 130 эВ. Для исследования коллоидные растворы наночастиц ZnS помещали на медную сетку с покрытием из коллоидного клея. Предварительно на медную сетку наносили один или два слоя коллоидного клея (спиртовой раствор коллоксилина). После высыхания клеевого покрытия образуется углеродсодержащая сетка с пустотами. Подробно методика ПЭМ-исследований описана в работе [17].

Для определения термической стабильности сульфида цинка навеску образца массой m помещали в муфельную печь, предварительно нагре-

тую до требуемой температуры, выдерживали при этой температуре в атмосфере воздуха в течение 2 ч, а затем определяли величину изменения массы Δm в результате отжига.

Осажденные сульфидные порошки и те же порошки после их отжига на воздухе при разных температурах исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (подробно методика измерений описана в работе [18]). Окончательное уточнение структуры синтезированных сульфидных порошков проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [19]. Качественный и количественный фазовый состав порошков осадков оценивали с помощью программного пакета Match Version 1.10b [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР) позволила оценить размер синтезированных наночастиц ZnS в реакционных смесях 1–4. На рис. 1 показаны ПЭМВР-изображения агломерированных наночастиц ZnS, полученных в реакционных смесях 1 и 3 со средним размером наночастиц от ~2 до ~4 нм соответственно. Области, выделенные на ПЭМВР-изображениях, соответствуют кубическому (пр. гр. $F\bar{4}3m$) сульфиду цинка со структурой сфалерита (α -ZnS).

Согласно результатам энергодисперсионного рентгеновского анализа, после промывки в дистиллированной воде и вакуумной сушки содержание цинка и серы в высушенных порошках сульфида цинка со средним размером частиц ~2 нм составляет 67.0 ± 0.3 мас. % Zn и 32.8 ± 0.3 мас. % S, со средним размером частиц ~9 нм – 67.1 ± 0.3 мас. % Zn и 32.7 ± 0.2 мас. % S, что соответствует стехиометрическому сульфиду ZnS.

Типичные рентгенограммы синтезированных порошков сульфида цинка, осажденных из реакционных смесей 1–4 (табл. 1), показаны на рис. 2. Дифракционные отражения всех нанопорошков значительно уширены вследствие малого размера частиц ZnS. Размер D частиц нанопорошков ZnS, определенный по уширению дифракционных отражений, составляет от 2 до 9 нм (табл. 1). Проведенный количественный анализ и сравнение с данными [21, 22] показали, что наблюдаемый набор дифракционных отражений соответствует однофазному сульфиду цинка с кубической (пр. гр. $F\bar{4}3m$) структурой типа сфалерита. Период кристаллической решетки a_{B3} синтезированных нанопорошков ZnS равен ~ 0.5332 – 0.5395 нм.

Влияние температуры отжига, приводящей к изменению состава и структуры продуктов, сказывается на изменении рентгенограмм нанопорошков сульфида цинка. Как пример, на рис. 3 и

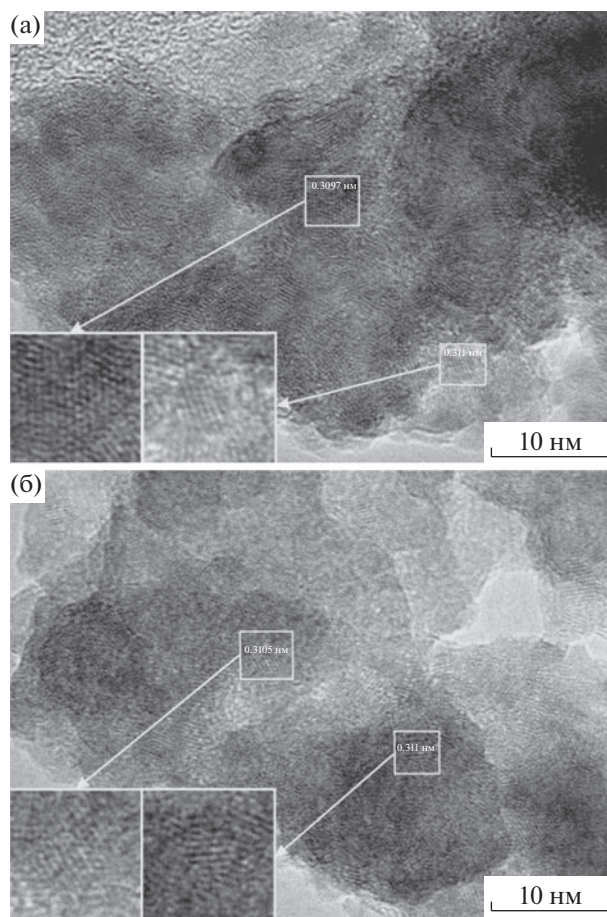


Рис. 1. ПЭМВР-изображения агломерированных нанокристаллических частиц ZnS, полученных из реакционных смесей 1 (а) и 3 (б). Выделенные области соответствуют кубическому (пр. гр. $F\bar{4}3m$) сульфиду цинка со структурой сфалерита α -ZnS, наблюдаемые межплоскостные расстояния ~ 0.310 – 0.311 нм совпадают с расстоянием между атомными плоскостями (111) кубического (пр. гр. $F\bar{4}3m$) сульфида цинка α -ZnS. Выделенные области показаны в увеличенном масштабе слева в нижних частях рисунков а, б.

4 показано изменение рентгенограмм нанопорошков 1 и 4 сульфида цинка с наиболее мелкими и наиболее крупными наночастицами.

Изменение рентгенограмм нанопорошка 1 сульфида цинка с начальным размером частиц ~2 нм при отжиге на воздухе в интервале температур от 180 до 530°C представлено на рис. 3. Размер частиц сохраняется практически неизменным при отжиге вплоть до температуры 180°C. При повышении температуры отжига до 230 и 330°C размер частиц сульфида цинка увеличивается до 3 и 5 нм соответственно. Проведенный количественный анализ и сравнение с данными [21–23] показали, что окисление нанопорошка сульфида цинка с образованием гексагонального (пр. гр. $P6_3mc$) окси-

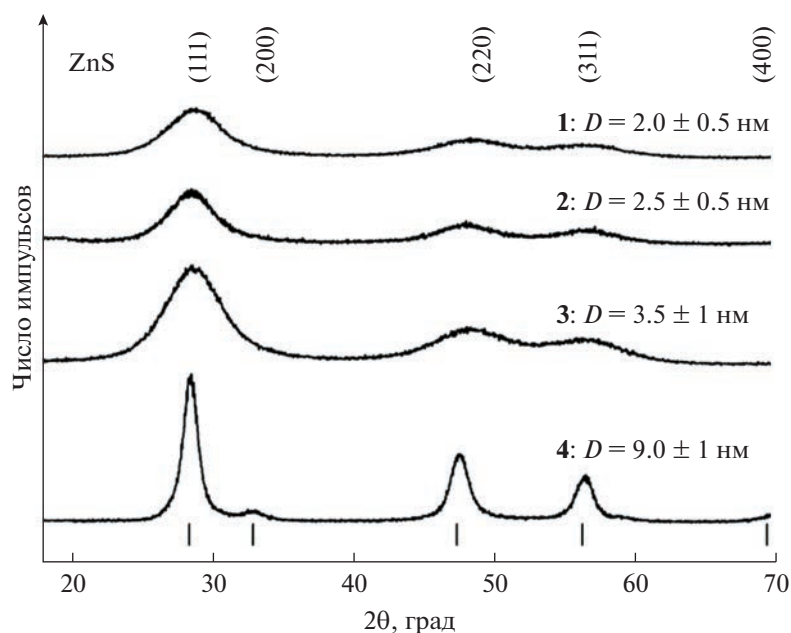


Рис. 2. Рентгенограммы нанокристаллических порошков ZnS, осажденных из реакционных смесей 1–4.

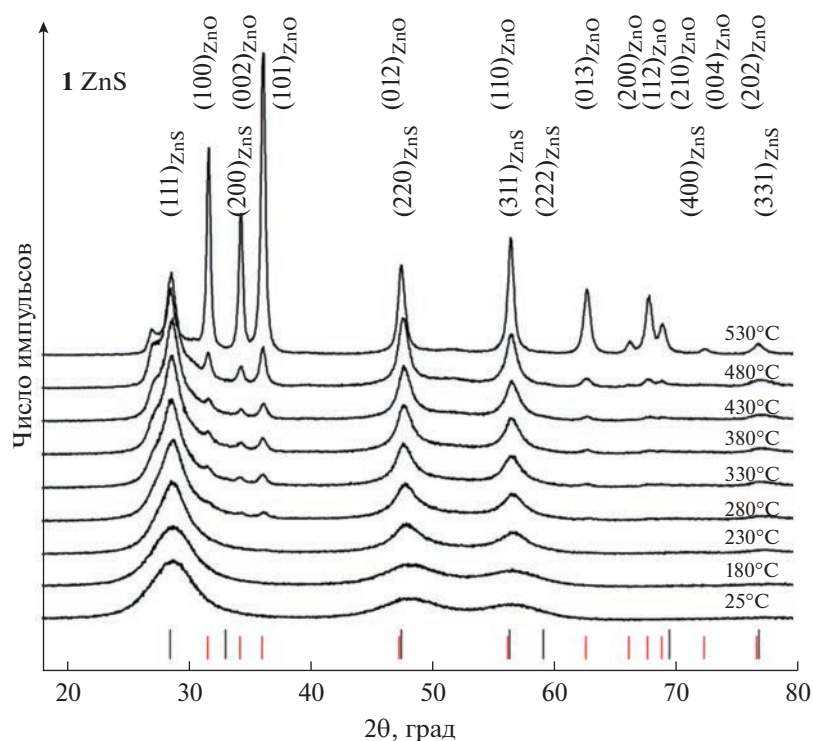


Рис. 3. Изменение рентгенограмм нанокристаллического порошка 1 сульфида цинка с начальным размером наночастиц ~ 2 нм при увеличении температуры отжига от 180 до 530°C. Длинные черные и короткие красные штрихи показывают положения отражений кубического (пр. гр. $F43m$) сульфида цинка ZnS и гексагонального (пр. гр. $P6_3mc$) оксида цинка соответственно.

да ZnO начинается при температуре отжига 280°C, когда на рентгенограмме появляются слабые дифракционные отражения $(002)_{\text{ZnO}}$ и $(101)_{\text{ZnO}}$ (рис. 3).

При повышении температуры отжига $>280^\circ\text{C}$ количество дифракционных отражений оксида цинка и их интенсивность растут. При температуре отжига

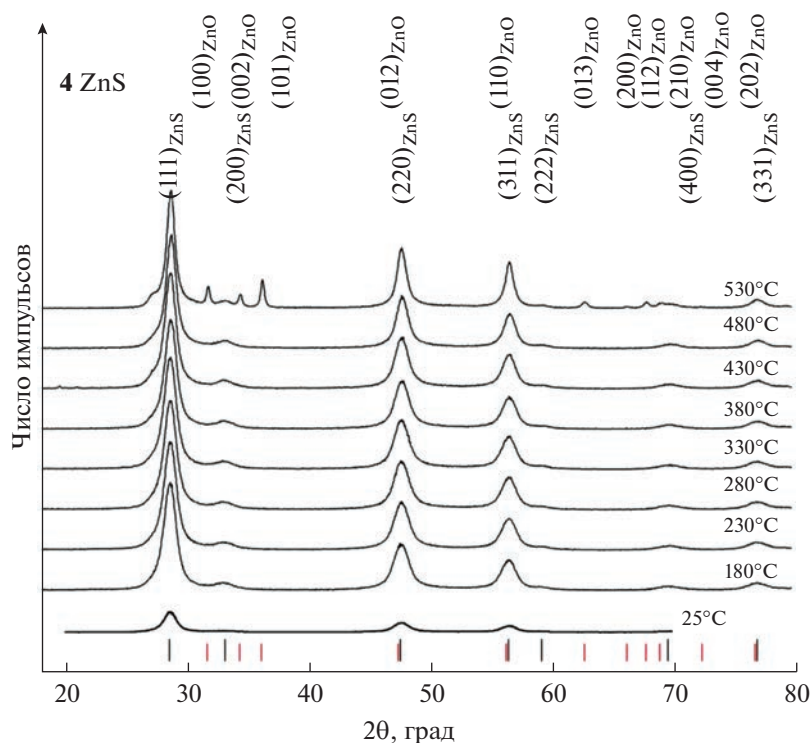


Рис. 4. Изменение рентгенограмм нанокристаллического порошка **4** сульфида цинка с начальным размером наночастиц ~ 9 нм при увеличении температуры отжига от 180 до 530°C. Длинные черные и короткие красные штрихи показывают положения дифракционных отражений кубического (пр. гр. $F43m$) сульфида цинка ZnS и гексагонального (пр. гр. $P63mc$) оксида цинка соответственно.

480°C содержание оксидной фазы ZnO и размер частиц оксидной и сульфатной фаз немного увеличиваются. При температуре отжига 530°C содержание оксидной фазы достигает 21 мас. %, а размеры частиц ZnS и ZnO составляют ~ 10 и ~ 20 нм соответственно. При 530°C содержание оксидной фазы увеличивается до 30 мас. %, а размеры частиц ZnS и ZnO составляют ~ 20 и ~ 30 нм соответственно. Заметим, что на рентгенограммах нанопорошка **1**, зарегистрированных после отжига при 480 и 530°C, слева от линии (111)_{ZnS} в области углов $2\theta = 27.1^\circ$ присутствует линия, которую можно идентифицировать как отражение (100)_{ZnS_{2H}} гексагонального вюрцита ZnS со структурой $2H$ [24], хотя в нормальных условиях вюрцит существует при температуре $> 1020^\circ\text{C}$. Это может быть следствием формирования политипной структуры в наноразмерном сульфиде цинка.

Изменение рентгенограмм нанопорошка **4** сульфида цинка с начальным размером частиц ~ 9 нм в результате отжига на воздухе при температуре до 530°C показано на рис. 4. Размер наночастиц сохраняется практически без изменений при отжиге вплоть до температуры 380°C. При температуре отжига 430°C размер частиц увеличивается до ~ 10 нм. Окисление нанопорошка **4** с образованием оксида цинка начинается только

при 530°C. При этой температуре отжига размер частиц ZnS увеличивается до ~ 12 нм, а размер частиц ZnO при 530°C составляет ~ 27 нм. Содержание ZnO в нанопорошке **4** при 530°C составляет 13 мас. %.

Рентгенограммы нанопорошков **2** и **3** сульфида цинка с начальным размером частиц ~ 2.5 и ~ 3.5 нм, отожженных на воздухе при температуре до 480 и 530°C соответственно, занимают промежуточное положение между рентгенограммами нанопорошков **1** и **4**. Особенностью нанопорошка **2** является почти постоянный размер частиц вплоть до отжига при 430°C, тогда как в нанопорошке **3** увеличение размера частиц начинается при 280°C. Окисление нанопорошков **2** и **3** с образованием ZnO начинается при 330–380°C. Размер частиц ZnS в нанопорошке **3** при 530°C составляет ~ 12 нм, а размер частиц ZnO равен ~ 25 нм. Содержание ZnO в нанопорошке **3** при 530°C составляет 22 мас. %.

Полученные результаты показывают, что при отжиге на воздухе окисление наиболее мелких нанопорошков **1** и **2** сульфида цинка начинается при меньшей температуре (дифракционные отражения оксида цинка ZnO в образце **1** с размером частиц ~ 2 нм появляются уже при температуре отжига 280°C, в образце **3** с размером частиц ~ 3.5 нм окис-

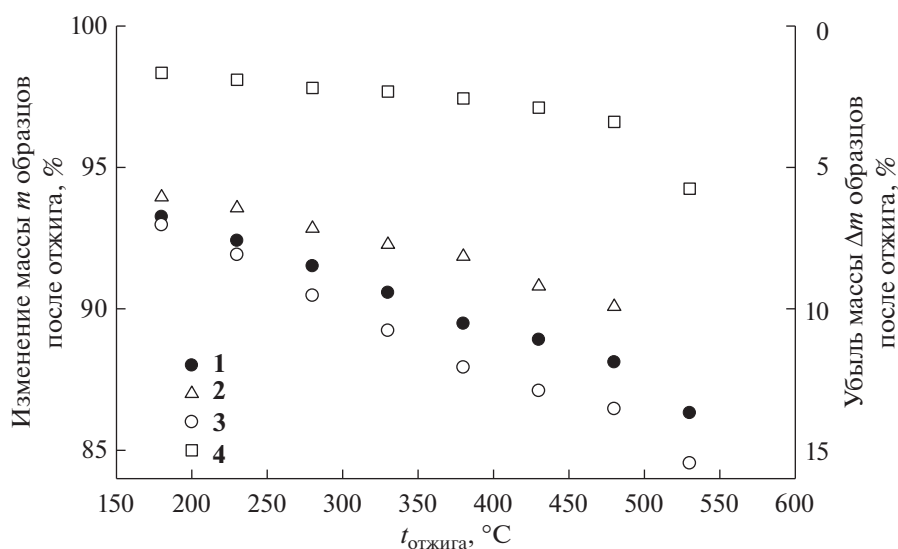


Рис. 5. Изменение массы нанопорошков ZnS после отжига на воздухе при 180–530°C. Нумерация нанопорошков соответствует приведенной в табл. 1.

ление начинается при температуре отжига 330°C). Таким образом, окисление наиболее мелких нанопорошков сульфида цинка начинается при 280–330°C, а наиболее крупного нанопорошка — только при 530°C. Размер частиц наиболее крупного синтезированного порошка ZnS при повышении температуры до 530°C увеличивается всего лишь с 9 до 12 нм (на ~30%), тогда как размер частиц наиболее мелких нанопорошков при таком же повышении температуры возрастает с 2 до 9 нм, т.е. почти в 5 раз.

Настоящая работа посвящена термической стабильности наночастиц ZnS. Анализ влияния соотношения реагентов в реакционной смеси на размер наночастиц ZnS представлен в работе [11] и работах по термической стабильности и окислению сульфида свинца [25, 26].

Во всех случаях отжиг порошкообразных образцов ZnS приводит к потере массы Δm , увеличивающейся с ростом температуры отжига (рис. 5). Часть потери массы связана с окислением некоторого количества ZnS до ZnO, имеющего меньшую молекулярную массу по сравнению с ZnS. По данным рентгенофазового анализа, содержание ZnO в образцах 1, 3 и 4 после отжига при 530°C составляет 30, 22 и 13 мас. %, что соответствует убыли массы этих образцов вследствие окисления на ~5.0, ~3.6 и ~2.1 мас. %. По-видимому, остальная наблюдаемая потеря массы обусловлена в основном испарением влаги, адсорбированной нанопорошками из воздуха.

Действительно, нанопорошки очень гигроскопичны, причем их относительная влажность тем больше, чем меньше размер частиц [27, 28]. Согласно [29–31], адсорбция водяного пара из воз-

духа нанопорошками GaN, PbS и CdS увеличивается с уменьшением размера их частиц и ростом относительной влажности воздуха.

С учетом оценки потери массы нанопорошков при окислении ZnS до ZnO и литературных данных [29–31] по влажности и гигроскопичности сульфидных и нитридных порошков можно полагать, что потеря массы порошков сульфида цинка 1–4 связана с их относительной влажностью, составляющей от ~9–10 до ~3–4%. Судя по изменению массы, наиболее мелкие нанопорошки 1–3 с размером частиц 2.0–3.5 нм содержат больше адсорбированной влаги, тогда как в наиболее крупном нанопорошке 4 с размером частиц ~9 нм содержание адсорбированной из воздуха воды минимально. Небольшая потеря массы нанопорошков ZnS обусловлена также частичным окислением серы и удалением ее в виде газообразного SO₂, как установлено ранее при окислении нанопорошка сульфида серебра [32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом гидрохимического осаждения из водных растворов нитрата цинка и сульфида натрия в присутствии цитрата натрия или Трилона Б синтезированы нанокристаллические порошки кубического сульфида цинка ZnS со средним размером частиц от 2 до 9 нм. Наиболее мелкие нанопорошки ZnS с размером частиц 2–3 нм получены при синтезе из растворов нитрата цинка и сульфида натрия без комплексообразователя и стабилизатора при минимальной продолжительности осаждения 2–3 мин. Впервые изучена термическая стабильность фазового состава и размера частиц нанопорошков сульфида цинка. Отжиг

нанопорошков ZnS на воздухе при температуре от 280 до 530°C приводит к изменению их фазового состава вследствие окисления кубического сульфида цинка до гексагонального оксида цинка. Окисление наиболее мелких нанопорошков сульфида цинка начинается при температуре 280–330°C, и содержание оксида цинка в этих нанопорошках при температуре отжига 530°C достигает ~30 мас. %. Наиболее крупный нанопорошок ZnS с начальным размером частиц 9 нм начинает окисляться только при 530°C. Уменьшение размера частиц ZnS до наноразмерного масштаба снижает температуру начала окисления на ~250–300°C по сравнению с крупнокристаллическим порошком сульфида цинка, начинающим окисляться при температуре ~610°C [14, 33]. В отличие от крупнокристаллических порошков ZnS, размер частиц которых при нагреве на воздухе до 600–700°C практически не меняется, размер наночастиц ZnS при нагреве до одинаковой температуры увеличивается тем больше, чем меньше исходный размер наночастиц. Различия в термическом поведении нано- и крупнокристаллических порошков ZnS на воздухе обусловлены в основном высокоразвитой поверхностью нанопорошков.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Е.Ю. Герасимову за помощь в ПЭМ-исследовании.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-10101-П, <https://rscf.ru/project/19-79-10101/>) в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaur N., Kaur S., Singh J. et al. // J. Bioelectron. Nanotechnol. 2016. V. 1. № 1. P. 5. <https://doi.org/10.13188/2475-224X.1000006>
2. Cardona M., Harbeke G. // Phys. Rev. 1965. V. 137. № 5A. P. A1467. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1467>
3. Sadovnikov S.I., Rempel A.A., Gusev A.I. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 4. P. 303. <https://doi.org/10.1070/RCR4803>
4. Fang X., Zhai T., Gautam U.K. et al. // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. № 2. P. 175. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001>
5. Wang X., Huang H., Liang B. et al. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2013. V. 38. № 1. P. 57. <https://doi.org/10.1080/10408436.2012.736887>
6. Kryshchak T., Khomchenko V.S., Andracca-Adame J.A. et al. // J. Lumin. 2009. V. 129. № 12. P. 1677. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.04.069>
7. Ma X., Song J., Yu Z. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. № 15. P. 5043. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.125>
8. Ummartyotin S., Infahsaeng Y. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2016. V. 55. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.120>
9. Koroleva M.Yu., Gulyaeva E.V., Yurtov E.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 3. P. 320. <https://doi.org/10.1134/S0036023612030151>
10. Kuznetsova Yu.V., Popov I.D., Rempel A.A. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2313. P. 030021. <https://doi.org/10.1063/5.0032224>
11. Sadovnikov S.I., Ishchenko A.V., Weinstein I.A. // J. Alloys Compd. 2020. V. 851. P. 154846. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154846>
12. Shanmugam N., Shanmugam C., Kannadasan N. et al. // J. Nanomater. 2013. P. 351798. <https://doi.org/10.1155/2013/351798>
13. Mohamed M.B., Abdel-Kader M.H. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 241. P. 122285. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122285>
14. Queiroz C.A.R., Carvalho R.J., Moura F.J. // Brazil. J. Chem. Eng. 2005. V. 22. № 1. P. 127. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322005000100012>
15. Osuntokun J., Ajibade P.A. // J. Nanomater. 2016. V. 2016. P. 3296071. <https://doi.org/10.1155/2016/3296071>
16. Osuntokun J., Ajibade P.A. // Physica B: Cond. Matter. 2016. V. 496. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.05.024>
17. Sadovnikov S.I., Gerasimov E.Yu. // Nanoscale Advances. 2019. V. 1. № 4. P. 1581. <https://doi.org/10.1039/c8na00347e>
18. Sadovnikov S.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1309. <https://doi.org/10.1134/S0036023619100115>
19. X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). © 2009 PANalytical B. V. Almedo, the Netherlands.
20. Match! Version 1.10b. Phase Identification from Powder Diffraction © 2003–2010 Crystal Impact.
21. Van Aswegen J.T.S., Verleger H. // Die Naturwissenschaften. 1960. V. 47. № 6. P. 131. <https://doi.org/10.1007/BF00628510>
22. JCPDS card № 005-0566.
23. Xu Y.N., Ching W.Y. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 7. P. 4335. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4335>
24. Ballentyne D.W.G., Roy B. // Physica. 1961. V. 27. № 3. P. 337. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(61\)90106-9](https://doi.org/10.1016/0031-8914(61)90106-9)
25. Sadovnikov S.I., Kozhevnikova N.S., Rempel A.A. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 8. P. 837. <https://doi.org/10.1134/S0020168511080176>

26. *Sadovnikov S.I., Kozhevnikova N.S., Rempel A.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 12. P. 1864.
<https://doi.org/10.1134/S0036023611120448>
27. *Kim S., Merkle R., Maier J.* // Solid State Ionics. 2003. V. 161. № 1-2. P. 113.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00262-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00262-5)
28. *Szałaj U., Świdarska Ś.A., Chodara A. et al.* // Nano-materials. 2019. V. 9. № 7. P. 1005.
<https://doi.org/10.3390/na9071005>
29. *Drygas M., Janik J.F., Czepirski L.* // Curr. Nanosci. 2013. V. 9. № 3. P. 318.
<https://doi.org/10.2174/1573413711309030004>
30. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 586. P. 105.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.008>
31. *Bhattacharjee M., Bandyopadhyay D.* // Sens. Actuators, A.: Phys. 2019. V. 285. P. 241.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.11.034>
32. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 131. № 2. P. 1155.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6691-8>
33. *Орлов А.К.* // Записки Горного института. 2006. Т. 169. С. 163.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.228+544.6.018.42-16

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ ВИСМУТОМ И ГЕРМАНИЕМ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ

© 2023 г. О. С. Каймиева^{а, *}, З. А. Михайловская^{а, б},
Е. С. Буянова^а, С. А. Петрова^с, Е. А. Панкрушина^б

^аУральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Институт естественных наук и математики, пр-т Ленина, 51, Екатеринбург, 620000 Россия

^бИнститут геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН,
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

^сИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: kaimi-olga@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 30.11.2022 г.

Принята к публикации 28.12.2022 г.

По стандартной керамической технологии получены твердые растворы $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ с шеелитоподобной структурой (пр. гр. $I4_1/a$) и областью гомогенности $x = 0.0-0.4$. С ростом концентрации допантов происходит рост параметра c и объема элементарной ячейки, обусловленный изменением размера полиэдров Ca/BiO_8 . На основании анализа температурных функций параметров элементарной ячейки и вида спектров комбинационного рассеяния показано преимущественно тепловое расширение полиэдров Ca/BiO_8 . Рассчитаны длины связей $\text{Ca}/\text{Bi}-\text{O}$ и $\text{Mo}/\text{Ge}-\text{O}$. Увеличение концентрации допантов приводит к уменьшению коэффициента термического расширения керамических образцов, увеличению значений электропроводности и энергии активации сложных оксидов по сравнению с матричным соединением. Определен эффективный коэффициент диффузии кислорода.

Ключевые слова: синтез, шеелит, высокотемпературная рентгенография, тензор, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0044457X22602048, EDN: FMYDUZ

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой шеелита ABO_4 , обладающие тетрагональной структурой с пр. гр. $I4_1/a$, где А – двухзарядный ион, В – шестизарядный ион, активно исследовались как материалы для фотокатализаторов, люминофоров, СВЧ-диэлектриков [1–4]. Электропроводность таких составов в температурном интервале 400–800°C имеет преимущественно кислородно-ионный характер и составляет около $10^{-8}-10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [5–14]. Замещение позиций катиона в каждой из подрешеток ABO_4 на другие катионы предполагает широкие возможности для варьирования как структурных параметров, так и величины проводимости получаемых твердых растворов. При этом возможны различные механизмы образования соединений, например, внедрение трехвалентного иона Me^{3+} в А-подрешетку структуры шеелита требует компенсации заряда для сохранения электронейтральности структуры, которую можно обеспечить либо избыточными атомами кислорода (со-

став $\text{A}_{1-x}\text{Me}_x^{3+}\text{BO}_{4+x/2}$), либо возникновением катионных вакансий ($\text{A}_{1-3x}\text{Me}_{2x}^{3+}\text{F}_x\text{MoO}_4$) [15], либо одновременным введением совместно с Me^{3+} в В-подрешетку иона с меньшей, чем у V^{6+} , степенью окисления [15, 16] с образованием твердого раствора типа $\text{A}_{1-2x}\text{Me}_{2x}^{3+}\text{B}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$, если в качестве допантов выступают ионы Me^{3+} и M^{4+} , или $\text{A}_{1-x}\text{Me}_x^{3+}\text{B}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ для пятизарядного иона M^{5+} . В качестве трехвалентного иона на позицию А можно предложить Bi^{3+} , а на позицию В – ионы Ge^{4+} . Известно, что сами сложные оксиды германия и/или висмута зачастую являются хорошими кислородно-ионными проводниками [17–20], а образование твердых растворов $\text{A}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{B}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ может оказать положительное влияние на проводящие характеристики изучаемых шеелитов за счет изменений длины и силы связи между ионами, структурных искажений.

Целью настоящей работы является детальное исследование структуры и электропроводности

шеелитоподобных твердых растворов с общей формулой $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0-0.5$), образующихся при одновременном замещении молибдата кальция ионами висмута по А-подрешетке и ионами германия по В-подрешетке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы с общей формулой $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0-0.5$) получали твердофазным синтезом в интервале температур 600–900°C с шагом 100°C из стехиометрических смесей CaCO_3 “ч. д. а.”, Bi_2O_3 “ос. ч.”, MoO_3 “ос. ч.” и GeO_2 “ос. ч.”. Аттестацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия), CuK_α -излучение, позиционно-чувствительный детектор Văntec-1, интервал углов 5°–136°, выдержка в точке 493 с). Для расчета параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов использовали программу Celref [20]. Высокотемпературные данные были получены с использованием камеры Anton-Paar XRK-900 с шагом 10°C при нагревании. Для определения параметров тензора термического расширения по данным порошковой рентгеновской дифракции использовали программный комплекс ThetaToTensor [22]. Высокотемпературные спектры комбинационного рассеяния (КР) получали *in situ* с помощью КР-спектрометра LabRam HR 800 (длина волны возбуждения 633 нм, решетка 1800 штр/мм), оборудованного термостолком Linkam THMS600, в диапазоне температур 190–600°C для образцов с $x = 0.05$ и 0.2. Вариации изменения зависимостей положения колебательных мод (ν) от температуры ($\nu(T)$) были построены с помощью изобарического параметра Грюнайзена [23]. Денситометрическую плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания по методике [24]. Исследования методами ДТА и ТГ проводили с помощью дериватографа Diamond TG-DTA Perkin Elmer в атмосфере воздуха в температурном интервале 20–740°C. В качестве материала сравнения использовали Al_2O_3 . Коэффициент термического расширения спеченных в виде прямоугольных брусков ($3 \times 4 \times 20$ мм) образцов рассчитывали из данных высокотемпературной дилатометрии (дилатометр DIL-402C, Netzsch, Германия). Исследование электропроводности таблетированных образцов высотой 3–4 мм и диаметром 10 мм проводили в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами с помощью импедансметра Z-3000 (Elins, Россия) в режиме охлаждения в интервале температур 800–300°C. Для анализа годографов импеданса использовали метод эквивалентных схем (Zview software, Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По полученным дифрактограммам (рис. 1) установлено, что образцы серии $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ изоструктурны CaMoO_4 (пр. гр. $I4_1/a$), область гомогенности твердого раствора простирается вплоть до $x \leq 0.4$. При увеличении концентрации допантов прослеживается рост параметра c и объема элементарной ячейки, в то время как параметры a и b практически неизменны с небольшой тенденцией к уменьшению (рис. 2). Коэффициенты концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки однофазных образцов с общей формулой $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0-0.4$) приведены в табл. 1. Кристаллическая структура CaMoO_4 построена из полиэдров CaO_8 и тетраэдров MoO_4 , при этом многогранники CaO_8 имеют четыре общих ребра с четырьмя другими многогранниками CaO_8 , вытянутыми в направлении оси c . Каждый атом кислорода в полиэдрах CaO_8 связан с одним атомом Мо. Таким образом, каждый атом кислорода координирован с двумя атомами Са и одним атомом Мо. Тетраэдры MoO_4 образуют жесткий каркас, полиэдры CaO_8 более подвижны вдоль оси c [7, 25]. Исходя из разницы ионных радиусов замещаемых и замещающих ионов ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.12 \text{ \AA}$, $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1.17 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mo}^{6+}} = 0.41 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ge}^{4+}} = 0.39 \text{ \AA}$ [26]) и в два раза большего количества атомов висмута по сравнению с атомами германия в решетке $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ при заданном значении x , можно считать, что рост параметра c обусловлен в первую очередь изменением размера полиэдров Са/ВiO₈. Подтверждением правильности механизма замещения ионами Bi^{3+} и Ge^{4+} позиций кальция и молибдена соответственно является близость значений денситометрической и рентгенографической плотности образцов (рис. 3). Отмечено, что с ростом содержания висмута и германия в молибдатах кальция происходит небольшое снижение плотности спекания брикетов, что особенно заметно по значениям денситометрической плотности образцов $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ при $x = 0.35$ и 0.40 (рис. 3). Полученные данные связаны с ростом размера зерен порошков за счет снижения температуры спекания, что приводит к формированию менее плотной керамики.

Высокотемпературные рентгенографические исследования составов $\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$ показали, что изменение параметров a , c элементарной ячейки с ростом температуры имеет почти линейный вид, аналогичный незамещенному составу CaMoO_4 , причем изменение по параметру c более существенное. Сравнение литературных данных [25] и эксперимента приведено на рис. 4. Близкий ход зависимостей незамещенного и замещенных составов под-

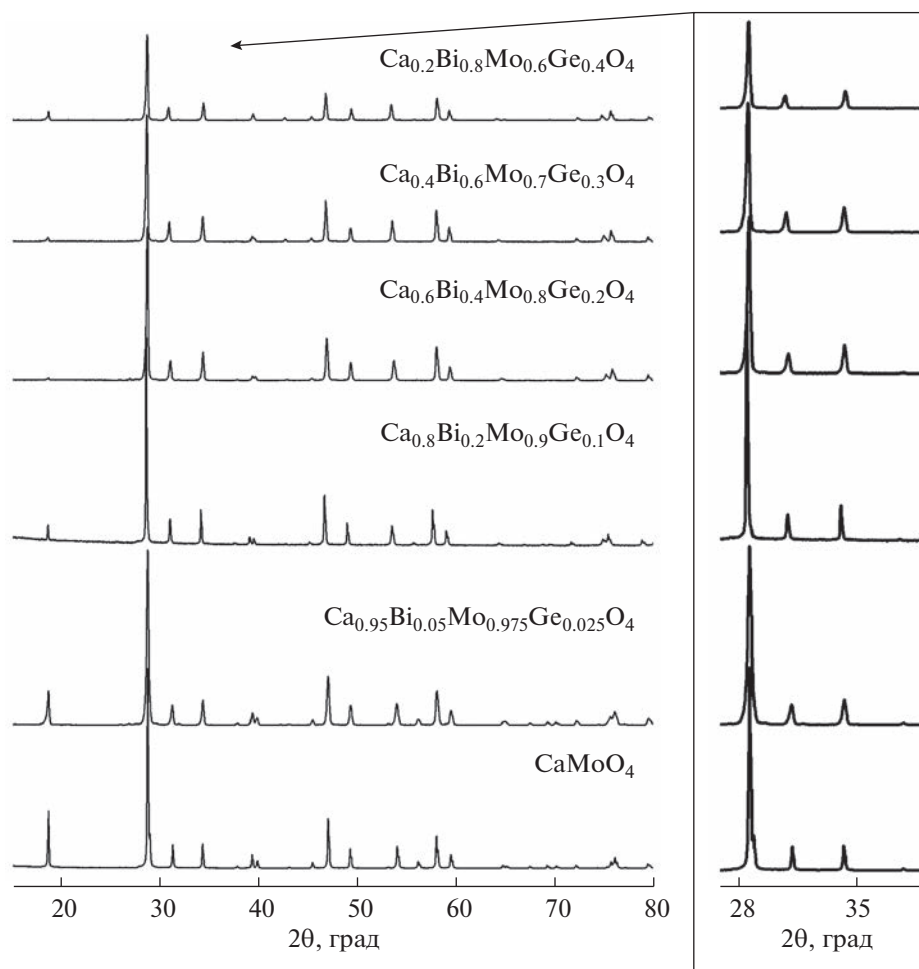


Рис. 1. Дифрактограммы однофазных образцов с общей формулой $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.4$). На врезке представлена увеличенная область углов $28^\circ\text{--}35^\circ$.

тверждает мнение об анизотропии температурного расширения структуры шеелита [25]. Рассчитанные для $\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$ коэффициенты полиномов температурных функций параметров элементарной ячейки приведены в табл. 2. На основе полученных данных были построены тензоры теплового расширения $\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$, значения которых при различных температурах приведены в табл. 3. На рис. 5 представлены типичные фигуры коэффициентов теплового расширения для $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ ($x = 0.2, 0.4$) в интервале

температур $27\text{--}800^\circ\text{C}$. Видно, что расширение по оси c практически вдвое больше, чем по оси a , что, как и для незамещенного CaMoO_4 , свидетельствует о преимущественном тепловом расширении полиэдров Ca/BiO_8 , а не Mo/GeO_4 . Типичные длины связей Ca/Bi—O и Mo/Ge—O приведены в табл. 4. Видно, что длина связи Ca/Bi—O или Ca—O более заметно увеличивается с температурой по сравнению со связью Mo—O , которая варьируется в пределах погрешности $\sim 1.76 \text{ \AA}$ для CaMoO_4 и испытывает тенденцию к снижению от 1.85 до $1.76 \text{ \AA}$ с ростом температуры при частич-

Таблица 1. Коэффициенты полинома $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$ концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки однофазных образцов с общей формулой $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.4$)

Параметр	a_0	a_1	a_2	R^2
a	5.2235	0.02123	−0.08034	0.98052
c	11.44963	0.40204	—	0.99535
V	312.31434	14.91376	−13.10225	0.99764

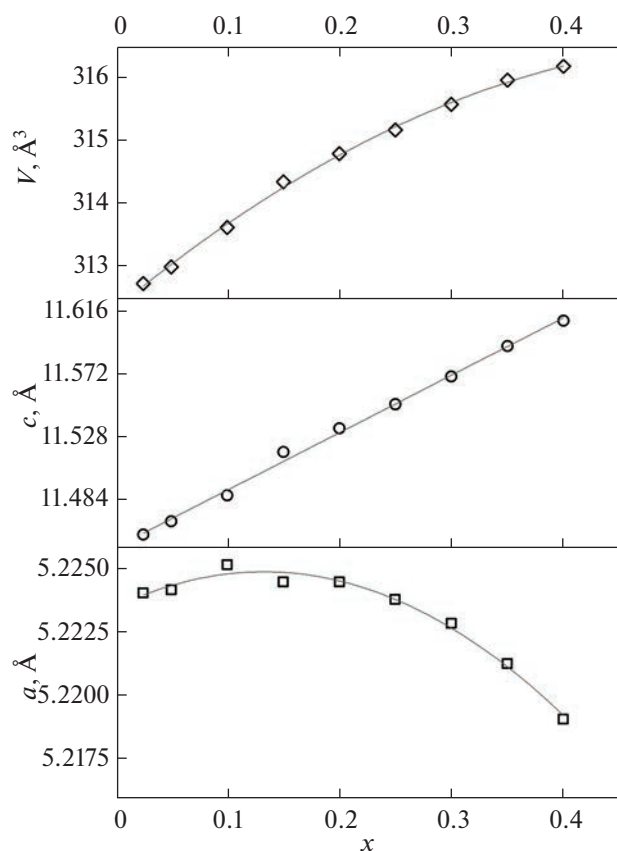


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ (пр. гр. $I4_1/a$) от состава.

ной замене молибдена на германий, что вполне соответствует всем выдвинутым ранее предположениям о структурных особенностях шеелита.

КР-спектры серии при комнатной температуре имеют вид, типичный для шеелитоподобных соединений типа ABO_4 и соответствуют колебательному представлению вида $\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u$ [27]. Спектральные параметры

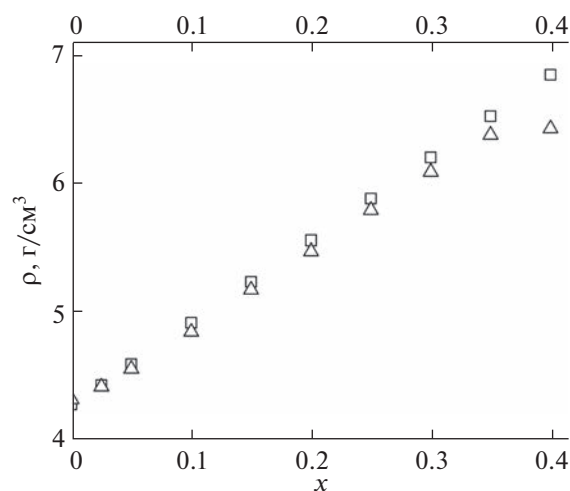


Рис. 3. Рентгенографическая ($\square$) и пикнометрическая ($\triangle$) плотность однофазных образцов в серии $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ (пр. гр. $I4_1/a$).

мод варьируют в зависимости от состава, что подробно рассмотрено в [28], при этом внешним колебаниям связей O—Mo—O и O—Ca—O соответствуют низкочастотные колебания, а внутренним колебаниям полиэдра MoO_4 — средне- и высокочастотные моды: $\sim 320\text{--}330\text{ см}^{-1}$ (ν_2), $\sim 390\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (ν_4), $\sim 790\text{--}795$, $845\text{--}850\text{ см}^{-1}$ (ν_3) и $\sim 875\text{--}880\text{ см}^{-1}$ (ν_1). Замещение висмутом и германием приводит к уширению мод в КР-спектре и появлению дополнительных мод [28], связанных с искажением тетраэдров MO_4 . Высокотемпературные измерения КР-спектров сопряжены с дополнительными уширениями линий, поэтому адекватная расшифровка подобных спектров возможна только для низких концентраций допанта ($x \leq 0.2$). Вариации изменения зависимостей положения колебательных мод от температуры, выраженного в виде параметра Грюнайзена ($\gamma_{\text{Г}}$), приведены на примере $\text{Ca}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mo}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$ в табл. 5. Показано, что ан-

Таблица 2. Коэффициенты полиномов $y = P_0 + P_1T + P_2T^2$ зависимости параметров элементарной ячейки $\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$ от температуры

Параметр	T_1 , К	T_2 , К	n	P_0	$P_1 T \times 10^{-3}$	$P_2 T^2 \times 10^{-6}$	R^2
$\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$							
a	300.0	1073.0	2	5.20847(19)	0.04482(62)	0.00849(45)	0.99997
c	300.0	1073.0	2	11.47174(63)	0.1804(20)	0.0367(15)	0.99996
V	300.0	1073.0	2	311.2198	10.1851	2.2158	0.99989
$\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$							
a	303.0	1073.0	2	5.20501(24)	0.03771(77)	0.00783(57)	0.99995
c	303.0	1073.0	2	11.54782(45)	0.1774(15)	0.0401(11)	0.99996
V	303.0	1073.0	2	312.8662	9.2835	2.2009	0.99987

Примечание. n — степень полинома.

гармонизм собственных колебаний тетраэдров MoO_4 незначительно увеличивается для деформационных колебаний ν_2 и ν_4 или остается неизменным в пределах стандартного отклонения для валентных колебаний ν_1 и ν_3 по мере увеличения концентрации допантов. При этом значения γ_{IP} внутренних колебаний на порядок меньше, чем внешних колебаний. Для последних при повышении концентрации допанта значение γ_{IP} возрастает от 7.7 (205 см^{-1}) до 10.4 (203 см^{-1}). Указанное значимое возрастание γ_{IP} для внутренних мод согласуется с вышеописанным преимущественным тепловым расширением полиэдров Ca/BiO_8 по сравнению с Mo/GeO_4 . Наблюдаемая дифференциация γ_{IP} для деформационных колебаний ν_2 и ν_4 свидетельствует о возрастании анизотропийных эффектов с ростом концентрации допантов.

На термогравиметрической кривой для $\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$ при нагревании до 740°C наблюдается незначительное (в пределах погрешности) изменение массы образцов ~0.15% (рис. 6). Ему соответствует эндотермический эффект, смещаемый в область больших температур от 362.7°C для $x = 0.2$ до 378.4°C для $x = 0.4$, что может быть связано с удалением адсорбированной воды из образцов. В то время как термические эффекты при ~537°C для $\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$ и при ~504°C для $\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$, по-видимому, также связаны с выделением кислорода и сопровождаются смещением атомов кислорода, что подтверждается результатами полнопрофильного анализа методом Ритвельда [29] данных высокотемпературной рентгенографии. Полученные температурные зависимости координаты кислорода z и угла OMoO для образца $\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$, у которого наблюдается наибольший термический эффект, приведены на рис. 7. Из рисунка видно, что за пределами интервала 400–600°C координата z

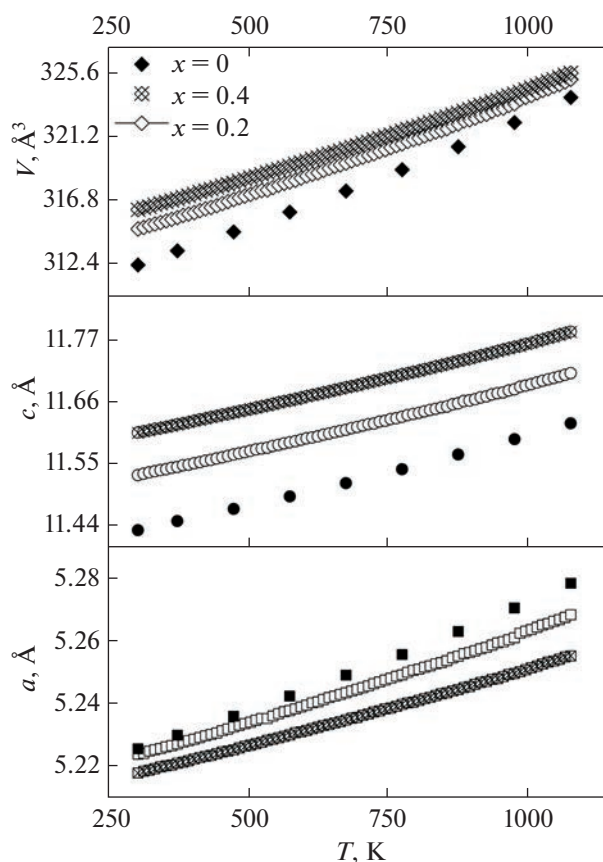


Рис. 4. Зависимость параметров a с элементарной ячейки шеелита от температуры: темные символы — CaMoO_4 [19]; светлые символы — $\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$ (настоящая работа); заштрихованные символы — $\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$ (настоящая работа).

слабо зависит от температуры и в пределах ошибки может считаться постоянной, тогда как внутри этого интервала наблюдаются обратимые изме-

Таблица 3. Значения коэффициентов тензора теплового расширения $\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$

T, K	$\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$			$\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$		
	$\alpha_{11} \times 10^6$	$\alpha_{33} \times 10^6$	$\alpha_V \times 10^6$	$\alpha_{11} \times 10^6$	$\alpha_{33} \times 10^6$	$\alpha_V \times 10^6$
303	9.566(66)	17.575(98)	36.71(22)	8.128(84)	17.364(71)	33.62(23)
403	9.882(50)	18.180(74)	37.94(17)	8.422(63)	18.024(53)	34.87(17)
503	10.196(34)	18.781(50)	39.17(11)	8.714(43)	18.680(36)	36.11(12)
603	10.509(21)	19.379(31)	40.398(70)	9.005(27)	19.332(22)	37.343(73)
703	10.822(18)	19.974(26)	41.618(60)	9.296(22)	19.981(19)	38.573(61)
803	11.133(28)	20.565(41)	42.832(93)	9.586(35)	20.625(29)	39.798(94)
903	11.444(43)	21.152(63)	44.04(14)	9.875(53)	21.266(45)	41.02(14)
1003	11.753(59)	21.736(86)	45.24(19)	10.164(74)	21.902(62)	42.23(20)
1073	11.969(70)	22.14(10)	46.08(23)	10.374(89)	22.364(74)	43.11(24)

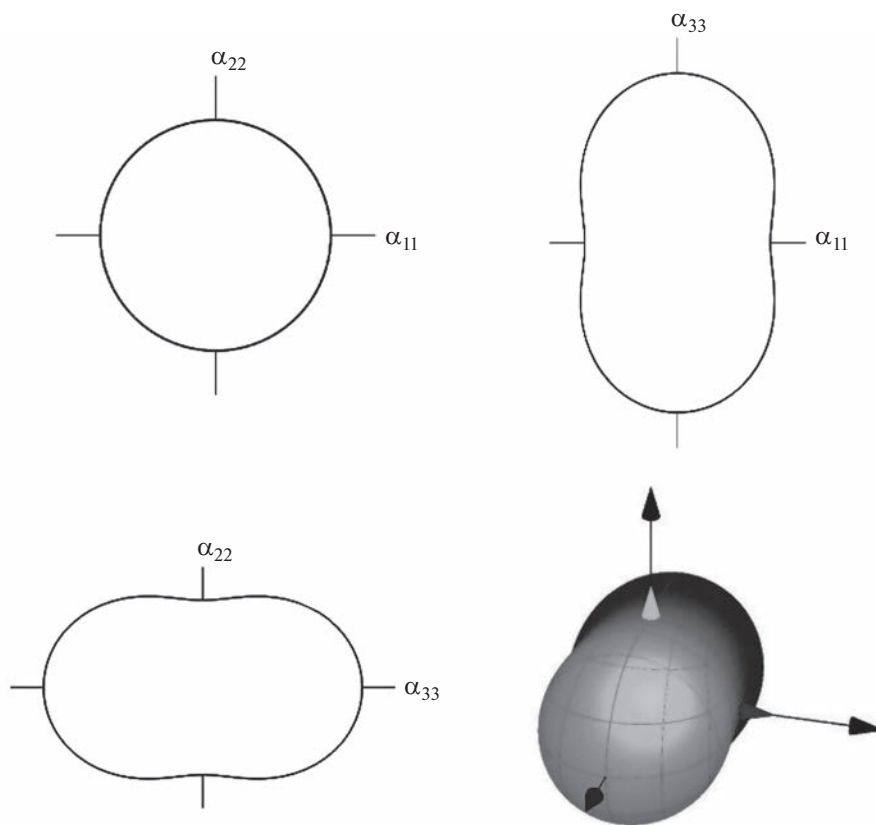


Рис. 5. Фигуры коэффициентов теплового расширения $\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$ в интервале температур 27–800°C.

нения z , приводящие к дополнительному (сверх термического расширения) удлинению связи Mo–O и изменению угла OMoO.

Значения линейного коэффициента термического расширения образцов серии $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ рассчитаны из данных высокотемпературной дилатометрии (рис. 8). С ростом содержания висмута и германия в образцах коэффициент термиче-

ского расширения уменьшается с $13.5 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$ до $12 \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$ в интервале 30–800°C для $\text{Ca}_{0.90}\text{Bi}_{0.10}\text{Mo}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{0.60}\text{Bi}_{0.40}\text{Mo}_{0.80}\text{Ge}_{0.20}\text{O}_4$ соответственно и отвечает величинам, определенным из высокотемпературных рентгеновских данных.

По результатам импедансных измерений получены годографы импеданса $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$

Таблица 4. Типичные длины связей Ca/Bi–O и Mo/Ge–O

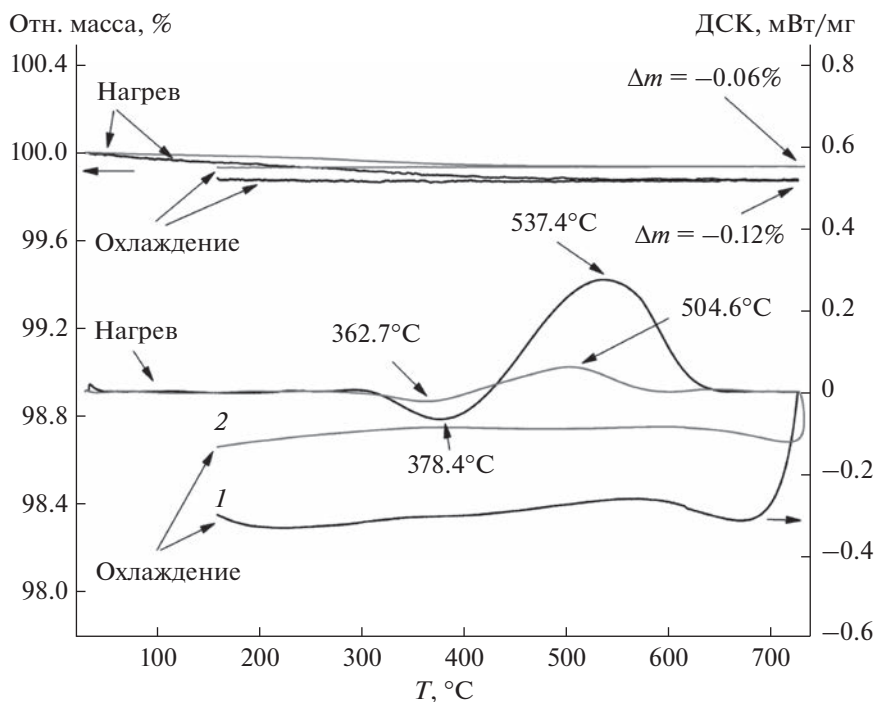
T , К	Ca/Bi–O1, Å	Mo/Ge–O, Å	Ca–O, Å [25]	Mo–O, Å [25]
373	2.4065(67)	1.8534(69)	2.476(8)	1.762(8)
473	2.4186(69)	1.8360(71)	2.444(8)	1.765(8)
573	2.4248(74)	1.8369(76)	2.469(8)	1.759(8)
673	2.4397(79)	1.8262(81)	2.474(8)	1.763(8)
773	2.4526(85)	1.7971(87)	2.474(8)	1.767(8)
873	2.4583(90)	1.7938(93)	2.482(8)	1.758(9)
973	2.4738(95)	1.7867(98)	2.495(9)	1.757(9)
1073	2.489(10)	1.762(10)	2.501(8)	1.760(9)

Таблица 5. Сравнение положения колебательных мод $\text{Ca}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mo}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$ и параметров Грюнайзена ($\gamma_{\text{Г}}$)

Колебания решетки	Положение моды, см^{-1}	$\gamma_{\text{Г}}$	Положение моды, см^{-1}	$\gamma_{\text{Г}}$
	$\text{Ca}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mo}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_4$		$\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$	
(O–Mo–O и O–Ca–O)	205.0(1) – A_g	7.7(1)	203.5(5) – A_g	10.4(1)
$\nu_2(\text{MoO}_4)$	322.5(2) – A_g	1.5(1)	325.5(1) – A_g	2.5(1)
$\nu_4(\text{MoO}_4)$	390.1(2) – B_g	0.86(1)	386.8(7) – B_g	0.36(1)
$\nu_3(\text{MoO}_4)$	793.9(1) – E_g	0.92(1)	793.3(2) – E_g	0.92(1)
$\nu_1(\text{MoO}_4)$	878.4(2) – B_g	0.72(1)	878.4(2) – B_g	0.72(1)

(рис. 9), которые для всех изученных составов имеют вид полуокружности, исходящей из начала координат, что характерно и для других шеелитов [5, 7, 8, 30], и могут быть описаны эквивалентной схемой (рис. 9), состоящей из параллельно соединенного сопротивления R_1 и элемента постоянной фазы (CPE1), моделирующего процессы различной природы. Значение CPE $\sim 10^{-11}$ Ф отвечает общему сопротивлению электролита [31], исходя из которого была рассчитана общая электропроводность образцов без разделения на объемную и зернограничную составляющие.

На температурных зависимостях общей электропроводности замещенных молибдатов кальция (рис. 10) можно выделить два линейных участка с температурой перехода между ними в области $\sim 650^\circ\text{C}$. Подобные переходы были отмечены для целого ряда шеелитоподобных структур, в том числе CaMoO_4 [8–11], причем температурный коэффициент электропроводности (энергия активации электропроводности) выше в высокотемпературной области, что свидетельствует о смене типа носителей (дефектов) с ростом температуры с примесных на собственные [9].

**Рис. 6.** ТГ- и ДТА-зависимости для $\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$ (1) и $\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$ (2) в интервале температур 25–740°C.

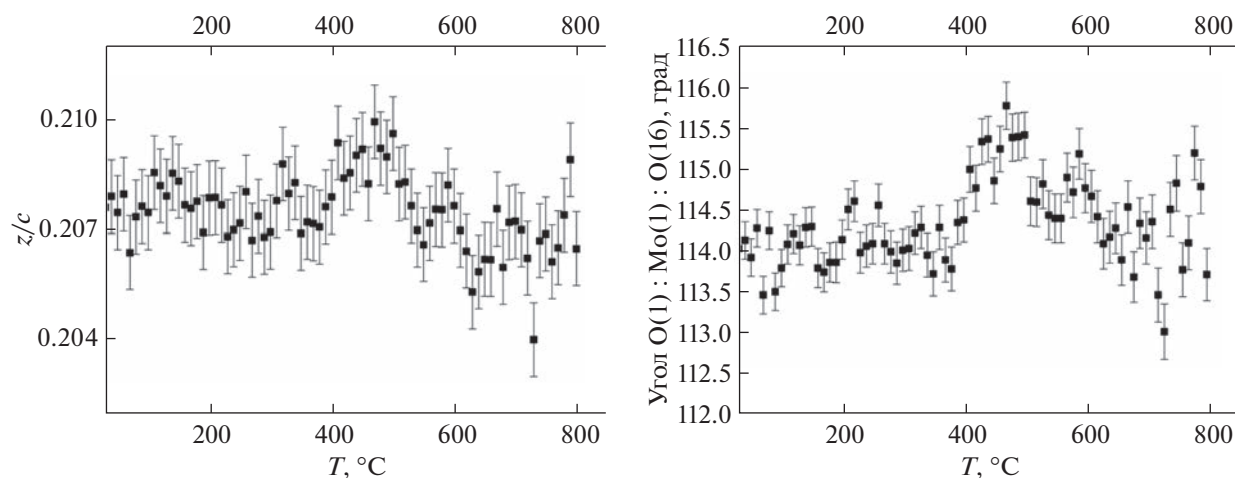


Рис. 7. Температурные зависимости координаты кислорода z и угла OMoO для состава $\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$.

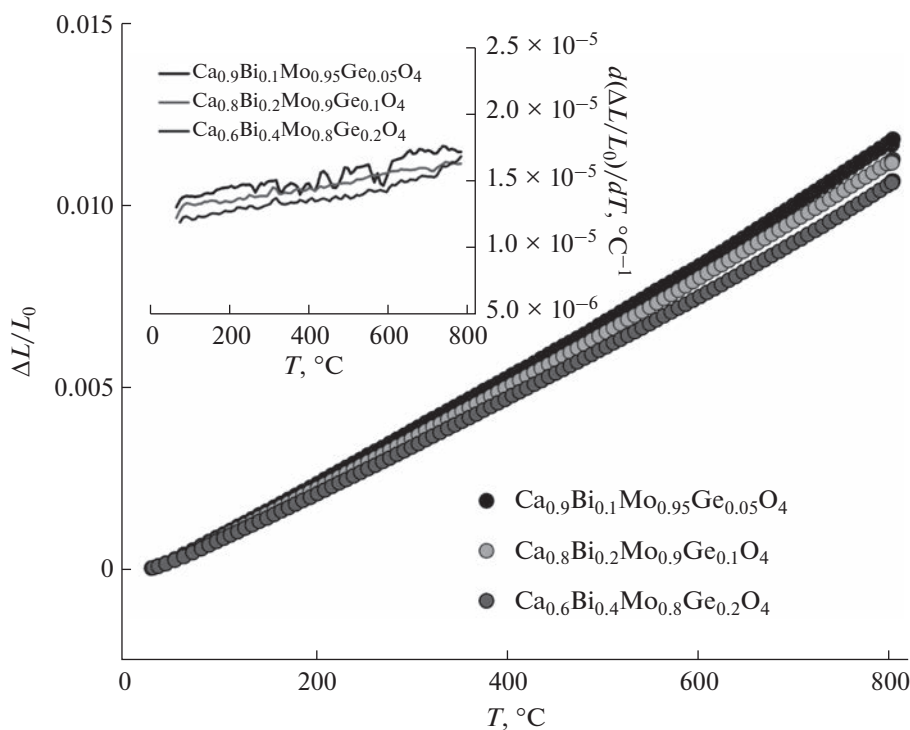


Рис. 8. Зависимость линейных размеров брикетов и коэффициента термического расширения замещенных молибдатов кальция от температуры.

Для $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ с ростом x энергия активации электропроводности возрастает от 1.45 до 1.65 эВ на участке выше 650°C и от 0.68 до 0.99 эВ на участке ниже 650°C , что может быть связано с увеличением размера элементарной ячейки. С ростом концентрации допантов растет также и величина общей электропроводности. Очевидно, что небольшое снижение плотности

спекания брикетов не препятствует росту электропроводности, так как в данном случае на ее значения существенное влияние оказывает возрастание анизотропийных эффектов в кристаллической структуре молибдата кальция. При помощи расчетов электронной структуры и экспериментальных данных по электропроводности из литературы [5, 12, 32, 33] показано, что основны-

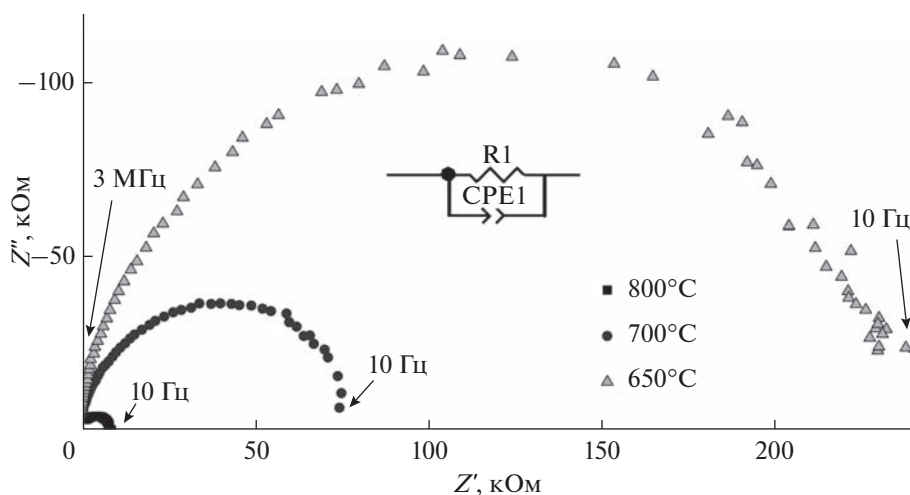


Рис. 9. Годографы импеданса образца $\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{Mo}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{O}_4$ при 650, 700 и 850°C.

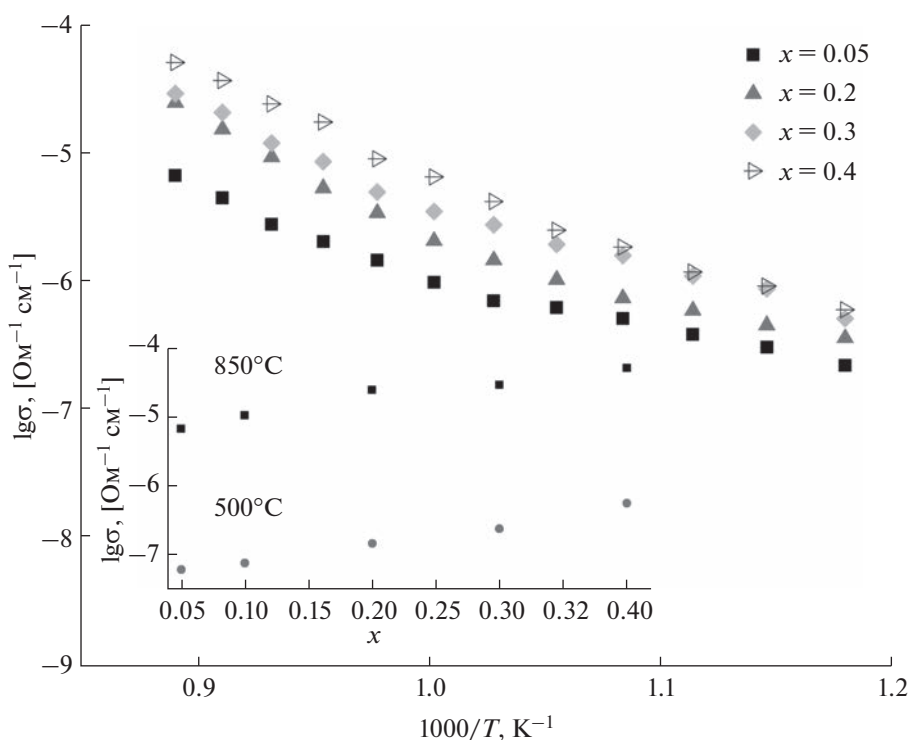


Рис. 10. Зависимость электропроводности от температуры для системы $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ ($x = 0.05\text{--}0.4$). На врезке представлена зависимость электропроводности от состава при 500 и 850°C.

ми носителями заряда в шеелитах являются ионы кислорода, причем за счет образования парных дефектов вакансии кислорода — междоузельный кислород по Френкелю. Число переноса ионов кислорода при температурах ниже 800°C близко к единице [5, 13, 14]. С учетом этого можно определить эффективный коэффициент диффузии кислорода (D), приняв вклад электронной составляющей проводимости близким к нулю, используя соотно-

шение Нернста—Эйнштейна $D = K_B T \sigma / C z^2 e^2$, где C — концентрация ионов кислорода, выраженная в молях на единицу объема (см^3). На рис. 11 приведены зависимости $-\lg D$ от состава при двух разных температурах, свидетельствующие об увеличении коэффициента диффузии кислорода с ростом x . Рост электропроводности и величины D коррелирует с ростом объема элементарной ячейки при введении допантов в CaMoO_4 .

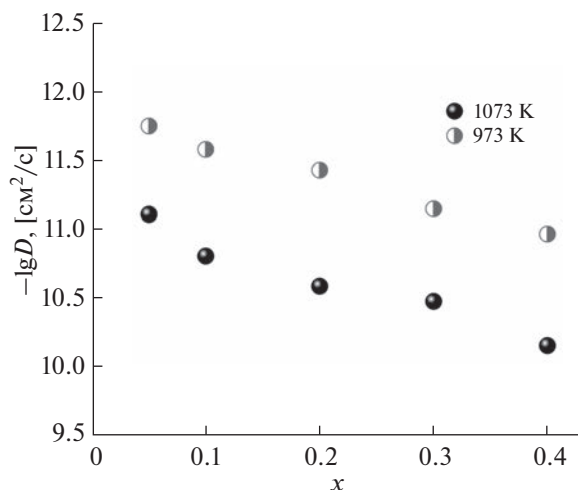


Рис. 11. Зависимость эффективного коэффициента диффузии кислорода от состава твердого раствора $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют о возможности образования твердого раствора $\text{Ca}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}\text{Mo}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ со структурой шелита (пр. гр. $I4_1/a$) с областью гомогенности при $x = 0.0-0.4$. С помощью высокотемпературной рентгенографии и КР-спектроскопии показано преимущественно тепловое расширение полиэдров Ca/BiO_8 , а не Mo/GeO_4 . Рассчитаны длины связей $\text{Ca}/\text{Bi}-\text{O}$ и $\text{Mo}/\text{Ge}-\text{O}$. Коэффициент термического расширения брикетированных образцов находится в диапазоне $(12-13.5) \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$. Данные, полученные методом импедансной спектроскопии, указывают на увеличение электропроводности молибдата кальция при введении в структуру ионов висмута и германия. Однако сопротивление изучаемых образцов остается достаточно высоким и логичнее рассматривать их с точки зрения исследования диэлектриков с малыми токами утечки.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИГГ УрО РАН (тема № АААА-А19-119071090011-6). Дооснащение и развитие ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН осуществляются в рамках гранта Министерства ВО и Науки РФ (соглашение № 075-15-2021-680).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kato H., Matsudo N., Kudo A. // Chem. Lett. 2004. V. 33. № 9. P. 1216. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.1216>
2. Ramarao S.D., Roopas Kiran S., Murthy V.R.K. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 56. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.04.064>
3. Choi G.-K., Kim J., Yoon S.H. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 1. P. 3063. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.037>
4. Mikhailik V.B., Kraus H., Miller G. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 8. P. 083523. <https://doi.org/10.1063/1.1872198>
5. Maji B.K., Jena H., Asuvathraman R. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 640. P. 475. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.054>
6. Petrov A., Kofstad P. // J. Solid State Chem. 1979. V. 30. P. 83. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90133-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90133-6)
7. Im H.-N., Choi M.-B., Jeon S.-Y. et al. // Ceram. Int. 2011. V. 37. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.004>
8. Cheng J., Liu Ch., Cao W. et al. // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. P. 185. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.11.019>
9. Arora S.K., Godbole R.S., Lakshminarayana D. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 1359. <https://doi.org/10.1007/BF01111955>
10. Cheng J., Bao W., Han Ch. et al. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 1849. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.017>
11. Cheng J., He J. // Mater. Lett. 2017. V. 209. P. 525. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.094>
12. Esaka T. // Solid State Ionics. 2000. V. 136-137. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00377-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00377-5)
13. Bollmann W. // Cryst. Res. Technol. 1978. V. 18. № 8. P. 100. <https://doi.org/10.1002/crat.19780130816>
14. Rigdon M.A., Grace R.E. // J. Am. Ceram. Soc. 1973. V. 56. № 9. P. 475. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1973.tb12527.x>
15. Guo H.-H., Zhou D., Pang L.-X. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 2365. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.010>
16. 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>
17. Мацкевич Н.И., Семерикова А.Н., Гельфонд Н.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 5. С. 669. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20050165>
18. Дергачева П.Е., Кульбакин И.В., Ашмарин А.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1126. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080043>

19. Каймиева О.С., Сабирова И.Э., Буянова Е.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 9. С. 1211. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22090057>
20. Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Михайловская З.А. и др. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 4. С. 407.
21. Laugier J., Vochu B. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments/ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux Genie Phys, 2003.
22. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 505.
23. Peercy P.S., Samara G.A. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. № 5. P. 2033. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.8.2033>
24. Климова А.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С. и др. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 8. С. 457. <https://doi.org/10.31857/S0424857021080053>
25. Achary S.N., Patwe S.J., Mathews M.D. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 774. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.11.009>
26. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 1976. V. 32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
27. Zverev P.G. // Phys. Stat Solid C. 2004. V. 1. № 11. P. 3101. <https://doi.org/10.1002/PSSC.200405413>
28. Mikhaylovskaya Z.A., Buyanova E.S., Petrova S.A. et al. // Chim. Techno Acta. 2022. V. 9. № 4. P. 20229410. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.4.10>
29. Rietveld H.M. // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
30. Mikhaylovskaya Z.A., Abrahams I., Petrova S.A. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 291. P. 121627. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121627>
31. 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>
32. Abraham Y.B., Holzwarth N.A.W., Williams R.T. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 24. P. 245109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.245109>
33. Zhao H., Zhang F., Guo X. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. P. 1639. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.08.013>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.32.654.42

СИНТЕЗ И СТАБИЛИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТНОЙ МОДИФИКАЦИИ $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

© 2023 г. Н. Н. Бушуев^{a, *}, А. А. Сысоев^a, Ю. А. Великодный^b

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

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

*e-mail: nbushuev@muctr.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Разработана методика синтеза метастабильной тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, структурной известной модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P3_121$). Предложено использовать в качестве прекурсора при кристаллизации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ замороженные растворы NaCl в воде. Предложен способ стабилизации структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ путем изовалентного замещения ионов стронция на ионы кальция или гетеровалентного замещения ионов стронция на ионы калия и лантана. Получен образец стабилизированной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ на примере соединения $\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.5}(\text{SO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Определены и уточнены параметры элементарной ячейки. Предложена модель структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при статистическом размещении атомов калия, лантана и стронция по позициям атомов Ca в известной структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: сульфаты стронция, твердые растворы, структура

DOI: 10.31857/S0044457X22601675, **EDN:** JEAQAX

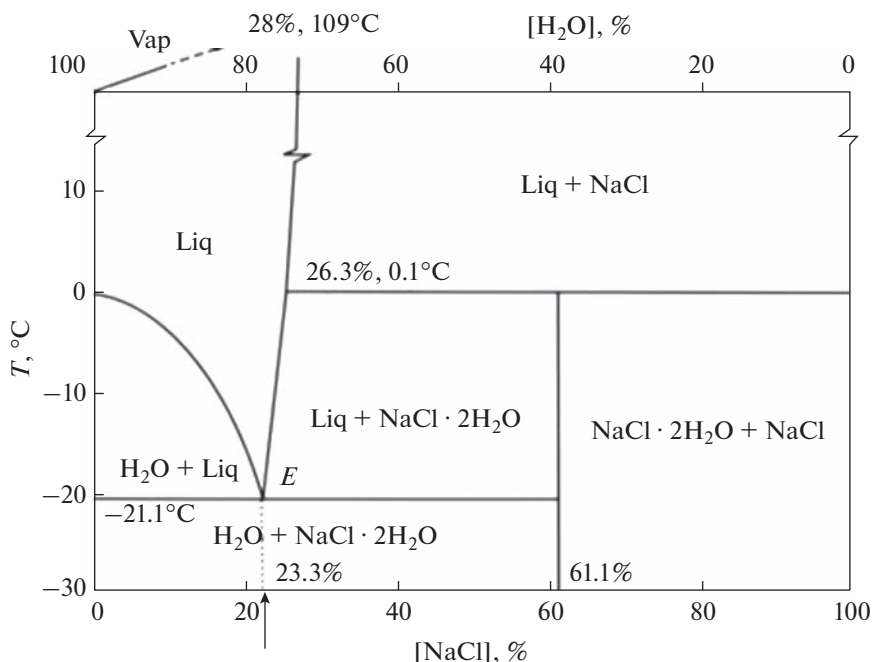
ВВЕДЕНИЕ

Полугидрат сульфата стронция $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, впервые полученный в работе [1], кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $P3_121$) и, по-видимому, изоструктурен соединению $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, используемому в качестве вяжущего строительного материала. В литературе имеются сведения о получении твердых растворов на основе изовалентного замещения ионов стронция на ионы кальция по схеме: $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ [2], а также на основе гетеровалентного замещения ионов стронция по схеме: $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$ [3]. Синтез $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и исследование его структуры затруднены вследствие короткого времени существования этого соединения (2 ч). Методом электронной микроскопии исследован процесс кристаллизации сульфата стронция из водных растворов $\text{SrSO}_4\text{--NaCl--H}_2\text{O}$ [4]. Установлено образование $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и SrSO_4 . В качестве стабилизатора кристаллизующихся фаз использовали растворы силикагеля. В работе отсутствуют выводы о механизме и влиянии растворов хлористого натрия на кристаллизацию сульфата стронция. Получаемый осадок в первый момент представляет высокодисперсную рентгеноаморфную фазу. В течение 2 ч наблюдается превращение тригональной модификации полугидрата сульфата

стронция в безводную ромбическую модификацию сульфата стронция. В литературе практически отсутствуют сведения об особенностях синтеза $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, поиске исходных прекурсоров, позволяющих в течение длительного времени хранить исходную реакционную смесь, из которой можно быстро и надежно получать кристаллы $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Исследование и методы стабилизации кристаллической структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ представляют научный и практический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

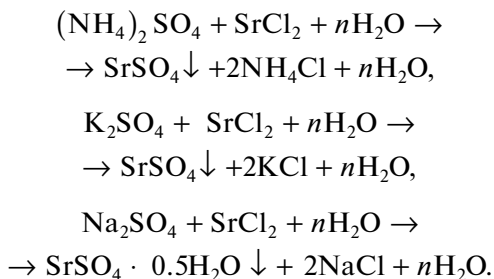
Изучены процессы кристаллизации сульфата стронция из водных 1 М растворов хлорида стронция и соответствующих 1 М растворов сульфатов аммония, натрия и калия. В качестве исходных реактивов для приготовления 1 М растворов использовали $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 и K_2SO_4 (все соединения марки “х. ч.”). Осаждение сульфата стронция проводили при комнатной температуре с перемешиванием эквивалентных количеств растворов хлорида стронция и соответствующих количеств сульфатов аммония, натрия и калия в течение 10 мин. Полученные осадки отфильтровывали, промывали спиртом для удаления влаги и подвергали рентгенофазовому анализу на дифрактометре Arl Equinox 100. Регистрацию

Рис. 1. Фазовая диаграмма H_2O – NaCl .

дифракционной картины осуществляли в течение 5 мин одновременно во всем диапазоне углов 2θ от 5° до 90° .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов установлено, что кристаллизация безводной ромбической модификации SrSO_4 наблюдается из растворов хлоридов стронция, сульфатов аммония или калия, в то время как из растворов хлорида стронция и сульфата натрия кристаллизуется тригональная модификация $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$:



Полученный осадок $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ теряет при комнатной температуре в течение 2 ч кристаллогидратную воду и полностью переходит в ромбическую модификацию SrSO_4 . Сделан вывод о положительном влиянии растворов хлорида натрия на кристаллизацию $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В отличие от хлоридов калия и аммония, хлорид натрия встречается в природе в виде кристаллогидрата $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5]. Описание некоторых физико-химиче-

ских свойств $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его влияния на процессы кристаллизации воды в виде льда можно часто встретить в литературе [6–11]. Определенный интерес представляет фазовая диаграмма H_2O – NaCl , построенная авторами работы [12].

На рис. 1 приведена диаграмма H_2O – NaCl , на которой видно, что указанный кристаллогидрат $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержит 61.1% NaCl и разлагается при температуре 0.1°C с образованием NaCl и жидкой фазы. Эвтектика между $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и H_2O плавится при температуре -21.1°C и содержит 23.3% NaCl , что соответствует составу, содержащему 38.1% H_2O в виде льда и 61.9% кристаллической фазы $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эвтектика в системе H_2O – NaCl содержит 76.7% твердой фазы H_2O , значительная доля которой присутствует в виде кристаллогидратной формы $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На основании этого можно сделать вывод, что NaCl способен удерживать значительное количество воды в виде кристаллогидратной формы при отрицательных температурах, т.е. ниже точки заморзания воды (0°C).

Полученный после осаждения сульфата стронция раствор, содержащий ~6% NaCl , помещали в морозильную камеру до полного заморзания при температуре -20°C и выдерживали в течение 4 ч для полной кристаллизации.

Закристаллизованную в небольшой кювете массу (1–2 мг) извлекали из холодильника и быстро переносили на дифрактометр Arl Equinox 100. В течение первых 15 с при комнатной темпе-

Таблица 1. Рентгенографические характеристики $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [I]		$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [II]		$\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [III]		<i>hkl</i>
<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> , %	
6.2173	35	6.2336	37	6.2510	30	100
4.5310	5	4.5477	5	4.5180	4	101
3.5929	64	3.6004	62	3.5980	58	110
3.1106	100	3.3108 SrSO_4	2	3.1160	100	200
		3.1168	100			
		2.9850 SrSO_4	2			
2.9164	36	2.9221	25	2.9160	36	102
2.4358	6	2.4375	7	2.4290	5	102
2.3546	11	2.3592	14	2.3510	8	210
		2.2685 SrSO_4	3			
2.2175	31	2.2217	36	2.2140	28	211
1.9795	11	1.9838	17	1.9770	9	301
1.9170	36	1.9206	38	1.9150	28	212
1.7987	9	1.8017	12	1.7980	10	220
1.7578	14	1.7615	16	1.7560	10	302
1.7269	17	1.7305	24	1.7260	16	310
<i>a</i> = 7.194(7) Å		<i>a</i> = 7.199(4) Å		<i>a</i> = 7.178 Å		
<i>c</i> = 6.615(6) Å		<i>c</i> = 6.618(5) Å		<i>c</i> = 6.589 Å		
<i>V</i> = 296.5(5) Å ³		<i>V</i> = 297.0(4) Å ³		<i>V</i> = 295.0 Å ³		

ратуре удалось получить рентгенограмму, свидетельствующую о наличии кристаллической дифракционной решетки исследуемого твердого закристаллизованного образца.

Предварительный анализ дифракционных линий рентгенограммы не обнаруживает возможных фаз $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, SrSO_4 , NaCl или $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что свидетельствует о достаточно сложной структуре полученного комплексного соединения. Более детальный рентгенографический анализ провести не удалось вследствие ограниченного времени съемки. В течение 30 с образец плавится и превращается в рентгеноаморфную фазу. Необходимо отметить, что более детальное исследование следует проводить на низкотемпературном дифрактометре при температуре -20°C .

Важным этапом исследования был поиск и отработка методики выделения и отделения $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ от закристаллизованной массы. Замерзшую массу образца нагревали до полного плавления кристаллогидрата $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 0°C . Жидкую фазу быстро удаляли фильтрованием, а оставшуюся кристаллическую часть подвергали рентгенофазовому анализу на рентгеновском дифрактометре Arl Equinox 100. В результате съемки образца в течение 5 мин удалось получить рентгенограмму тригональной модификации $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, аналогичную рентгенограм-

ме японских исследователей [1], с параметрами тригональной ячейки $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ $a = 7.178$, $c = 6.589$ Å.

В табл. 1 представлены рентгенографические характеристики образца $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [I], полученного сразу после отделения от жидкой фазы; образца $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [II], стоявшего на воздухе в течение 15 мин, и образца $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [III], полученного в работе [1]. Видно, что образец $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [II] содержит следы безводной ромбической модификации SrSO_4 . В течение 120 мин $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ полностью разрушается с потерей кристаллогидратной воды и переходит в безводную модификацию SrSO_4 . Фазовое превращение практически не сопровождается изменением профилей и интенсивностей дифракционных линий $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Параметры элементарных ячеек, представленные в табл. 1, после их уточнения методом МНК сохраняют свои значения в пределах ошибки определения $2\theta = 0.015^\circ\text{--}0.020^\circ$.

В связи с ограниченным временем существования $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и необходимостью поиска методов стабилизации его структуры, а также применения более высокоточного оборудования дальнейшие исследования проводили с помощью камеры-монокроматора G-670 фирмы Huber ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, шаг измерения $2\theta 0.005^\circ$) и программного комплекса WinXPOW (version 2.20 2006 г.)

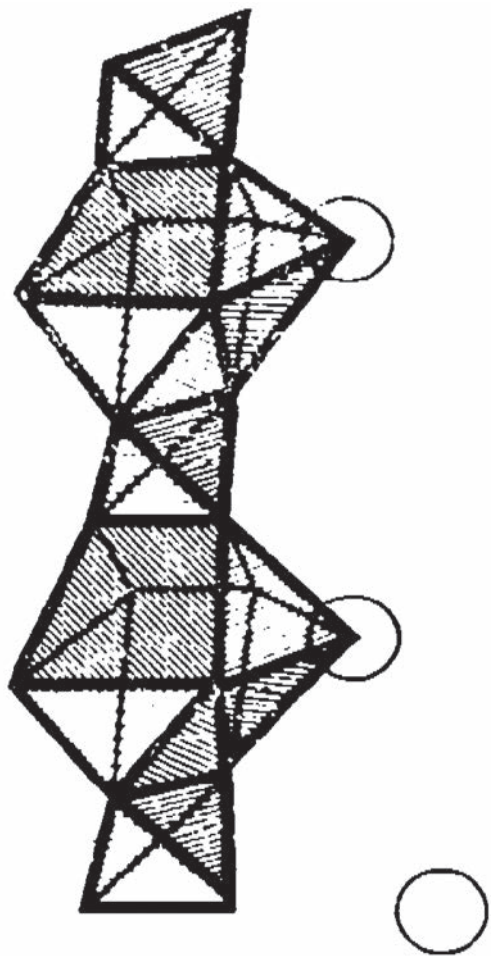


Рис. 2. Цепочка полиэдров SO_4 и CaO_9 в структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

фирмы STOE. Погрешность в определении параметров элементарных ячеек составляла не более $0.002 \text{ \AA}$.

В качестве исследуемого образца был выбран образец твердого раствора состава $\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.5}(\text{SO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в структурном типе $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Он был получен нами ранее при исследовании системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [3]. В справочной литературе (ICSD) отсутствуют сведения о структуре $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ вследствие ее нестабильности. Учитывая возможную изоструктурность соединений $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, в качестве исходной модели для построения структуры $\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.5}(\text{SO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ выбрана структура тригональной модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, параметры которой содержатся в ICSD.

Параметры элементарной ячейки тригональной модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ее структура определены в работе [13]: пр. гр. $P3_121$. Структура $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ построена из бесконечных цепочек

тетраэдров SO_4 и девятивершинников CaO_9 , вытянутых в направлении параметра c элементарной ячейки (рис. 2). Один кислородный атом молекулы H_2O входит в девятивершинник CaO_9 и обозначен большим кружком. Остальные 8 атомов кислорода одновременно включены в соответствующие тетраэдры SO_4 и девятивершинники CaO_9 . Цепочки полиэдров SO_4 и CaO_9 координируются вокруг псевдогексагональной оси b_1 , образуя гексагональные колодцы, в центре которых расположены кислородные атомы молекул воды. На рис. 2 показано расположение девятивершинников CaO_9 и тетраэдров SO_4 в структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 3 приведены кислородные атомы H_2O , расположенные внутри псевдогексагонального колодца, отмеченные как O_3 . Кислородные атомы (малые кружки) O_1 и O_2 принадлежат тетраэдрам SO_4 . Тетраэдры SO_4 , в центре которых находится атом серы (средние по величине кружки), и полиэдр CaO_9 , в центре которого находится атом кальция (большие кружки), чередуются по оси c .

Внутри псевдогексагонального колодца, образованного полиэдрами CaO_9 , теоретически может находиться одна молекула воды, располагаясь по трем возможным позициям вокруг винтовой оси 3_1 , что соответствует химической формуле моногидрата $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, не существующего в природе. В нем межатомное расстояние между кислородными атомами воды составляло бы $2 \text{ \AA}$ по сравнению с теоретически возможным межатомным расстоянием $\text{O}-\text{O}$ $2.8 \text{ \AA}$ (радиус аниона O^{2-} $1.4 \text{ \AA}$). Невозможность соблюдения расстояния $2 \text{ \AA}$ между атомами кислорода молекул воды приводит к 1/2 заселенности теоретически возможных позиций кислородных атомов воды с образованием полугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. При 50%-ной статистической заселенности позиций молекулами воды реализуется тригональная структура $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Избыточное содержание кристаллогидратной воды может приводить к удвоению параметра c и моноклинному искажению структуры полугидрата с предельным содержанием $0.67\text{H}_2\text{O}$, что соответствует метастабильной моноклинной модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$. На практике обычно используется тригональная модификация $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ без удвоения параметра c . Частичная заселенность позиций кислородными атомами воды в полиэдре CaO_9 является причиной неустойчивости структуры $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. При нагревании выше 180°C кристаллогидратная вода удаляется с образованием более устойчивой ромбической модификации CaSO_4 . Структура ромбической безводной модификации CaSO_4 построена только из октаэдров CaO_8 и тетраэдров SO_4 , в которой отсутствуют полиэдры CaO_9 . Наличие влаги приво-

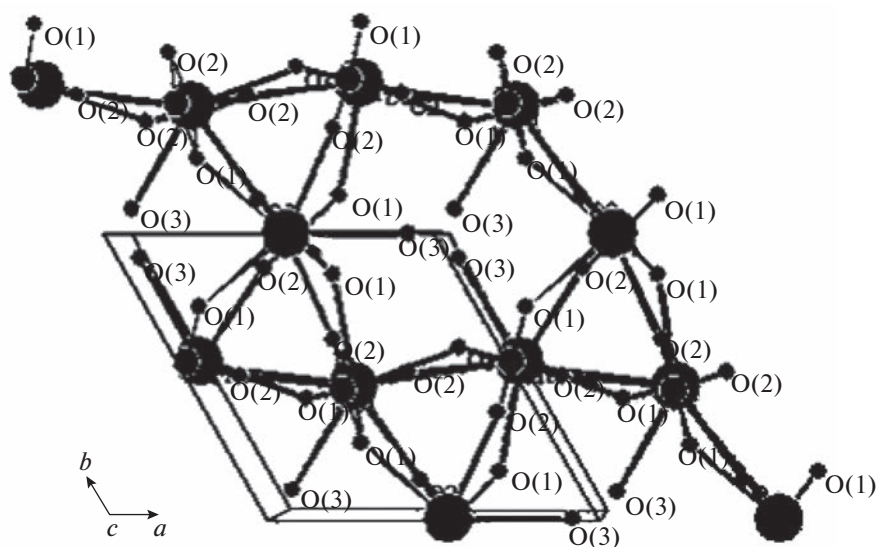


Рис. 3. Расположение атомов кислорода O_3 воды в структуре $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$: малые кружки — атомы кислорода, средние кружки — атомы серы, большие кружки — атомы кальция.

дит к быстрой гидратации $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и образованию более устойчивой моноклинной структуры гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, что лежит в основе использования вяжущих строительных материалов.

Структура $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ аналогична структуре полугидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Связь между атомом кислорода воды и Sr^{2+} в девятивершиннике слабее аналогичной связи в девятивершиннике CaO_9 вследствие большего ионного радиуса Sr^{2+} (1.20 Å) по сравнению с Ca^{2+} (1.04 Å) [14]. Молекулы воды в псевдогексагональном колодце, образованном полиэдрами SrO_9 , имеют меньшую степень свободы внутри колодца. Вследствие этого устойчивость полиэдров SrO_9 в структуре $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ значительно ниже устойчивости полиэдров CaO_9 , что приводит к разрушению структуры $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ с образованием безводной ромбической модификации $SrSO_4$ как на воздухе, так и в водной среде в течение 2 ч. В отличие от фазового превращения в процессе гидратации $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$, такой фазовый переход для $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O \rightarrow SrSO_4 \cdot 2H_2O$ неизвестен ввиду отсутствия сведений о существовании $SrSO_4 \cdot 2H_2O$. Фазовые переходы в процессе гидратации и дегидратации $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ исследованы в работах [15, 16].

В табл. 2 приведены рентгенографические характеристики $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ и результаты индифференцирования рентгенограммы с достаточно высоким фактором $R_{30} = 57.2$. Уточненные параметры элементарной тригональной

ячейки (пр. гр. $P3_121$) составляют: $a = 7.2083(18)$, $c = 6.6412(14)$ Å, $V = 298.85(14)$ Å³.

На рис. 4 показано сравнение профилей дифракционных линий исследуемого образца состава $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ и рассчитанных теоретически по модели структуры $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (ICSD-73262, пр. гр. $P3_121$) с учетом статистического замещения атомов Ca атомами $0.25K + 0.25La + 0.5Sr$, $R_p = 10.99\%$.

В табл. 3 приведены координаты атомов в структуре $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ с учетом статистического размещения атомов K, La и Sr по позициям атомов Ca в структуре $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ ($R_p = 12.43\%$).

Как уже отмечалось, гетеровалентное замещение атомов Sr с образованием твердых растворов в системе $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ [3] приводит к стабилизации их структуры на основе тригональной структуры $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$. Аналогичная стабилизация структурного типа $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ может иметь место и в других системах, образованных близкими по структуре соединениями. В табл. 4 приведены параметры элементарных ячеек некоторых изоструктурных соединений, которые образуют твердые растворы между собой, что может приводить, в частности, к стабилизации структур $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ или $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ в результате изовалентного или гетеровалентного замещения.

В работах [1, 2] приводятся сведения о существовании широкой области твердых растворов в системе $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O - SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ в результате изовалентного замещения ионов Sr на Ca.

Таблица 2. Рентгенографические характеристики $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$

$d, \text{\AA}$	$2\theta_{\text{расч}}$	$\Delta(2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{расч}})$	$I, \%$	hkl
6.243	14.176	0.0030	51.2	100
4.549	19.500	0.0053	16.1	101
3.604	24.681	-0.0034	62.0	110
3.168	28.147	0.0564	2.7	111
3.121	28.575	-0.0066	98.2	200
2.932	30.467	0.0001	100.0	102
2.825	31.648	-0.0080	0.9	201
2.442	36.772	-0.0041	15.0	112
2.359	38.109	-0.0004	10.4	210
2.274	39.595	0.0057	6.1	202
2.223	40.542	0.0047	0.2	211
2.214	40.725	0.0251	9.8	003
2.086	43.332	0.0031	2.2	103
1.9857	45.651	-0.0060	12.9	301
1.9234	47.218	-0.0076	55.0	212
1.8863	48.203	-0.0007	3.3	113
1.8057	50.503	0.0454	11.6	203
1.7633	51.808	-0.0121	20.1	302
1.7392	52.579	-0.0124	1.5	221
1.7314	52.834	-0.0124	18.4	310
1.6754	54.745	-0.0003	2.7	311
1.6144	56.997	-0.0548	1.0	213
1.6045	57.381	-0.0154	4.9	104
1.5839	58.200	-0.0127	4.3	222
1.5606	59.152	-0.0460	1.2	400
1.5352	60.232	-0.0156	5.3	312
1.5193	60.931	-0.0134	1.6	401
1.5080	61.436	0.0146	3.3	114
1.4658	63.404	0.0235	1.6	204
1.4124	66.100	-0.0067	4.6	402
1.4000	66.765	0.0065	3.2	321
1.3622	68.869	0.0307	7.1	410
1.3578	69.125	0.0512	7.3	214
1.3345	70.513	-0.0022	1.6	411
1.3151	71.713	-0.0159	9.1	322
1.2992	72.729	-0.0625	2.6	105
1.2978	72.817	0.0517	4.3	304
1.2603	75.352	0.0014	4.6	412
1.2485	76.191	0.0370	1.0	500
1.2270	77.773	-0.0256	0.6	501
1.2211	78.225	-0.0042	2.4	224
1.2014	79.759	0.0300	4.8	330
1.1797	81.527	-0.0126	1.1	420

Таблица 3. Координаты атомов в структуре $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$

Атом	Z	Позиция	x	y	z	SDF
K	19	3b	0.5424	0.0000	0.8333	0.2500
La	57					0.2500
Sr	38					0.5000
S	16	3a	0.5481	0.0000	0.3333	1.0000
O ₁	8	6c	0.5952	0.8564	0.4656	1.0000
O ₂	8	6c	0.3693	0.8731	0.1897	1.0000
O ₃	8	3b	0.9143	0.0000	0.8300	1.0000

Такое замещение приводит к увеличению устойчивости структуры $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ за счет усиления связи молекулы воды с меньшим по размеру ионом Ca^{2+} по сравнению с ионом Sr^{2+} .

Стабилизация тригональной модификации $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ может происходить в результате гетеровалентного замещения по схеме: $2Ca^{2+} \rightarrow Na^+ + Ln^{3+}$ при совместной кристаллизации их сульфатов, что объясняется близостью ионных радиусов замещаемых атомов $Na^+(0.98 \text{ \AA})$, $La^{3+}(1.04 \text{ \AA})$, $Ce^{3+}(1.02 \text{ \AA})$ и $Ca^{2+}(1.04 \text{ \AA})$ [13]. Образование твердых растворов в бинарных системах $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O - NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ($Ln = La, Ce, Nd$) отмечено в работах [17, 18] вследствие близости строения соединений $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и $NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Исходные образцы $NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$ или $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ имеют удвоенный параметр элементарной ячейки по оси c по сравнению с элементарной ячейкой $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ вследствие чередования катиона щелочного металла и Ln^{3+} по оси c . В результате этого чередования появляются сверхструктурные линии на рентгенограммах $NaLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Статистическое разделение катионов в структуре твердых растворов в системе $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O - NaLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ или в исследуемой системе $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O - KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ приводит к исчезновению сверхструктурных линий на рентгенограммах. При этом сохраняется величина параметра c без его удвоения, что способствует структурной близости исследуемых твердых растворов к структуре $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ или $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

Стабилизация тригональной модификации $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ может происходить и в результате гетеровалентного замещения в сложной бинарной системе $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O - LaPO_4 \cdot 0.5H_2O$ с одновременным замещением по катионному и анионному каркасу изоструктурных соединений $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ и $LaPO_4 \cdot 0.5H_2O$ [19, 20]. Частичное замещение ионов Ca^{2+} на трехзарядный ион La^{3+} в полиэдре CaO_9 приводит к усилению связи с молекулой кристаллогидратной воды, входящей в

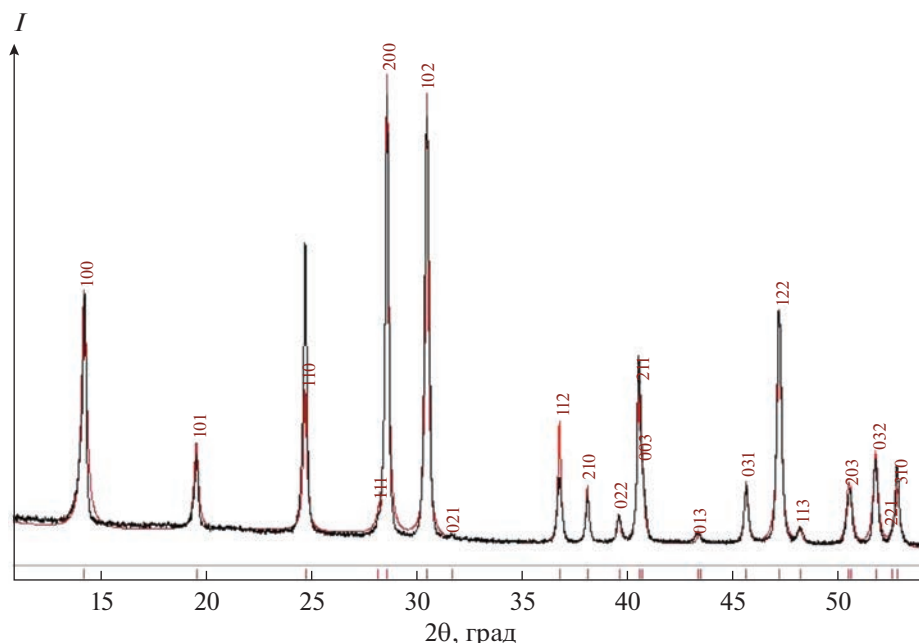


Рис. 4. Профили дифракционных линий исследуемого образца $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ (черные линии) и рассчитанных теоретически (красные линии) по модели $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (ICSD-73262, пр. гр. $P3_121$).

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек некоторых изоструктурных соединений, пр. гр. $P3_121$

Соединение	a , Å	c , Å
$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	6.946	6.346
$NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$	7.013	12.920
$KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$	7.172	13.296
$SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$	7.178	6.589
$CePO_4 \cdot 0.5H_2O$	7.101	6.490

его координационную сферу, за счет увеличения электростатического взаимодействия. Аналогично происходит усиление связи с молекулой воды и в результате гетеровалентного замещения Sr^{2+} на La^{3+} .

Полученные результаты могут быть полезны при разработке технологии выделения редкоземельных элементов через образование твердых растворов на основе $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ путем изовалентного и гетеровалентного замещения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При совместной кристаллизации $NaCl \cdot 2H_2O$ и кристаллогидрата сульфата стронция $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ при температуре ниже $0^\circ C$ образуется сложный кристаллический комплекс, имеющий индивидуальную кристаллическую структуру. Удаление дигидрата хлорида натрия в процессе плавления выше

$0^\circ C$ позволяет получить достаточно крупные кристаллы (0.5–1.0 мм) тригональной модификации $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ со структурой, аналогичной структуре $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

Рассмотрена структура тригональной модификации $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$, которая относится к пр. гр. $P3_121$. Кристаллогидратная вода входит в координационную сферу полиэдра SrO_9 и слабо удерживается в ней. Полное разрушение структуры чистой фазы $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ завершается через 2 ч.

Предложены способы стабилизации $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ на основе изовалентного замещения ионов стронция по схеме: $Sr^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$ и гетеровалентного замещения ионов стронция по схеме: $2Sr^{2+} \rightarrow K^+ + La^{3+}$.

В отличие от нестабильной тригональной модификации $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$, время существования которой ограничено 2 ч, стабилизированная модификация в виде $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ устойчива в течение неограниченного времени. Уточнены параметры элементарной ячейки и выполнено индицирование линий рентгенограммы $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ ($R_{30} = 57.2$). Предложена модель структуры $SrSO_4 \cdot 0.5H_2O$ на примере соединения $K_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}(SO_4) \cdot 0.5H_2O$ ($R_p = 10.52$) со статистическим размещением ионов калия, лантана и стронция по позициям атомов кальция в известной тригональной структуре $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Satoshi Takahashi, Masanobu Seki, Katsumi Setoyama // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993. V. 66. P. 2219. <https://doi.org/10.1246/bcsj.66.2219>
2. Бушув Н.Н., Набиев А.Г. // *Журн. неорган. химии.* 1988. Т. 33. № 11. С. 2962.
3. Бушув Н.Н., Тюльбенджян Г.С., Великодный Ю.А. // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 3. С. 382. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21030041>
4. Carlos M. Pina, Alvaro Tamayo // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2012. V. 92. P. 220. Материалы 17-й Всерос. конф. “Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса”. М.: ИКИ РАН, С. 248. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.06.018>
5. Akinfiyev N.N., Mironenko M.V., Grant S.A. // *J. Solution Chem.* 2001. V. 30. № 12. P. 1065. <https://doi.org/10.1023/A:1014445917207>
6. Craig J.R., Light J.F., Parker B.C. et al. // *Antarctic J.* 1975. V. 10. № 4. P. 178.
7. Chen N., Morikawa J., Hashimoto T. // *Thermochim. Acta.* 2005. V. 431. № 1–2. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.050>
8. Степанов К.А., Дмитриевский Б.А. // *Изв. СПбГТИ(ТУ).* 2012. Т. 40. № 14. С. 32.
9. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д. // Материалы 17-й Всерос. конф. “Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса”. М.: ИКИ РАН, 2010. С. 248.
10. Шиманов А.А., Комаров И.А. // *Инженерная геология.* 2019. Т. 14. № 3. С. 68. <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2019-14-3-68-76>
11. Черкасов Д.Г., Данилина В.В., Ильин К.К. // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 6. С. 785. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21060076>
12. Yaghoob Farnam, Dale Bentz, Aaron Sakulich et al. // *Adv. Eng. Mater.* 2014. V. 3. № 1. P. 23. <https://doi.org/10.1520/ACEM20130095>
13. Бушув Н.Н. // *Журн. неорган. химии.* 1982. Т. 27. № 3. С. 609.
14. Shannon R.D., Prewitt C.T. // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1969. V. 25. P. 925. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
15. Бушув Н.Н., Борисов В.М. // *Журн. неорган. химии.* 1982. Т. 27. № 3. С. 604.
16. Бушув Н.Н., Масленников Б.М., Борисов В.М. // *Журн. неорган. химии.* 1983. Т. 28. № 10. С. 2469.
17. Бушув Н.Н., Набиев А.Г., Петропавловский И.А. и др. // *Журн. прикл. химии.* 1988. Т. 61. № 10. С. 2153.
18. Ove Lindgren // *Acta Chem. Scand.* 1977. V. 1. P. 591. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.31a-0591>
19. Зинин Д.С., Бушув Н.Н. // *Журн. прикл. химии.* 2017. Т. 90. № 3. С. 266.
20. Бушув Н.Н., Колесников В.А. // *Хим. технология.* 2022. Т. 23. № 3. С. 98. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-3-98-104>

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 54-386+546.87+548.73+543.421/.424+544.016.2

НОВЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ТИП ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА(III): ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БИЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ И $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4(\mu_2\text{-Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

© 2023 г. Е. В. Новикова^а, К. Л. Исаковская^{б, с}, А. В. Иванов^{а, *}^аИнститут геологии и природопользования ДВО РАН, Релочный пер., 1, Благовещенск, 675000 Россия^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия^сРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Поступила в редакцию 31.10.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Получены разнолигандные соединения висмута(III) с новым биядерным структурным типом, гексаметилендитиокарбамато(HmDtc)хлорид $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (I) и его сольватированная форма $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II), и изучены методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и синхронного термического анализа. При идентичном химическом составе строение биядерных молекул в I и II существенно различается. В первом случае нецентросимметричная молекула включает два неэквивалентных фрагмента $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}]$, которые объединены лигандами $\mu_2\text{-Cl}$ с образованием металлоцикла $[\text{Bi}-(\mu_2\text{-Cl})_2\text{-Bi}]$ в конформации “бабочка”: $\text{Bi}(1)\text{—Bi}(2)$ 4.0785(5) Å, $\text{Cl}(1)\text{—Cl}(2)$ 3.936(2) Å. Напротив, в сольватированной форме II комплекс центросимметричный и четырехчленный цикл $[\text{Bi}_2\text{Cl}_2]$ стабилизирован в ромбической конфигурации: $\text{Bi}(1)\text{—Bi}(1)^a$ 3.9592(9) Å и $\text{Cl}(1)\text{—Cl}(1)^a$ 4.540(4) Å. По данным микронзондового метода, основным остаточным веществом после термолитизации комплексов является микрокристаллический Bi_2S_3 с включением частиц металлического висмута.

Ключевые слова: дитиокарбаматно-хлоридные комплексы висмута(III), биядерные молекулярные структуры, ИК-спектроскопия, термические превращения веществ

DOI: 10.31857/S0044457X22601882, EDN: FLTIUR

ВВЕДЕНИЕ

При взаимодействии катионов висмута(III) с дитиокарбаматными лигандами в зависимости от условий синтеза образуются комплексы с гомогенной координационной сферой ($[\text{Bi}(\text{Dtc})_3]$) или многообразные разнолигандные соединения. К числу последних относятся и относительно немногочисленные дитиокарбаматно-хлоридные соединения двух типов, которым отвечают соотношения $\text{Bi} : \text{Dtc} : \text{Cl} = 1 : 2 : 1$ ($[\text{Bi}(\text{Dtc})_2\text{Cl}]$) [1–6] и $1 : 1 : 2$ ($[\text{Bi}(\text{Dtc})\text{Cl}_2]$) [6–8]. Частичная координационная ненасыщенность висмута в рассматриваемых комплексах приводит к формированию ими 1D-полимерных структур, в которых атомы хлора выступают в роли мостиковых лигандов, связывающих соседние атомы металла. Кроме того, описан ионный псевдополимерный комплекс состава $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2][\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)\text{Cl}_3]$, в структуре которого присутствует разнолигандный ком-

плексный анион с соотношением $\text{Bi} : \text{Dtc} : \text{Cl} = 1 : 1 : 3$ [9]. Следует отметить, что для соединений обсуждаемого типа установлены важные в практическом отношении свойства. Так, например, они являются удобными прекурсорами при получении наночастиц Bi_2S_3 [1], а также обнаруживают противораковую активность [2].

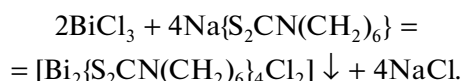
В настоящей работе препаративно выделен и методами рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК-спектроскопии и синхронного термического анализа (СТА) изучен новый гексаметилендитиокарбаматно-хлоридный комплекс висмута(III) с нетипичной биядерной структурой $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (I), а также его сольватированная биядерная форма $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II). Несмотря на общее сходство двух этих биядерных молекул, между ними имеется ряд существенных различий.

Первая молекула включает два структурно неэквивалентных моноядерных фрагмента $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}]$, тогда как вторая является центросимметричной. При связывании атомов висмута двумя мостиковыми лигандами $\mu_2\text{-Cl}$ в первом случае четырехчленный металлоцикл $[\text{Bi}_2\text{Cl}_2]$ стабилизируется в конформации “бабочка” ($\text{Bi}(1)\text{—Bi}(2)$ 4.0785 Å), тогда как во втором случае реализуется ромбическая конфигурация плоского цикла с заметно меньшим расстоянием $\text{Bi}(1)\text{—Bi}(1)^a$, равным 3.9592 Å. В обоих случаях термоллиз комплексов сопровождается образованием микрокристаллического Bi_2S_3 , включающего частицы восстановленного металлического висмута.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N -гексаметилендитиокарбамат натрия $\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10] получали взаимодействием гексаметиленмина $\text{HN}(\text{CH}_2)_6$ (Aldrich) с сероуглеродом (Merck) в щелочной среде [11].

Синтез I, II. Биядерный ди(μ_2 -хлор)тетра-*кис*(N,N -гексаметилендитиокарбамато- $\text{S,S}'$)дивисмут(III) $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (I) получали по реакции:



Реакцию проводили в растворе ацетона при 3%-ном избытке BiCl_3 . Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч и оставляли на сутки при комнатной температуре. Образовавшийся светло-желтый осадок растворяли при добавлении в реакционную смесь диметилсульфоксида или хлористого метилена (объемное отношение $(\text{CH}_3)_2\text{CO} : (\text{CH}_3)_2\text{SO} / \text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1 : 1$). Затем растворы комплекса отделяли от осадка NaCl фильтрованием. Прозрачные желтые/светло-желтые призматические кристаллы I/II были получены в условиях медленного испарения органических растворителей при комнатной температуре. Выход 68.4/81.2%; $t_{\text{пл}} = 176\text{—}183^\circ\text{C} / 180\text{—}182^\circ\text{C}$.

ИК-спектр I (KBr; ν , см^{-1}): 2924 с, 2852 ср, 1504 о.с, 1454 сл, 1430 о.с, 1365 ср, 1349 ср, 1267 о.с, 1197 ср, 1161 ср, 1093 ср, 1056 сл, 1044 о.сл, 1000 сл, 990 о.сл, 976 ср, 950 ср, 902 ср, 858 о.сл, 850 сл, 620 ср, 568 сл, 494 сл.

	C	H	N
Найдено, %:	28.5;	4.1;	5.0.
Для $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_2\text{Bi}_2$ (I)			
вычислено, %:	28.35;	4.08;	4.72.

ИК-спектр II (KBr; ν , см^{-1}): 2927 с, 2854 ср, 1497 о.с, 1454 сл, 1430 о.с, 1366 ср, 1353 ср, 1267 с, 1198 ср, 1162 ср, 1098 ср, 1057 сл, 1046 сл, 1006 сл,

993 сл, 975 ср, 952 ср, 903 ср, 857 о.сл, 850 сл, 734 с, 702 ср, 625 сл, 618 сл, 569 ср, 536 сл, 490 сл, 470 сл.

	C	H	N
Найдено, %:	26.7;	3.8;	4.2.
Для $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_6\text{Bi}_2$ (II)			
вычислено, %:	26.57;	3.87;	4.13.

ИК-спектры комплексов I и II, запрессованных в таблетки с KBr, регистрировали на интерференционном ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ-1201 в диапазоне $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ (программный продукт FSpec, версия 4.0.0.2 для Windows, ООО “Мониторинг”, Россия). Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Carlo Erba EA 1108.

Рентгенодифракционные исследования призматических монокристаллов I и II проводили на дифрактометре Bruker D8 Quest при 100 К (CMOS-детектор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073\text{ Å}$, графитовый монохроматор). Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [12] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы OLEX2 [13] в анизотропном приближении по F^2 . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели “наездника”. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в табл. 1, основные длины связей и углы — в табл. 2. Структурные данные для полученных комплексов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2215739 (I) и 2215737 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Термическое поведение I и II в атмосфере аргона изучали методом синхронного термического анализа, включающего одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Использовали прибор STA 449C Jupiter фирмы Netzsch, исследуемые образцы помещали в корундовые тигли под крышкой с отверстием, что обеспечивало давление паров в процессе термоллиза, равное 1 атм. Скорость нагрева исследуемых образцов до 600°C составляла 5 град/мин. Масса навесок 3.828–4.877 (I)/3.558–4.986 (II) мг. Точность измерения температуры $\pm 0.6^\circ\text{C}$, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-4}$ мг. При записи кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева.

Дисперсность и морфологические особенности остаточного вещества, образовавшегося в результате термоллиза комплексов, исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6390LV Jeol (Япония) с аналитической системой рентгено-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и II

Параметр	I	II
Брутто-формула	$C_{28}H_{48}N_4S_8Cl_2Bi_2$	$C_{30}H_{52}N_4S_8Cl_6Bi_2$
M	1186.04	1355.89
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	Cc	$P-1$
Z	4	1
$a, \text{\AA}$	12.8257(2)	10.2942(7)
$b, \text{\AA}$	19.1855(4)	10.7876(7)
$c, \text{\AA}$	15.9655(4)	10.9471(7)
α , град	90	108.669(5)
β , град	99.7160(10)	90.185(4)
γ , град	90	95.071(5)
$V, \text{\AA}^3$	3872.24(14)	1146.56(13)
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2.034	1.964
$\mu, \text{см}^{-1}$	9.673	8.406
$F(000)$	2288	656
Размер кристалла, мм^3	$0.19 \times 0.17 \times 0.16$	$0.20 \times 0.15 \times 0.15$
Область сбора данных по θ , град	1.929–26.998	1.965–24.999
Интервалы индексов отражений	$-16 \leq h \leq 16, -21 \leq k \leq 24, -18 \leq l \leq 20$	$-10 \leq h \leq 12, -11 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 12$
Измерено отражений	21223	5927
Независимых отражений (R_{int})	7368	3810
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	7179	3081
Переменных уточнения	397	233
GOOF	0.800	1.079
R -факторы по $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	$R_1 = 0.0174, wR_2 = 0.0384$	$R_1 = 0.0551, wR_2 = 0.1266$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0182, wR_2 = 0.0387$	$R_1 = 0.0730, wR_2 = 0.1352$
Остаточная электронная плотность (min/max), $\text{e/\AA}^3$	–0.533/0.983	–1.911/3.998

спектрального микроанализа INCAPentaFETx3 с дисперсией по энергии (Oxford Instrument, Англия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные ИК-спектры соединений I/II, запрессованных в таблетки с KBr, характеризуются довольно близкими значениями частот поглощения, обусловленными колебаниями ряда соответствующих структурных фрагментов в HmDtc-лигандах:

а) слабо- и среднеинтенсивные полосы при 1056/1057 см^{-1} и 976/975 см^{-1} , отнесенные соответственно к асимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_{s}) валентным колебаниям групп $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$ [14];

б) полосы поглощения, отражающие валентные колебания связей $\text{C}-\text{H}$: $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$ при 2924/2927 см^{-1} и $\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2-)$ при 2852/2854 см^{-1} [15];

в) слабые полосы деформационных (ножничных) колебаний (δ_{s}) $-\text{CH}_2-$ групп при 1454/1454 см^{-1} [15];

Таблица 2. Длины связей (d , Å), валентные (ω , град) и торсионные (ϕ , град) углы в I и II

Связь	d , Å	Связь	d , Å
I			
Bi(1)–Cl(1)	2.9808(13)	Bi(2)–Cl(1)	2.8755(14)
Bi(1)–Cl(2)	2.9981(13)	Bi(2)–Cl(2)	3.0878(13)
Bi(1)–S(1)	2.8691(13)	Bi(2)–S(5)	2.6838(13)
Bi(1)–S(2)	2.6345(14)	Bi(2)–S(6)	2.6783(13)
Bi(1)–S(3)	2.6327(12)	Bi(2)–S(7)	2.6134(13)
Bi(1)–S(4)	2.6578(13)	Bi(2)–S(8)	2.8644(14)
N(1)–C(1)	1.359(7)	N(3)–C(15)	1.325(6)
N(2)–C(8)	1.317(6)	N(4)–C(22)	1.324(7)
II			
Bi(1)–Cl(1)	2.994(3)	Bi(1)–S(3)	2.728(4)
Bi(1)–Cl(1) ^a	3.030(3)	Bi(1)–S(4)	2.637(3)
Bi(1)–S(1)	2.734(4)	N(1)–C(1)	1.315(16)
Bi(1)–S(2)	2.624(3)	N(2)–C(8)	1.304(16)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
I			
Cl(1)Bi(1)Cl(2)	82.34(4)	Cl(1)Bi(2)Cl(2)	82.51(4)
Bi(1)Cl(1)Bi(2)	88.27(4)	Bi(2)Cl(2)Bi(1)	84.15(3)
II			
Cl(1)Bi(1)Cl(1) ^a	97.82(8)	Bi(1)Cl(1)Bi(1) ^a	82.18(8)
Угол	ϕ , град	Угол	ϕ , град
I			
Bi(1)S(1)S(2)C(1)	164.5(4)	Bi(2)S(5)S(6)C(15)	168.8(4)
Bi(1)S(3)S(4)C(8)	–178.5(3)	Bi(2)S(7)S(8)C(22)	–177.4(4)
S(1)Bi(1)C(1)S(2)	167.1(3)	S(5)Bi(2)C(15)S(6)	170.6(3)
S(3)Bi(1)C(8)S(4)	–178.7(3)	S(7)Bi(2)C(22)S(8)	–177.8(3)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–0.7(6)	S(5)C(15)N(3)C(16)	–168.9(4)
S(1)C(1)N(1)C(7)	–178.1(4)	S(5)C(15)N(3)C(21)	3.9(7)
S(2)C(1)N(1)C(2)	178.1(4)	S(6)C(15)N(3)C(16)	9.9(7)
S(2)C(1)N(1)C(7)	0.7(6)	S(6)C(15)N(3)C(21)	–177.3(4)
S(3)C(8)N(2)C(9)	–180.0(4)	S(7)C(22)N(4)C(23)	175.8(4)
S(3)C(8)N(2)C(14)	–2.2(7)	S(7)C(22)N(4)C(28)	6.5(7)
S(4)C(8)N(2)C(9)	–1.4(7)	S(8)C(22)N(4)C(23)	–3.4(7)
S(4)C(8)N(2)C(14)	176.4(4)	S(8)C(22)N(4)C(28)	–172.8(4)
II			
Bi(1)S(1)S(2)C(8)	–174.9(9)	S(2)C(8)N(2)C(9)	177.5(9)
Bi(1)S(3)S(4)C(1)	–176.6(8)	S(2)C(8)N(2)C(14)	1.8(17)
S(1)Bi(1)C(8)S(2)	–175.6(7)	S(3)C(1)N(1)C(2)	–4.2(16)
S(3)Bi(1)C(1)S(4)	–177.1(7)	S(3)C(1)N(1)C(7)	178.5(8)
S(1)C(8)N(2)C(9)	–2.3(17)	S(4)C(1)N(1)C(2)	174.7(9)
S(1)C(8)N(2)C(14)	–178.0(10)	S(4)C(1)N(1)C(7)	–2.5(15)

* Симметрические преобразования: ^a 1 – x , 1 – y , 2 – z (II).

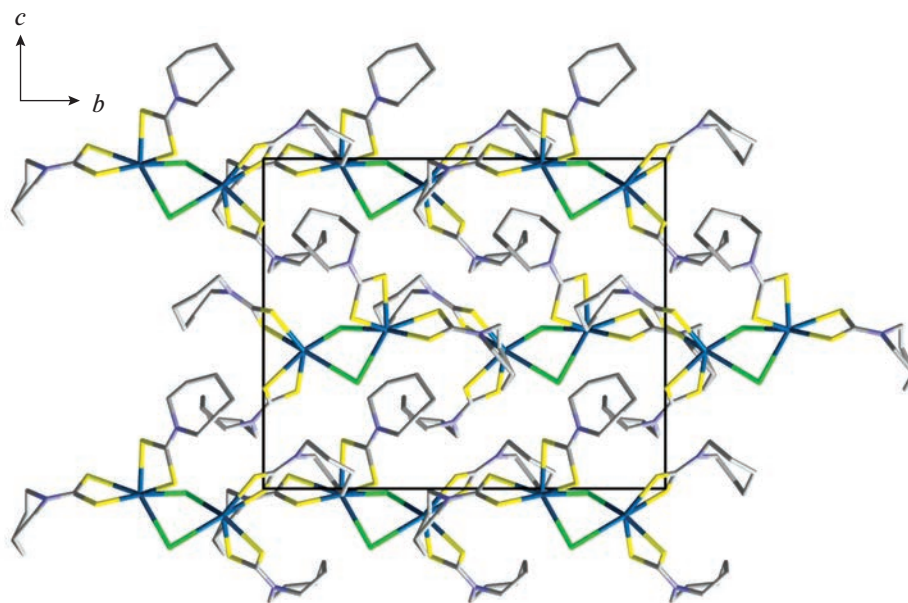


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры I на плоскость bc .

г) полосы средней интенсивности при $1161/1162\text{ см}^{-1}$, связанные с характеристическими частотами колебаний связей $\text{N}-\text{CH}_2$ [16].

Более значимые различия отмечены в случае валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{N})$ в дитиокарбаматных группах $>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ лигандов HmDtc: $1504/1497\text{ см}^{-1}$. При этом в обоих случаях существенное смещение обсуждаемых полос поглощения высокой интенсивности в высокочастотную область (в сравнении с частотными характеристиками связей $\text{N}-\text{CH}_2$) прямо указывает на большую прочность формально ординарных связей $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ за счет вклада двоевязанности [17]. Кроме того, ИК-спектр II включает полосы поглощения в области $\sim 700\text{ см}^{-1}$, которые отвечают валентным колебаниям полярных связей $\text{C}-\text{Cl}$ в сольватных молекулах CH_2Cl_2 : $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{Cl})$ при 734 см^{-1} (высокой интенсивности) и $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{Cl})$ при 702 см^{-1} (средней интенсивности) [18]. Дополнительная регистрация ИК-спектра хлористого метилена методом жидкой пленки [19] позволила выявить заметное смещение полос поглощения сольватных молекул CH_2Cl_2 по сравнению с индивидуальным растворителем: $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{Cl})$ при 746 см^{-1} и $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{Cl})$ при 706 см^{-1} .

Молекулярные структуры кристаллических комплексов висмута установлены методом РСА. В состав элементарных ячеек I/II входят 4/1 формульные единицы $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2-\text{Cl})_2]/[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2-\text{Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (табл. 1, рис. 1, 2). В структурной организации биядерных молекул $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4\text{Cl}_2]$ комплексов I, II прослежива-

ется ряд общих признаков. Так, каждый из атомов металла формирует шестерное окружение $[\text{BiS}_4\text{Cl}_2]$ при участии двух бидентатно-терминальных гексаметилендитиокарбаматных и двух мостиковых лигандов $\mu_2-\text{Cl}$. Дитиокарбаматные группы всех HmDtc-лигандов характеризуются заметным вкладом двоевязанности, поэтому связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$, лежащие в диапазоне $1.304\text{--}1.359\text{ \AA}$, существенно короче связей $\text{N}-\text{CH}_2$ ($1.461(7)\text{--}1.514(16)\text{ \AA}$), а структурные фрагменты $\text{C}_2\text{N}-\text{CS}_2$ практически плоские (см. значения соответствующих торсионных углов CNCS в табл. 2). Хотя семичленные гетероциклические фрагменты $-\text{N}(\text{CH}_2)_6$ неэквивалентных HmDtc-лигандов обнаруживают различия в геометрических характеристиках (длина связей, значения валентных и торсионных углов), их геометрия в целом соответствует конформации “скошенного кресла” [20–22].

Все HmDtc-лиганды обнаруживают S,S' -анизобидентатно-терминальную координацию. Однако в нецентросимметричном димере I длина связей $\text{Bi}-\text{S}$ лежит в довольно широком интервале $2.613\text{--}2.869\text{ \AA}$ и характер связывания лигандов варьируется от практически изобидентатного ($\text{Bi}(2)-\text{S}(5/6)$ $2.684/2.678\text{ \AA}$) до выраженного анизобидентатного ($\text{Bi}(2)-\text{S}(7/8)$ $2.613/2.864\text{ \AA}$, $\text{Bi}(1)-\text{S}(1/2)$ $2.869/2.635\text{ \AA}$). Тогда как в комплексе II различия такого рода проявляются в значительно меньшей степени: с каждым из неэквивалентных HmDtc-лигандов атом висмута образует одну относительно короткую связь $\text{Bi}(1)-\text{S}(2/4)$ ($2.624/2.637\text{ \AA}$) и вторую несколько более длин-

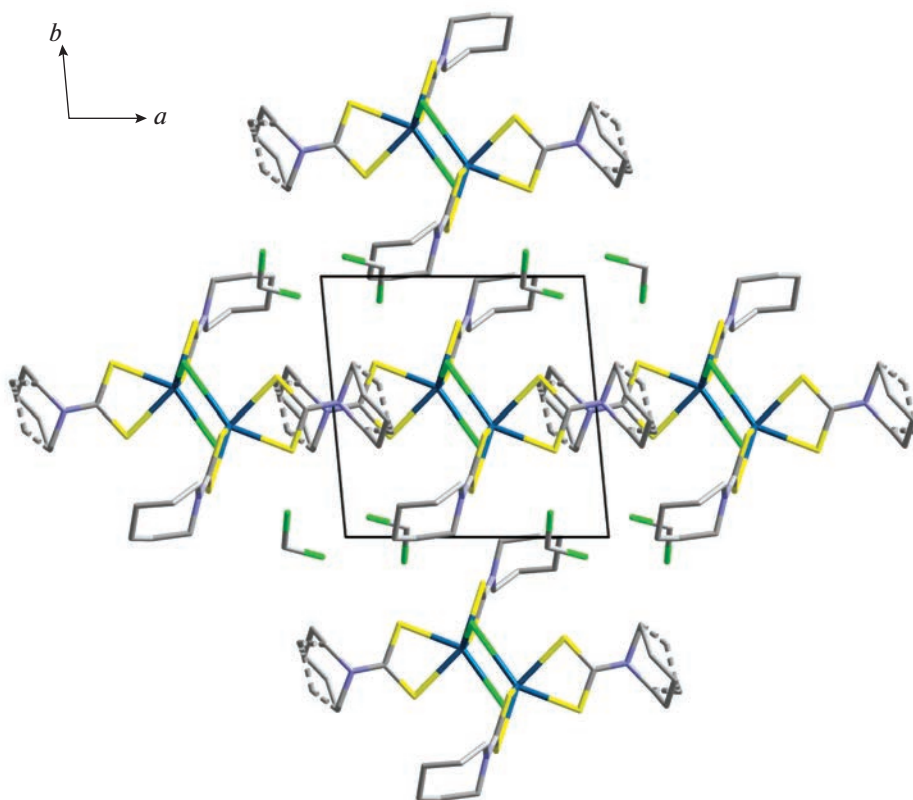


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры II на плоскость ab . Пунктиром показаны связи с атомами углерода C(11)' и C(13)' минорной компоненты циклического фрагмента лиганда, разупорядоченного по двум положениям с заселенностями 0.56(2) и 0.44(2).

ную связь Bi(1)—S(1/3) (2.734/2.728 Å). Результатом обсуждаемой координации является формирование металлоциклов $[\text{BiS}_2\text{C}]$, геометрия которых в различной степени отклоняется от плоскостной (наибольшую степень отклонения обнаруживает металлоцикл $[\text{Bi}(1)\text{S}(1)\text{S}(2)\text{C}(1)]$ (I), см. значения торсионных углов BiSSC и SBiCS в табл. 2). В комплексах I/II соответствующие двугранные углы между среднеквадратичными плоскостями четырехчленных циклов близки к прямому: $95.65(4)^\circ$ и $84.39(3)^\circ/93.89(11)^\circ$.

Вместе с тем обсуждаемые структуры имеют и весьма существенные различия. Так, в составе нецентросимметричной биядерной молекулы I моноядерные фрагменты $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}]$ структурно неэквивалентны (рис. 3) и включают четыре неравноценных лиганда HmDtc, тогда как в соединении II биядерная молекула $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ центросимметрична (рис. 4). В обоих случаях моноядерные структурные фрагменты $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}]$ объединяются двумя неэквивалентными (I) или эквивалентными (II) лигандами $\mu_2\text{-Cl}$: длина связей Bi(1)—Cl(1/2) 2.9808/2.9981 Å, Bi(2)—Cl(1/2) 2.8755/3.0878 Å (I) и Bi(1)/(1)^a—Cl(1) 2.994/3.030 Å

(II). Нужно сказать, что реализация молекулярных и анионных биядерных структурных фрагментов подобного строения — $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4(\mu_2\text{-I})_2]$ и $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CO}^i\text{Pr})_4(\mu_2\text{-I})_2]^{2-}$ — ранее была отмечена для дитиокарбаматно-иодидного комплекса висмута [23], а также в 2D-полимерной структуре ксантогенатно-иодидного соединения кадмия состава $[\text{Cd}_2(\text{S}_2\text{CO}^i\text{Pr})_3\text{I}]_n$ [24, 25]. Однако важно отметить, что при таком способе связывания геометрия четырехчленных металлоциклов $[\text{Bi}_2\text{Cl}_2]$, сформированных в биядерных молекулах I и II, существенно различается. Так, в первой структуре металлоцикл имеет конформацию “бабочки”: двугранный угол $130.55(3)^\circ$; все углы при атомах висмута и хлора острые (табл. 2 и рис. 3); а межатомное расстояние между атомами хлора (3.936 Å) короче, чем между атомами висмута (4.0785 Å). Напротив, в структуре II реализуется плоская ромбическая конфигурация металлоцикла $[\text{Bi}_2\text{Cl}_2]$ (рис. 4): углы при атомах хлора острые (Bi(1)Cl(1)Bi(1)^a 82.18°), а при атомах висмута тупые (Cl(1)Bi(1)Cl(1)^a 97.82°). Поэтому короткая ось ромба определяет расстояние между атомами металла Bi(1)—Bi(1)^a (3.9592 Å), а длинная — меж-

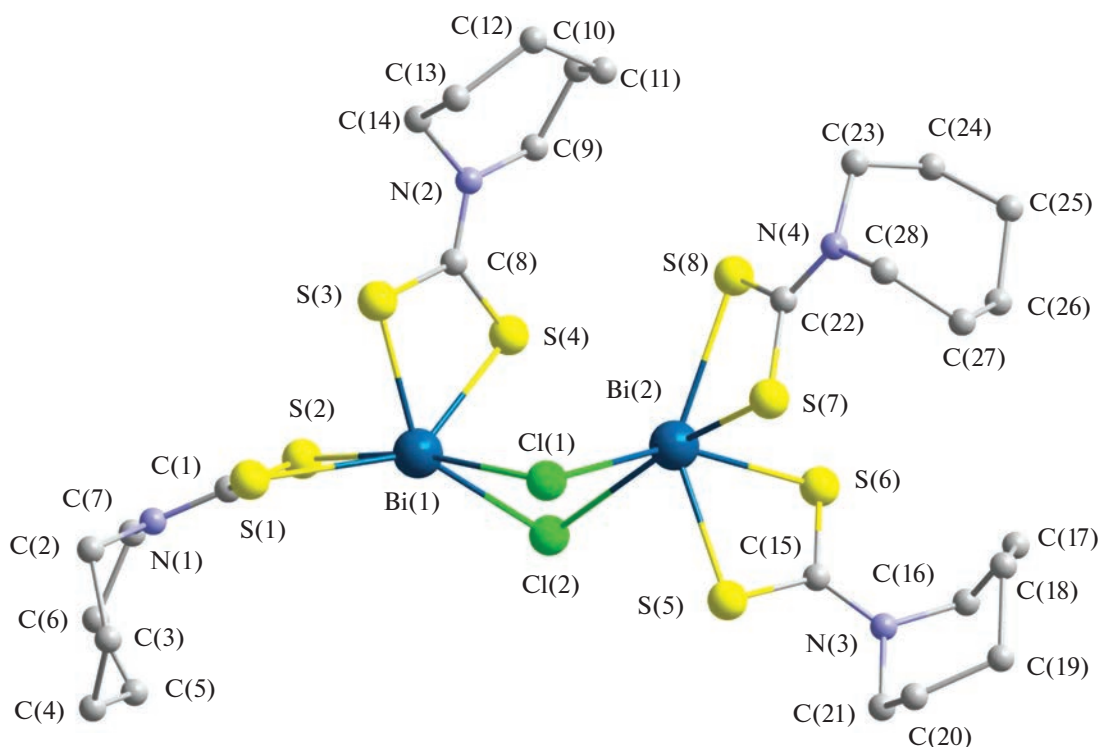


Рис. 3. Молекулярная структура нецентросимметричного димера состава $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (I); атомы водорода не показаны.

атомное расстояние $\text{Cl}(1)\text{—Cl}(1)^a$ (4.540 Å). Следует отметить, что расстояние между атомами металла в обсуждаемом димере существенно меньше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома висмута¹, что в совокупности с ромбической геометрией цикла может указывать на проявление металлофильного взаимодействия.

Термическое поведение разнолигандного комплекса I и его сольватированной формы II изучено методом СТА в атмосфере аргона с регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в условиях программируемого повышения температуры. Соединения I/II термически устойчивы до $\sim 120/84^\circ\text{C}$ с последующей потерей массы при повышении температуры (рис. 5, 6). При этом кривая ТГ II (рис. 6) характеризуется наличием в низкотемпературной области ступени десольватации ($84\text{—}126^\circ\text{C}$): потеря массы составляет 11.43%, что несколько ниже расчетного значения (12.53%) для двух сольватных молекул CH_2Cl_2 . (Кривая ДСК (рис. 6) в этом температурном диапазоне обнаруживает соответствующий эндоэффект при 107.5°C , определяющий экстра-

полированную температуру процесса в 101.5°C .) Далее масса образца стабилизируется, и следующий участок потери массы, обусловленный термоллизом десольватированного комплекса II, начинается только при 210°C . При этом последующий ход кривой ТГ II (рис. 6) в качественном отношении очень близок к кривой I (рис. 5). Основная потеря массы I/II (42.03%/35.16%) приходится на крутопадающие ступени кривых ТГ ($\sim 220\text{—}287^\circ\text{C}/220\text{—}281^\circ\text{C}$) с последующим выходом на пологие участки постепенной десорбции летучих продуктов термоллиза.

Кривая ДСК I (рис. 5) включает эндоэффекты при 183.1 и 257.1°C , обусловленные соответственно плавлением (экстраполированная $t_{\text{пл}} = 177.8^\circ\text{C}$) и термоллизом комплекса (экстраполированная t процесса 249.3°C — точка, в которой скорость потери массы принимает максимальное значение). Тогда как кривая ДСК II (рис. 6) отражает более сложный характер термических превращений вещества. Так, в низкотемпературной области присутствует эндоэффект, связанный с десольватацией комплекса (см. выше). Далее, в условиях стабилизации массы образца, фиксируются два близко лежащих эндоэффекта при 183.5 и 187.2°C , первый из которых относится к плавлению образца (экстраполированная $t_{\text{пл}} = 181.8^\circ\text{C}$); независимое определение в стеклянном капилля-

¹ Для ван-дер-ваальсова радиуса атома висмута предложен ряд заметно различающихся значений: 2.3 [26], 2.38 [27] и 2.54 Å [28].

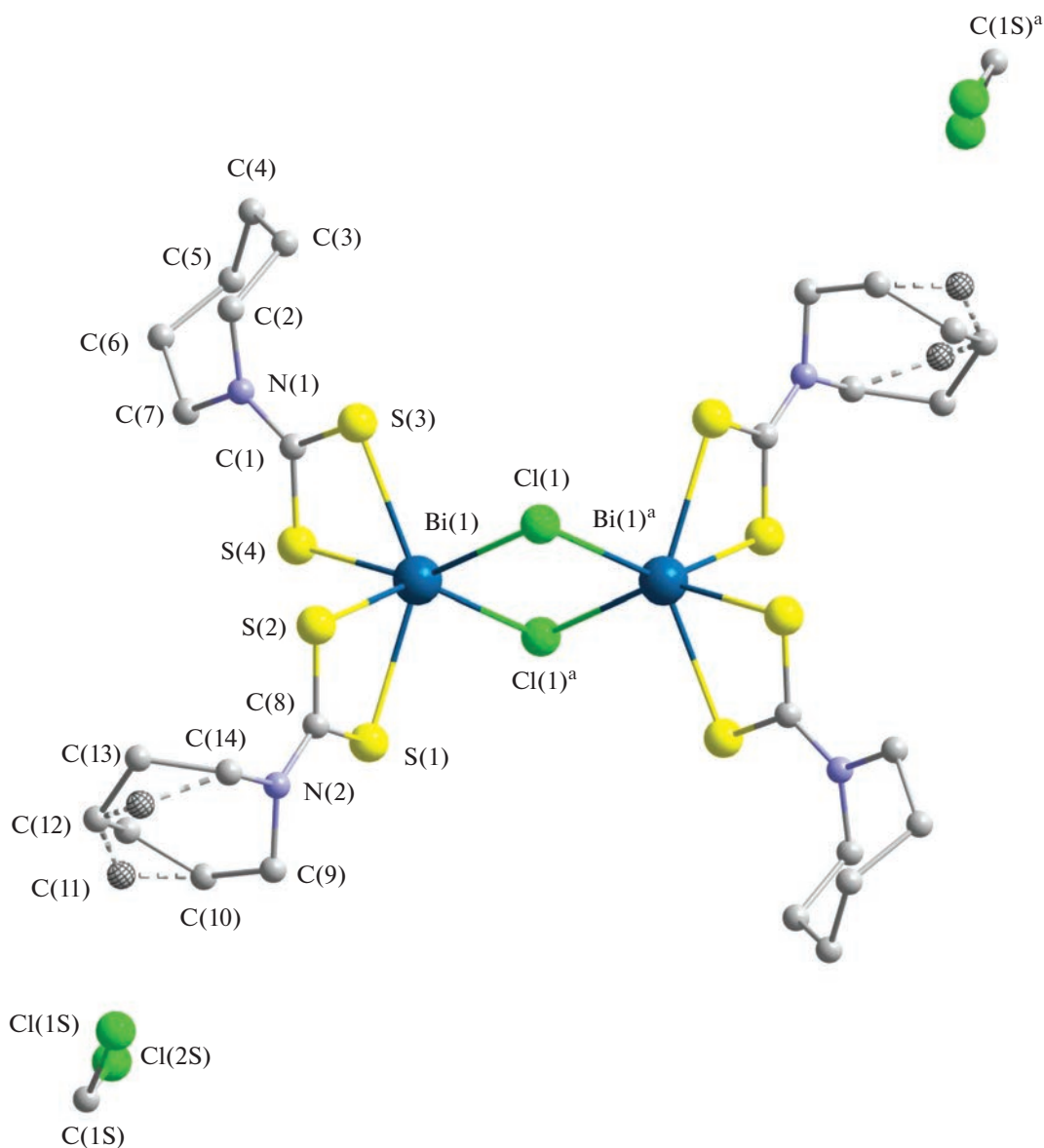


Рис. 4. Молекулярная структура centrosимметричного димера состава $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4(\mu_2\text{-Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II). Пунктиром показаны связи с атомами углерода C(11)' и C(13)' минорной компоненты циклического фрагмента лиганда, разупорядоченного по двум положениям с заселенностями 0.56(2) и 0.44(2).

ре показало, что образец плавится в диапазоне температур 180–182°C. При последующем нагреве оранжевого расплава его цвет быстро (184–188°C) изменяется на темно-коричневый с соответствующим эндоэффектом, что можно объяснить диссоциацией межмолекулярных связей в расплаве. Наконец, при 255.4°C фиксируется эндоэффект термической деструкции несольватированного комплекса.

Использование сканирующей электронной микроскопии позволило установить, что основная масса остаточного вещества, полученного в результате термолитиз исследуемых комплексов I/II, представляет собой игольчатые микрокри-

сталлы, собранные в пучки, с включением некоторого количества округлых и сферических частиц (рис. 7а/а'). Качественное определение химического состава этих двух типов микрочастиц методом микрозонда (с применением энергодисперсионного спектрометра) показало присутствие висмута и серы в веществе кристаллов, что подтверждает ожидаемое образование Bi_2S_3 (рис. 7б/б'); тогда как округлые частицы полностью представлены восстановленным висмутом (рис. 7в/в'). Здесь важно отметить, что композитные материалы, включающие сочетание Bi_2S_3 и Bi^0 , представляют несомненный практический интерес [29].

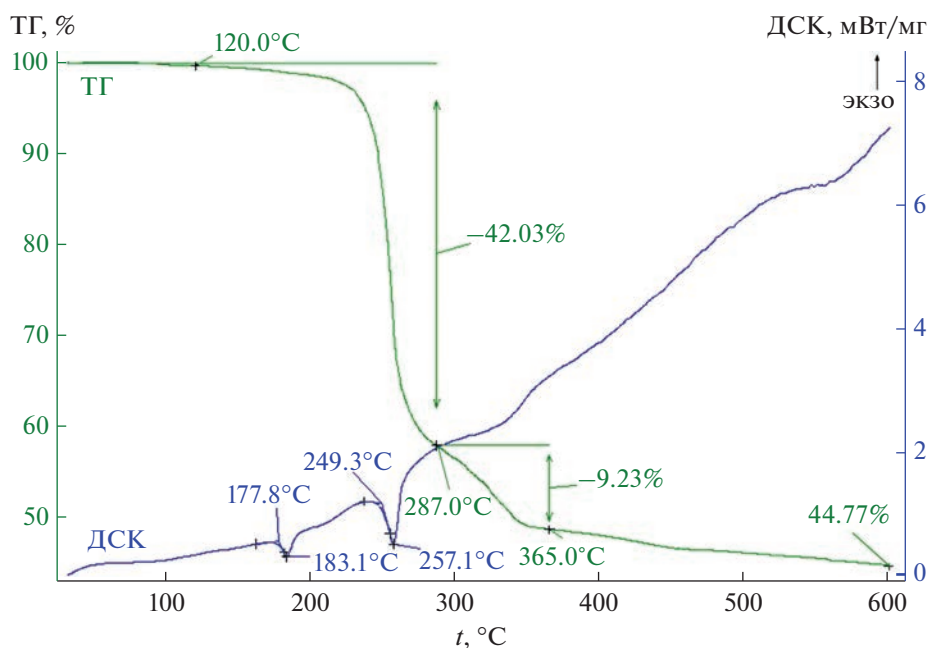


Рис. 5. Кривые ТГ и ДСК комплекса I.

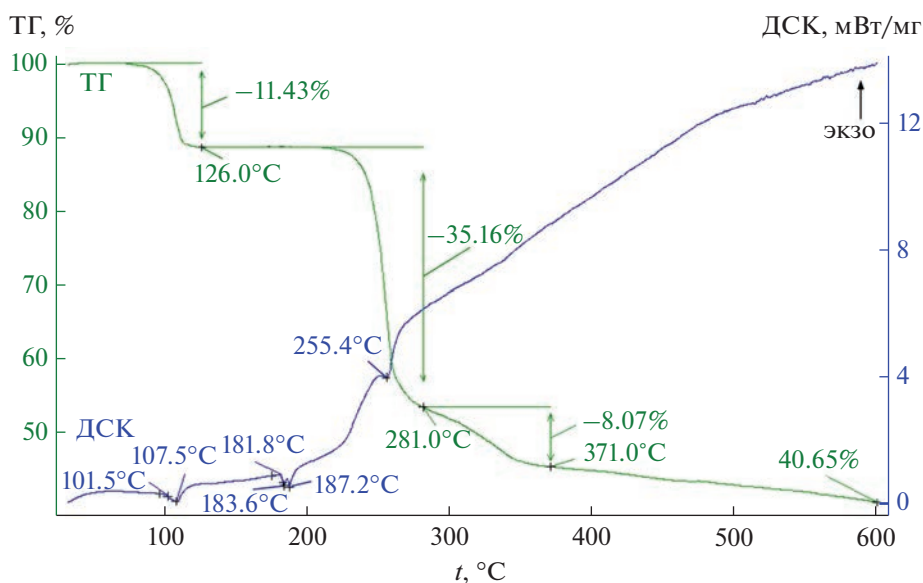


Рис. 6. Кривые ТГ и ДСК комплекса II.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Препаративно выделены кристаллические комплексы состава $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (I) и $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu_2\text{-Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II) – первые представители биядерных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов висмута(III). В полученных соединениях геометрия узла связывания мономерных структурных фрагментов $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}]$ существенно различается: центральный четырехчлен-

ный металлоцикл $[\text{Bi}-(\mu\text{-Cl})_2\text{-Bi}]$ представлен конформацией “бабочка” (в I) или плоско-ромбической конфигурацией (в II). Эти структурные особенности I/II определяют заметное различие межатомных расстояний Bi–Bi (4.0785/3.9592 Å) в димерных нецентросимметричных/центросимметричных молекулах $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4\text{Cl}_2]$. Термическое поведение комплекса I и его сольватированной формы II изучено методом СТА, что позволило выявить условия протекания их термолиза и полу-

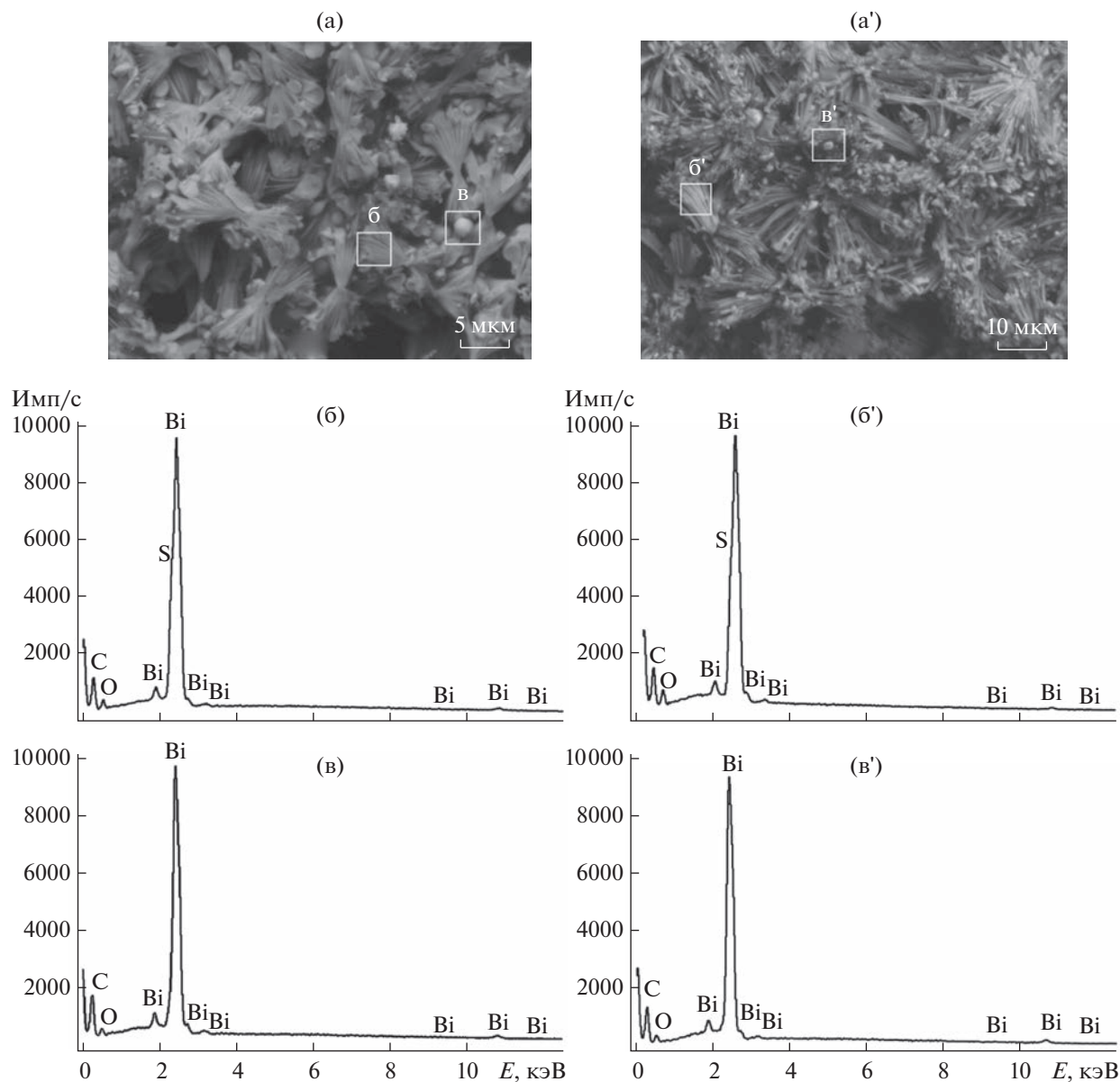


Рис. 7. Размер, форма частиц (а/а') и энергодисперсионные спектры остаточного вещества после термолиза комплексов I/II: Bi_2S_3 (б/б') и Bi^0 (в/в').

чить остаточное вещество. Показано, что исследуемые соединения могут использоваться в качестве прекурсоров при получении микрокристаллического Bi_2S_3 , включающего частицы восстановленного Bi^0 , термохимическими методами. Для идентификации остаточного вещества комплексов I, II использовали методы рентгенодисперсионного микроанализа и электронной микроскопии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН. Электронно-микроскопические и рент-

геноспектральные эксперименты проведены в ЦКП "Амурский центр минералого-геохимических исследований" (лаборатория микроскопии и структурно-молекулярных исследований) Института геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koh Y.W., Lai C.S., Du A.Y. et al. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 24. P. 4544. <https://doi.org/10.1021/cm021813k>

2. *Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 89.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.08.052>
3. *Jamaluddin N.A., Baba I., Halim S.N.A., Tiekink E.R.T.* // Z. Kristallogr. NCS. 2015. V. 230. № 3. P. 239.
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2015-0008>
4. *Новикова Е.В., Иванов А.В., Егорова И.В. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 10. С. 599.
5. *Teske C.L., Terraschke H., Mangelsen S., Bensch W.* // Z. Naturforsch. 2022. V. 77. № 4–5. P. 203.
<https://doi.org/10.1515/znb-2021-0176>
6. *Новикова Е.В., Исаковская К.Л., Аницуткин О.Н., Иванов А.В.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 1. С. 48.
7. *Bharadwaj P.K., Lee A.M., Skelton B.W. et al.* // Aust. J. Chem. 1994. V. 47. № 2. P. 405.
<https://doi.org/10.1071/CH9940405>
8. *Raston C.L., Rawbottom G.L., White A.H.* // Dalton Trans. 1981. № 6. P. 1379.
<https://doi.org/10.1039/DT9810001379>
9. *Новикова Е.В., Заева А.С., Денисов Г.Л. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 103.
10. *Иванов А.В., Конзелко А.А., Герасименко А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 11. С. 1827.
11. *Бырько В.М.* Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
12. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
13. *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>
14. *Yin H.D., Li F., Wang D.* // J. Coord. Chem. 2007. V. 60. № 11. P. 1133.
<https://doi.org/10.1080/00958970601008846>
15. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
16. *Корнеева Е.В., Новикова Е.В., Лосева О.В. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 11. С. 707.
17. *Иванов А.В., Ивахненко Е.В., Герасименко А.В., Форилинг В.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 52.
18. *Гремlich Г.У.* Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений. М.: ООО “Брукер Оптик”, 2002. 93 с.
19. *Тарасевич Б.Н.* Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. М.: МГУ, 2012. 22 с.
20. *Bocian D.F., Pickett H.M., Rounds T.C., Strauss H.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 4. P. 687.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622010077>
21. *Boessenkool I.K., Boeyens J.C.A.* // J. Cryst. Mol. Struct. 1980. V. 10. № 1–2. P. 11.
<https://doi.org/10.1007/BF01209549>
22. *Entrena A., Campos J., Gomez J.A. et al.* // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 2. P. 337.
<https://doi.org/10.1021/jo951950j>
23. *Arda M., Ozturk I.I., Banti C.N. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 29026.
<https://doi.org/10.1039/C6RA01181K>
24. *Abrahams B.F., Hoskins B.F., Winter G.* // Acta Crystallogr. C. 1990. V. 46. № 3. P. 391.
<https://doi.org/10.1107/S0108270189007420>
25. *Mensforth E.J., Hill M.R., Batten S.R.* // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 403. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.02.019>
26. *Бацанов С.С.* // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 9. С. 1031.
27. *Hu S.-Z., Zhou Z.-H., Robertson B.E.* // Z. Kristallogr. 2009. V. 224. № 8. P. 375.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2009.1158>
28. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.
<https://doi.org/10.1039/C3DT50599E>
29. *Ge Z.-H., Qin P., He D. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces 2017. V. 9. № 5. P. 4828.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b14803>

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.02

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

© 2023 г. М. И. Петричко^а, И. А. Караваев^а, Е. В. Савинкина^{а, *}, М. С. Григорьев^б,
Г. А. Бузанов^с, В. М. Ретивов^д

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

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

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

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

*e-mail: savinkina@mirea.ru

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

В системах нитрат редкоземельного элемента (РЗЭ)–диметилформамид (DMF)–вода, которые могут быть использованы для получения наноразмерных оксидов РЗЭ методом горения растворов (solution combustion synthesis, SCS), обнаружено образование координационных соединений $[M(H_2O)_3(DMF)(NO_3)_3] \cdot H_2O$ ($M = La–Pr$) и $[M(DMF)_3(NO_3)_3]$ ($M = Sm–Lu, Y$). С помощью физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопия, РФА, РСА, элементный анализ, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия) определен их состав и установлены особенности строения, а также изучены процессы термолитиза в широком интервале температур. Показано, что конечными продуктами разложения комплексных соединений являются оксиды редкоземельных элементов.

Ключевые слова: лантаниды, амиды, SCS-метод, оксиды редкоземельных элементов

DOI: 10.31857/S0044457X22601821, **EDN:** FLPBBR

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание исследователей привлекает получение оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) при помощи методики самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1], частным случаем которого является метод горения растворов (solution combustion synthesis, SCS), который с успехом применяется для получения широкого круга функциональных материалов, их компонентов или предшественников: оксидов, сульфидов, нитридов, силикатов металлов в наноразмерном состоянии [2, 3]. В данном методе в состав реакционной смеси в виде раствора (обычно водного) входят различные компоненты, одни исполняют роль окислителя, другие – восстановителя (топлива). Инициатором экзотермической реакции служит нагревание. Обычно используются реакции горения растворов с участием органического топлива и нитратов различных элементов в качестве окислителя. В качестве горючего соединения могут быть использова-

ны разнообразные вещества: глицин [4–8], карбамид [9–13], ацетамид [14] и другие [15–19]. При этом органические вещества, используемые в качестве топлива, способны выступать в роли лигандов.

Актуальной задачей является поиск нового топлива для SCS. Одним из параметров, характеризующих возможность использования того или иного органического вещества в этом качестве, является теплота его сгорания. Одним из перспективных веществ, которое можно использовать в качестве топлива, является диметилформамид (DMF), удельная теплота сгорания (29.652 МДж/кг) которого значительно больше, чем мочевины (9.134 МДж/кг), часто применяемой в методе SCS.

Первой стадией процесса SCS является выпаривание растворов, содержащих окислитель и топливо; очевидно, что при этом могут образовываться комплексные соединения. Описано образование комплексных соединений ряда РЗЭ с диметилформамидом состава $Ln(DMF)_4(NO_3)_3$, где

$\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$; они охарактеризованы ИК-спектрами и данными по электропроводности в растворах; было предположено, что координационное число (**КЧ**) центрального атома равно 9 [20]. Описана кристаллическая структура соединения $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$; внутренняя сфера комплекса содержит три молекулы воды, молекулу диметилформамида, координированную через атом кислорода, и три бидентатные хелатирующие нитратные группы; **КЧ** неодима равно 10 [21]. Имеются также сведения о диметилформамидных комплексах РЗЭ с другими анионами: $\text{Ln}(\text{DMF})_8(\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$) [22], $[\text{Ln}(\text{DMF})_8]\text{I}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) и $[\text{Sc}(\text{DMF})_6](\text{I}_3)_3$ [23].

Синтез комплексных соединений нитратов РЗЭ с органическими соединениями, способными служить топливом в процессе SCS, и изучение их термического разложения дают возможность моделировать соответствующие методы получения наноразмерных оксидов РЗЭ.

Цель настоящей работы – выделение и исследование координационных соединений, которые образуются в растворах, содержащих нитрат РЗЭ и диметилформамид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза координационных соединений нитратов РЗЭ с DMF служили гидраты нитратов РЗЭ, полученные взаимодействием соответствующих карбонатов с 65%-ной азотной кислотой “х. ч.” с последующим концентрированием раствора до образования кристаллов, и диметилформамид “ос. ч.”. Диметилформамидные комплексы были синтезированы путем растворения навесок нитратов соответствующих редкоземельных элементов (1.29–1.34 г, 3.0 ммоль) в диметилформамиде (0.90 г, 12.0 ммоль). Молярное соотношение реагирующих компонентов было выбрано на основании данных [20]. Для лучшей гомогенизации добавляли 5 мл дистиллированной воды. Кристаллизацию комплексов проводили при температуре 23–25°C. Спустя ~60 сут наблюдали формирование кристаллов, окрашенных в цвет редкоземельного иона. Выход целевых продуктов составлял около 70–75%. В результате кристаллизации из растворов образуются соединения состава $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{La}$ (I), Ce (II), Pr (III), Nd (IV), и $[\text{M}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$, где $\text{M} = \text{Sm}$ (V), Eu (VI), Gd (VII), Tb (VIII), Dy (IX), Ho (X), Er (XI), Tm (XII), Yb (XIII), Lu (XIV), Y (XV).

		С	Н	N	M
Для комплекса I	Вычислено (мас. %)	7.66	3.19	11.91	29.55
	Найдено (мас. %)	7.90	3.30	12.05	29.67
Для комплекса II	Вычислено (мас. %)	7.64	3.18	11.88	29.74
	Найдено (мас. %)	7.75	3.34	11.94	29.80
Для комплекса III	Вычислено (мас. %)	7.63	3.18	11.86	29.85
	Найдено (мас. %)	7.69	3.25	11.98	29.94
Для комплекса IV	Вычислено (мас. %)	7.57	3.16	11.78	30.35
	Найдено (мас. %)	7.63	3.26	11.90	30.42
Для комплекса V	Вычислено (мас. %)	19.45	3.81	15.13	27.06
	Найдено (мас. %)	19.18	3.84	15.52	27.20
Для комплекса VI	Вычислено (мас. %)	19.39	3.79	15.08	27.27
	Найдено (мас. %)	19.35	3.79	15.12	27.34
Для комплекса VII	Вычислено (мас. %)	19.22	3.76	14.94	27.95
	Найдено (мас. %)	19.44	3.83	15.13	28.07
Для комплекса VIII	Вычислено (мас. %)	19.16	3.75	14.89	28.16
	Найдено (мас. %)	19.71	4.10	15.80	28.40
Для комплекса IX	Вычислено (мас. %)	19.04	3.73	14.80	28.62
	Найдено (мас. %)	19.04	3.71	15.02	28.77
Для комплекса X	Вычислено (мас. %)	18.96	3.71	14.74	28.92
	Найдено (мас. %)	18.55	3.64	14.30	29.10
Для комплекса XI	Вычислено (мас. %)	18.88	3.69	14.68	29.21
	Найдено (мас. %)	18.60	3.66	15.11	29.32
Для комплекса XII	Вычислено (мас. %)	18.83	3.69	14.63	29.42
	Найдено (мас. %)	18.55	3.61	14.26	29.58

Для комплекса XIII	Вычислено (мас. %)	18.69	3.66	14.53	29.92
	Найдено (мас. %)	18.33	3.56	14.23	30.08
Для комплекса XIV	Вычислено (мас. %)	18.63	3.65	14.48	30.15
	Найдено (мас. %)	18.63	3.61	14.44	30.28
Для комплекса XV	Вычислено (мас. %)	21.85	4.25	17.00	18.00
	Найдено (мас. %)	21.94	4.37	17.10	18.15

Содержание металла в полученных соединениях определяли методом комплексометрического титрования, содержание C, H и N — на приборе CHNS Flash EA 1112 (Thermo Finnigan Italia S.p.A, Италия). Погрешность определения не превышала 0.2–0.3%.

ИК-спектроскопические исследования координационных соединений проводили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 ООО “Инфраспек” в интервале 4000–420 см⁻¹. Образцы для съемки готовили прессованием в таблетках KBr. Погрешность измерения частот максимумов поглощения не превышала 3–4 см⁻¹.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение) в диапазоне углов 2θ 4°–50° с шагом по 2θ = 0.02° и выдержкой не менее 0.3 с/шаг. Дифрактограммы индентировали с использованием базы данных PDF-2 (2012).

Рентгеноструктурный эксперимент для монокристаллов проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение MoK_α). Параметры элементарной ячейки были уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности были введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [24]. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97) [25] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3) [26] по F² по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H молекул DMF размещены в геометрически вычисленных позициях с U_{изо}(H) = 1.2U_{экв}(C) для групп CH и U_{изо}(H) = 1.5U_{экв}(C) для групп CH₃, ориентацию групп CH₃ уточняли. Атомы H молекул воды в структуре [Pr(H₂O)₃(DMF)(NO₃)₃] · H₂O локализованы из разностного синтеза Фурье и уточнены с U_{изо}(H) = 1.5U_{экв}(O). Координаты атомов депонированы в Кембриджском центре структурных данных, депозиты CCDC 2205581–2205584.

Комплексный термический анализ (термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия) проводили на приборах Q500 и Q100 (Intertech, США) соответственно. Для проведения термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калори-

метрии образцы готовили по стандартной методике. Все измерения проводили в атмосфере воздуха (100 мл/мин), линейная скорость нагрева и охлаждения составляла 10 град/мин, погрешность измерения 0.01–0.02°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате взаимодействия нитратов всего ряда РЗЭ (кроме Pm) и DMF были получены комплексы состава [M(H₂O)₃(DMF)(NO₃)₃] · H₂O, где M = La–Nd, и [M(DMF)₃(NO₃)₃], где M = Sm–Lu, Y. Отметим, что комплекс [Nd(H₂O)₃(DMF)(NO₃)₃] · H₂O был структурно охарактеризован ранее [21].

Синтезированные комплексные соединения нитратов РЗЭ с DMF были исследованы с помощью ИК-спектроскопии (рис. S1–S14, табл. S1). Диметилформамид содержит в качестве потенциальных донорных атомов кислород и азот. Для установления характера координации представляет интерес полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы. Полоса поглощения при 1675 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями карбонильной группы в ИК-спектре чистого DMF, в ИК-спектрах комплексов сдвигается в более низкочастотную область, а именно к ~1650 см⁻¹. Следовательно, можно сделать вывод о характере координации амидных лигандов через атом кислорода карбонильной группы. Такое смещение полосы поглощения может быть обусловлено ослаблением связи CO в результате образования координационной связи лиганда с металлом через атом кислорода.

Свободный (некоординированный) нитрат-ион имеет четыре различные полосы поглощения: полосу симметричных валентных колебаний ν_s(NO) при 1050–1060 см⁻¹, полосу несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний ν_a(NO) при 1350–1400 см⁻¹ и две полосы деформационных колебаний δ(NO₃⁻) при 810–840 и 710–730 см⁻¹. При координации нитрат-иона происходит понижение его симметрии, в результате чего в ИК-спектре появляются следующие интенсивные полосы поглощения: симметричное колебание в области 970–1040 см⁻¹; валентное антисимметричное колебание, которое рас-

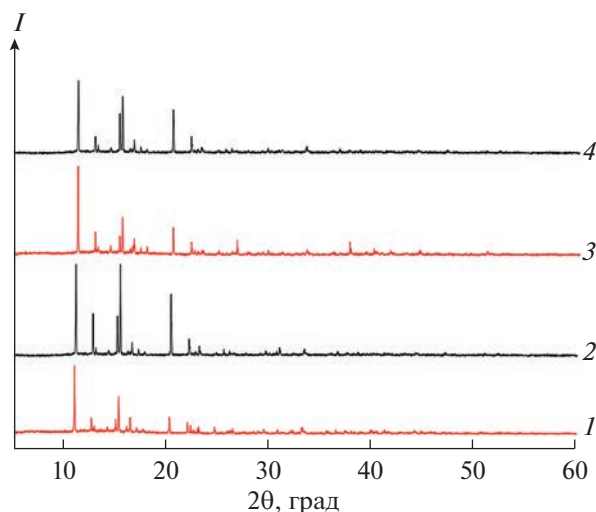


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы комплексов $[M(H_2O)_3(DMF)(NO_3)_3] \cdot H_2O$, $M = La$ (1); Ce (2); Pr (3); Nd (4).

щепляется на две полосы высокой интенсивности при $1550\text{--}1410$ и $1290\text{--}1250\text{ см}^{-1}$; неплоское колебание в области $830\text{--}800\text{ см}^{-1}$; плоское деформационное колебание, проявляющееся в виде двух полос поглощения в области $780\text{--}700\text{ см}^{-1}$ и около 680 см^{-1} [27]. В ИК-спектрах выделенных координационных соединений присутствуют полосы поглощения, характерные для нитрат-ионов, выполняющих роль бидентатных хелатирующих лигандов. Полосы поглощения некоординированных (свободных) нитрат-ионов в ИК-спектрах отсутствуют.

Соединения $[M(H_2O)_3(DMF)(NO_3)_3] \cdot H_2O$ ($M = La, Ce, Pr$) изоструктурны изученному ранее комплексу неодима аналогичного состава [21] (рис. 1). Комплексы кристаллизуются в триклинной сингонии. Центральные ионы координируют вокруг себя одну молекулу диметилформамида, три молекулы воды и три бидентатно-хелатных нитрат-иона. Молекулярная структура гидрата *трис*(нитрато-О,О)(N,N-диметилформамид-О)триаквапразеодима(III), для которого выполнен рентгеноструктурный анализ, представлена на рис. 2.

В работе [21] координационный полиэдр (КП) атома Nd описан как двухшапочная квадратная антипризма. При этом все грани КП являются треугольниками, а максимальные отклонения атомов от плоскостей двух квадратных оснований антипризмы составляют $0.128(5)$ и $0.172(5)\text{ Å}$. Однако нам представляется более корректным описание КП в виде клинокороны, имеющей две “квадратные” грани (рис. 3). Максимальные отклонения атомов от плоскостей этих граней составляют для комплекса Pr $0.0149(8)$ и $0.0598(7)\text{ Å}$,

а для описанного в работе [21] комплекса Nd — 0.032 и 0.026 Å . Таким образом, разделение “квадратных” граней на две треугольные представляется необоснованным.

Основные кристаллографические характеристики комплекса приведены в табл. 1, длины связей, валентные и торсионные углы — в табл. S2.

Наименьшее значение длины приходится на связь $Pr\text{--}O$ молекулы N,N-диметилформамида. Величина валентного угла $PrO1C1$ (163.26°) указывает на преимущественно ионный характер связывания [28, 29]. Анализ торсионных углов показывает, что координированная молекула диметилформамида и координированные нитрат-ионы демонстрируют незначительное отклонение от плоской геометрии.

Обычно в соединениях, содержащих донорные атомы кислорода и азота, имеется достаточно большое количество водородных связей [30–32], однако в случае диметилформамида атом азота закрыт метильными группами, что препятствует формированию водородных связей типа $N\text{--}H\cdots O$. Поэтому в комплексе гидрата *трис*(нитрато-О,О)(N,N-диметилформамид-О)триаквапразеодима(III) водородные связи образованы только молекулами воды и нитрат-ионами (табл. S3).

Координационные соединения нитратов PЗЭ с диметилформамидом состава $[M(DMF)_3(NO_3)_3]$ ($M = Sm\text{--}Lu, Y$) являются изоструктурными (рис. 4). Во всей серии соединений отсутствуют как координированные, так и внешнесферные молекулы воды.

Методом рентгеноструктурного анализа изучена структура этих соединений на примере диспрозия, эрбия и иттрия.

Основные кристаллографические характеристики IX представлены в табл. 1. В структуре молекулярного комплекса $[Dy(DMF)_3(NO_3)_3]$ центральный ион диспрозия координирует вокруг себя три монодентатные молекулы диметилформамида и три бидентатно-хелатных нитрат-иона. Молекулярная структура комплекса $[Dy(DMF)_3(NO_3)_3]$ показана на рис. 5. Одна молекула DMF разупорядочена по двум ориентациям вокруг направления $O\text{--}N$.

Координационное число иона диспрозия равно 9. Тип полиэдра — трехшапочная тригональная призма, в которой в роли шапок выступают атомы кислорода нитрат-ионов (рис. 6).

Длины связей, валентные и торсионные углы представленного комплекса приведены в табл. S4. В комплексе IX связи $Dy\text{--}O$ молекул N,N-диметилформамида значительно короче, чем связи $Dy\text{--}O$ бидентатно-хелатных нитрат-ионов. Стоит отметить, что одна молекула N,N-диметилформамида оказывается сильно разупорядоченной за счет вращения вокруг связи $C\text{--}N$. Значе-

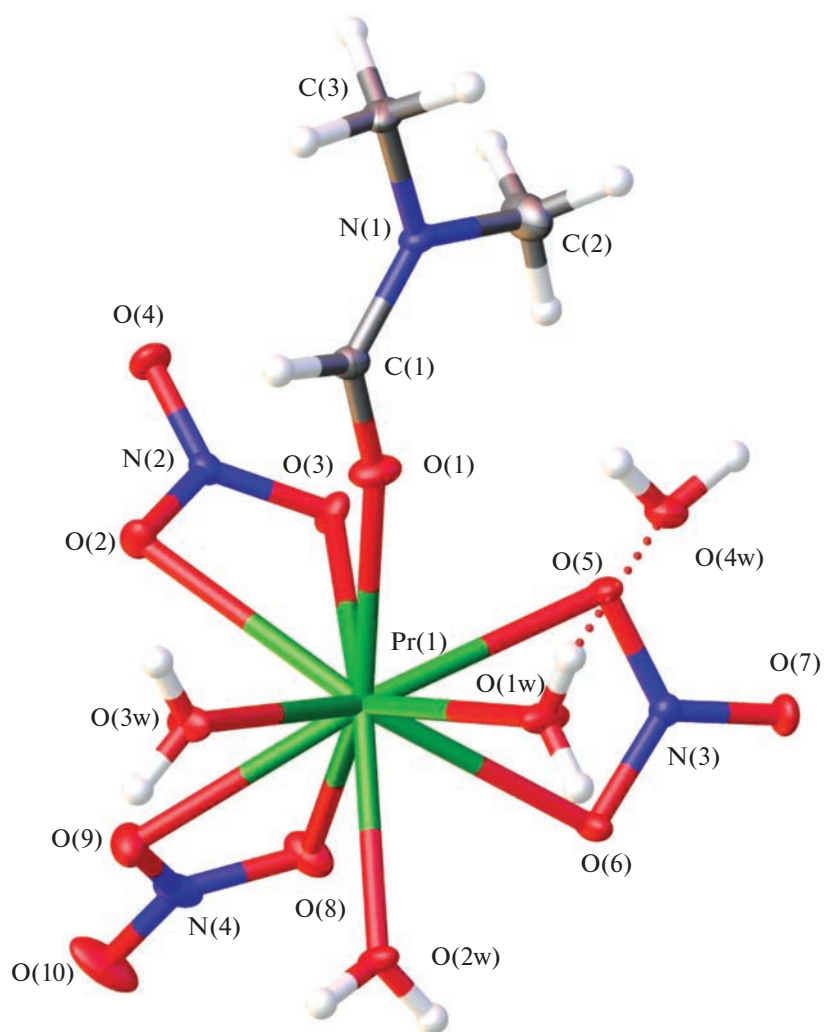


Рис. 2. Молекулярная структура $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

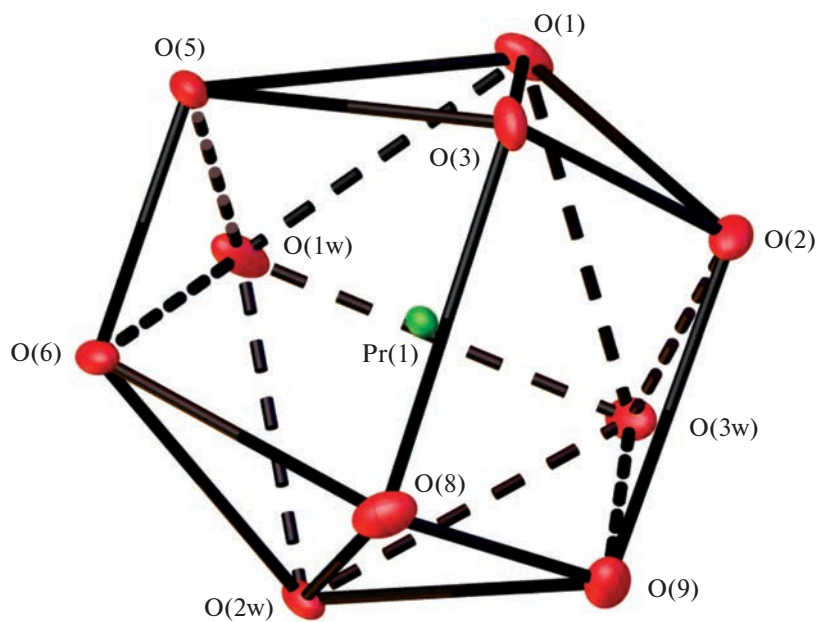


Рис. 3. Координационный полиэдр атома Pr в структуре $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные для комплексов III, IX, XI, XV

Параметр	III	IX	XI	XV
Эмпирическая формула	$C_3H_{15}N_4O_{14}Pr$	$C_9H_{21}N_6O_{12}Dy$	$C_9H_{21}N_6O_{12}Er$	$C_9H_{21}N_6O_{12}Y$
<i>M</i>	472.10	567.82	572.58	494.23
Размеры кристалла, мм	$0.400 \times 0.220 \times 0.200$	$0.300 \times 0.200 \times 0.120$	$0.240 \times 0.120 \times 0.800$	$0.400 \times 0.200 \times 0.180$
λ , нм	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Триклинная	Орторомбическая	Орторомбическая	Орторомбическая
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>Pca</i> 2 ₁
<i>a</i> , Å	7.2345(3)	14.8118(8)	14.6589(12)	14.7962(10)
<i>b</i> , Å	9.0203(4)	10.0661(6)	10.0173(8)	10.0461(7)
<i>c</i> , Å	12.3108(6)	13.3239(7)	13.2597(11)	13.3216(10)
α , град	74.712(1)	90	90	90
β , град	73.883(1)	90	90	90
γ , град	85.190(1)	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	744.43(6)	1986.55(19)	1947.1(3)	1980.2(2)
<i>T</i> , К	100	100	100	100
<i>Z</i>	2	4	4	4
ρ , г/см ³	2.106	1.899	1.953	1.658
μ , мм ⁻¹	3.352	3.831	4.381	3.015
Число независимых отражений	4339	8615	5569	5062
GooF	1.069	1.000	1.007	0.996
$R_1/wR_2 [I \geq 2\sigma(I)]$	0.0188/0.0371	0.0227/0.0442	0.0223/0.0452	0.0349/0.0594

ния валентных углов DyOC не превышают 140°. По величинам торсионных углов можно сказать, что в $[Dy(DMF)_3(NO_3)_3]$ две координированные молекулы N,N-диметилформамида почти плоские (отклонение от 180° составляет всего 2.35°), а третья молекула, как уже было отмечено выше, сильно разупорядочена. Что касается нитрат-ионов, то они имеют почти плоское строение. Значения торсионных углов лежат в пределах 173°–177°. Важным отличием в строении N,N-диметилформамидных комплексов состава 1 : 3 от комплексов состава 1 : 1 является отсутствие в них как внутримолекулярных, так и межмолекулярных водородных связей.

Аналогичное строение имеют комплексы $[Er(DMF)_3(NO_3)_3]$ и $[Y(DMF)_3(NO_3)_3]$ (табл. 1).

При переходе от диспрозия к эрбию наблюдается укорочение как связей металл–кислород молекул N,N-диметилформамида, так и связей металл–кислород бидентатно-хелатных нитрат-ионов, что обусловлено уменьшением радиуса центрального атома; для комплекса иттрия эти значения являются промежуточными (табл. S4–S6). Значения валентных и торсионных углов лежат в одних и тех же пределах.

Полученные комплексы были исследованы методом термического анализа (табл. 2). Термограммы комплексов представлены на рис. S15–S28.

Можно отметить, что для комплекса $[La(H_2O)_3(DMF)(NO_3)_3] \cdot H_2O$ наблюдается несколько экзотермических эффектов, которые могут быть обусловлены образованием как промежуточных основных нитратов, так и основных карбонатов. Формирование оксидной фазы в данном случае наступает при достаточно высокой температуре. Для комплекса $[Ce(H_2O)_3(DMF)(NO_3)_3] \cdot H_2O$ формирование оксидной фазы CeO_2 происходит при довольно низкой температуре по сравнению с соединениями празеодима и неодима того же состава. Для комплексов состава 1 : 3 термограммы однотипны, что указывает на одинаковый путь термолитического разложения. Рассмотрим основные стадии термического разложения на примере термограммы комплекса $[Ho(DMF)_3(NO_3)_3]$ (рис. 7).

При температуре 124°C потеря массы образца составляет 2.6% и связана, видимо, с удалением остаточного количества воды. В интервале температур 229–329°C потеря массы образца составляет 58.06% и наблюдается сильный экзотермический эффект, который, вероятно, обусловлен окислением ди-

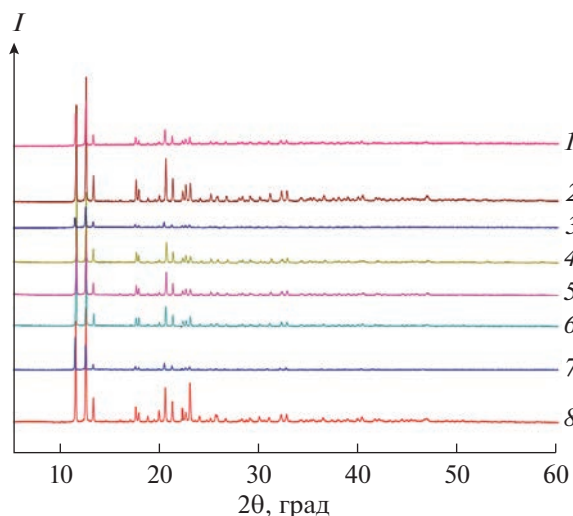


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы комплексов $[M(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$, $M = \text{Dy}$ (1); Er (2); Eu (3); Yb (4); Tm (5); Ho (6); Gd (7); Y (8).

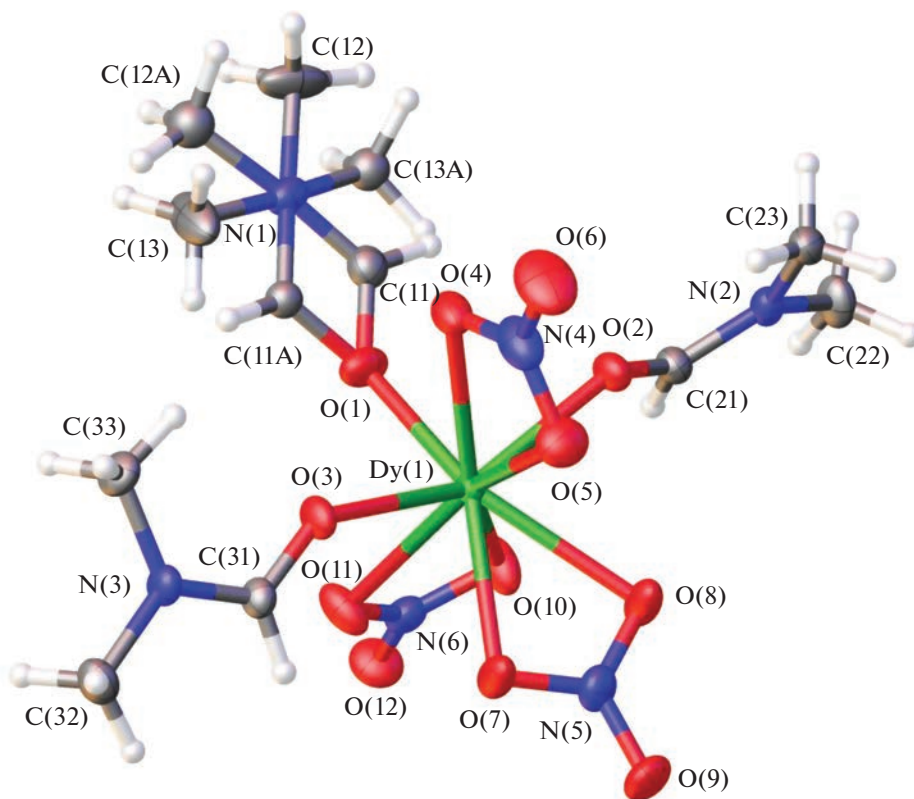


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса $[\text{Dy}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$.

метилформамида с образованием основного нитрата $\text{HoO}(\text{NO}_3)$. Формирование фазы основного нитрата подтверждают данные ИК-спектроскопии. В интервале температур $400\text{--}600^\circ\text{C}$ наблюдается небольшой эндоэффект при 439°C , который, по-видимому, связан с разложением основ-

ного нитрата, и два небольших экзоэффекта при 516 и 580°C , вероятно, обусловленных образованием оксидной фазы. Общая потеря массы при температуре 800°C составляет 69.17% , что соответствует образованию оксида гольмия. Следует отметить, что, в отличие от аналогичных карба-

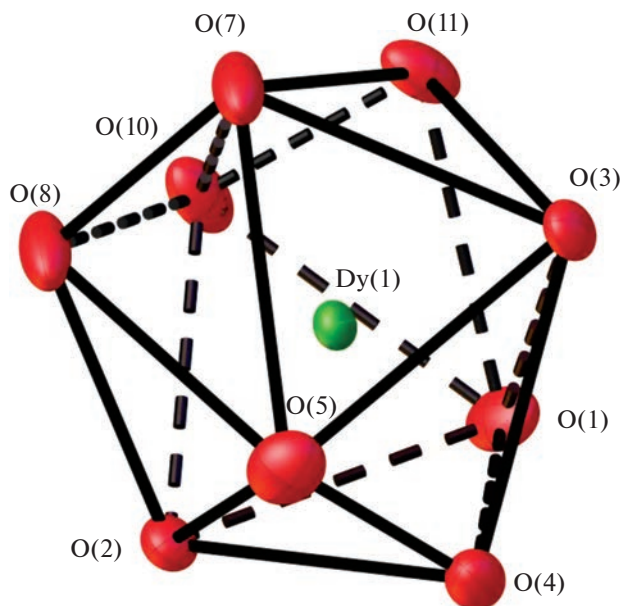


Рис. 6. Координационный полиэдр атома Dy в структуре комплекса $[\text{Dy}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$.

мидных соединений [33, 34], полное окисление входящего в состав комплекса диметилформамида только за счет восстановления нитратных групп невозможно, обязательным является участие кислорода. Это связано с повышенным содержанием углерода в составе лиганда.

Результаты термического анализа комплексов показывают, что самораспространяющийся вы-

сокотемпературный синтез происходит в интервале от 200 до 350°C, оксиды формируются при 320–710°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При взаимодействии нитратов РЗЭ с диметилформамидом образуются комплексные соедине-

Таблица 2. Результаты термического анализа комплексов нитратов редкоземельных элементов с N,N-диметилформамидом $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{M}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$, °C

Комплекс	M	Эндо-эффекты	Экзо-эффекты	Температурные интервалы SCS	Температура формирования оксида
I	La	147; 200; 422; 481; 530; 682; 700	297	220–350	710
II	Ce	88; 138	214; 296	140–300	320
III	Pr	94; 152; 308; 410	285	160–310	420
IV	Nd	95; 158; 310; 410	290	160–320	425
V	Sm	55; 90; 453	281	250–304	642
VI	Eu	102; 301; 454	271	225–315	475
VII	Gd	111	270	220–294	450
VIII	Tb	53; 221; 305; 391	275	230–280	400
IX	Dy	120; 301; 447; 553	277	240–300	470
X	Ho	125; 229; 439; 580	269; 329; 516	229–320	600
XI	Er	127; 431; 480	276; 337	225–330	470
XII	Tm	129; 221; 423; 492	265	220–325	550
XIII	Yb	129; 229; 501	264	220–330	505
XIV	Lu	127; 173; 339	263	225–294	502
XV	Y	124; 454	284	240–300	500

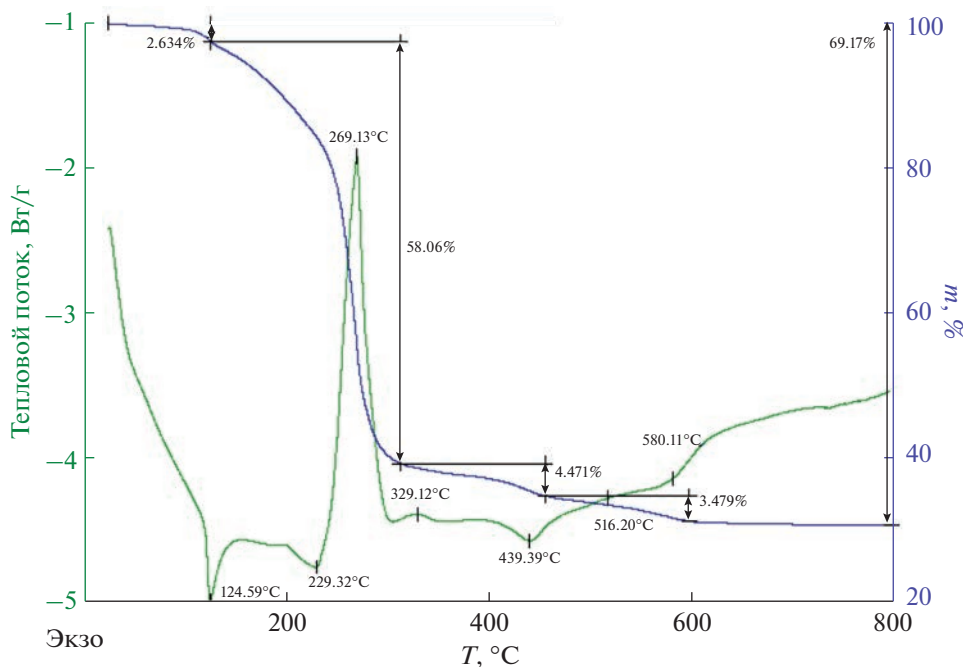


Рис. 7. Термограмма комплекса $[\text{Ho}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$.

ния $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{La} - \text{Nd}$) и $[\text{M}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Sm} - \text{Lu}, \text{Y}$). Соединения одинакового состава изоструктурны. Удивительным является тот факт, что центральные атомы с большим радиусом координируют меньшее число органических лигандов, а уменьшение координационного числа при уменьшении радиуса центрального атома осуществляется путем замены трех координированных молекул воды на две молекулы диметилформамида.

Термическое разложение полученных комплексных соединений моделирует процесс синтеза оксидов РЗЭ методом SCS. Полученные результаты свидетельствуют о том, что диметилформамид может служить эффективным топливом при получении РЗЭ методом SCS. Особенности термолитиза индивидуальных комплексов могут быть использованы для оптимизации данного процесса.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Элементный анализ выполнен в Центре коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России. Рентгенофазовый анализ проведен в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН. Термический анализ выполнен с использованием оборудования Центра совместного использования средств Национального исследовательского центра Курчатовского института «Исследовательский центр—ИРЕА», рентгеноструктурный анализ — в Центре коллективно-

го пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1–S14. ИК-спектры комплексов.

Рис. S15–S28. Термограммы комплексов.

Таблица S1. Отнесение частот в ИК-спектрах комплексах нитратов РЗЭ с DMF.

Таблица S2. Значения длин связей и валентных углов для комплекса $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III).

Таблица S3. Характеристики наиболее важных водородных связей в комплексе $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III).

Таблица S4. Значения длин связей и валентных углов для комплекса $[\text{Dy}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$ (IX).

Таблица S5. Значения длин связей и валентных углов для комплекса $[\text{Er}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$ (XI).

Таблица S6. Значения длин связей и валентных углов для комплекса $[\text{Y}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$ (XV).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis / Eds. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A. et al. Amsterdam: Elsevier, 2017.

2. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 23. P. 14493. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
3. Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P. // Proc. Combust. Inst. 2007. V. 31. № 2. P. 1789. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.052>
4. Ghosh S.K., Patra S.N., Roy S.K. et al. // Ratio. 2008. V. 1. № 2. P. 130.
5. Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S. // Alche J. 2011. V. 57. № 12. P. 3473. <https://doi.org/10.1002/aic.12537>
6. Christy A.J., Umadevi M. // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. № 10. P. 4248. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.072>
7. Cross A., Roslyakov S., Manukyan K.V. et al. // J. Phys. Chem. 2014. V. 118. № 45. P. 26191. <https://doi.org/10.1021/jp508546n>
8. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Russkikh O.V. et al. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2015. V. 24. № 2. P. 83. <https://doi.org/10.3103/S106138621502003X>
9. Zhu Z., Zhang Y., Zhang Y. et al. // Materials. 2019. V. 12. № 6. P. 896. <https://doi.org/10.3390/ma12060896>
10. Sahu R.K., Ray A.K., Das S.K. et al. // J. Mater. Res. 2006. V. 21. № 7. P. 1664. <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0211>
11. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120759. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120759>
12. Abu-Zied B.M. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 471. P. 246. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.007>
13. Kingsley J.J., Manickam N., Patil K.C. // Bull. Mater. Sci. 1990. V. 13. № 3. P. 179. <https://doi.org/10.1007/BF02744944>
14. Pathan A.A., Desai K.R., Vajapara S., Bhasin C.P. // Adv. Nanopart. 2018. V. 7. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.4236/anp.2018.71003>
15. Pathan A.A., Desai K.R., Bhasin C. // Int. J. Nano. Chem. 2017. V. 3. P. 21. <https://doi.org/10.18576/ijnc/030201>
16. Deshpande K., Mukasyan A., Varma A. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 16. P. 4896. <https://doi.org/10.1021/cm040061m>
17. Bai J., Meng F., Wei C. et al. // Ceram. Silik. 2011. V. 55. № 1. P. 20.
18. Mukasyan A.S., Dinka P. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2007. V. 16. № 1. P. 23. <https://doi.org/10.3103/S1061386207010049>
19. Voskanyan A.A., Chan K.Y. // J. Exp. Nanosci. 2015. V. 6. № 6. P. 466. <https://doi.org/10.1080/17458080.2013.843028>
20. Krishnamurthy S.S., Soundararajan S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 8. P. 1689. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80071-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80071-4)
21. Dao C.N., Rudert R., Luger P. et al. // Acta Crystallogr. 1992. V. C48. № 8. P. 449. <https://doi.org/10.1107/S0108270191009939>
22. Krishnamurthy S.S., Soundararajan S. // Can. J. Chem. 1969. V. 47. № 6. P. 995. <https://doi.org/10.1139/v69-157>
23. Hoch C. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2020. V. 235. № 8–9. P. 401. <https://doi.org/10.1515/zkri-2020-0071>
24. Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
26. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 714. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
27. Накамото К. // ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
28. Hay B.P., Hancock R.D. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 21. № 1. P. 61. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00366-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00366-0)
29. Hay B.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 22. P. 5887. <https://doi.org/10.1021/ic980641j>
30. Hansen P.E. // Molecules. 2021. V. 26. № 9. P. 2409. <https://doi.org/10.3390/molecules26092409>
31. Shi X., Bao W. // Front. Chem. 2021. V. 9. P. 723718. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.723718>
32. Рукк Н.С., Шамсиев Р.С., Альбов Д.В., Мудрецова С.Н. // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 2. С. 113. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-113-124>
33. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. // Polyhedron. 2020. V. 192. P. 114875. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114875>
34. Караваев И.А., Савинкина Е.В., Григорьев М.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1080.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПИНОВОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ХИРАЛЬНЫХ ПЛАТИНОВЫХ НАНОТРУБОК© 2023 г. П. Н. Дьячков^a, *, Н. А. Ломакин^a^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: p_dyachkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.10.2022 г.

После доработки 06.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

С целью изучения электронных и спиновых свойств одностенных платиновых нанотрубок с помощью релятивистского метода симметризованных линейаризованных присоединенных цилиндрических волн рассчитаны два ряда хиральных нанотрубок: Pt(5, n_2) с $1 \leq n_2 \leq 4$ и Pt(10, n_2) с $1 \leq n_2 \leq 9$ радиусами от 2.24 до 7.78 Å. Во всех трубках наблюдается характерное для соединений с полуметаллическим типом зонной структуры пересечение потолка валентной зоны и дна зоны проводимости с уровнем Ферми. Спин-орбитальная связь проявляется как расщепление нерелятивистских дисперсионных кривых, которое может превышать 0.5 эВ для зон вблизи энергий Ферми и убывает при переходе к внутренним состояниям валентной зоны и нанотрубкам большего диаметра. Значения спиновых плотностей состояний для электронов со спином вверх и вниз на уровне Ферми заметно различаются, что можно использовать для создания чисто спиновых токов через нанотрубки с помощью переменного электрического напряжения. Более всего для этого подходят нанотрубки (5, 3) и (10, 7).

Ключевые слова: хиральность, цилиндрические волны, спин-орбитальное взаимодействие, спиновые токи, наноэлектроника

DOI: 10.31857/S0044457X2260181X, EDN: FLOVWL

ВВЕДЕНИЕ

Для получения нанотрубок из благородных металлов разработаны различные методики [1–7]. Так, одностенные платиновые нанотрубки можно получать методом электронно-лучевого утончения платиновых нанопроводов, и они могут обладать отличными механическими и электронными свойствами [8–14].

Геометрически одностенные платиновые нанотрубки имеют вид цилиндрических поверхностей, покрытых правильными шестиугольниками с одним атомом Pt в центре каждого шестиугольника (рис. 1). Нанотрубки могут различаться диаметром и ориентацией шестиугольников относительно цилиндрической оси z . Геометрия нанотрубок определяется межатомным расстоянием $d_{\text{Pt-Pt}} = 2.82$ Å и ориентацией гексагональных ячеек относительно оси нанотрубки и описывается двумя целочисленными индексами (n_1 , n_2), где $n_1 > 0$ и $0 \leq n_2 \leq n_1$. Нанотрубки обладают симметрией относительно винтовых трансляций $S(h, \omega)$, представляющих собой сдвиги вдоль оси нанотрубки на расстояние h с одновременными поворотами на угол ω :

$$h = n_3^{1/2} d_{\text{Pt-Pt}} / [2(n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2)^{1/2}], \quad (1)$$

$$\omega = 2\pi [p_1 n_1 + p_2 n_2 + 0.5(p_2 n_1 + p_1 n_2)] / (n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2). \quad (2)$$

Целые положительные числа p_1 и p_2 получают из уравнения $p_2 n_1 - p_1 n_2 = n$, где n – наибольший общий делитель чисел n_1 и n_2 . Трубки (n , n) и (n , 0) обладают инверсионной симметрией и являются нехиральными. Для других трубок характерна левая или правая винтовая ось, т.е. они хиральные и обладают рядом интересных свойств, которые отсутствуют в нехиральных трубках.

Электронные свойства платиновых нанотрубок могут резко отличаться от аналогичных свойств металлической платины [15–18], поскольку атомы Pt в нанотрубках окружены тремя соседними атомами, а в объемной платине – двенадцатью. Кроме того, большое разнообразие структур нанотрубок должно приводить к вариациям их электронных свойств.

Расчеты электронной зонной структуры платиновых нанотрубок ограничены работами [19–22]. В работе [19] определены дисперсионные кривые нехиральных Pt-нанотрубок (6, 6) и (13, 13). В рабо-

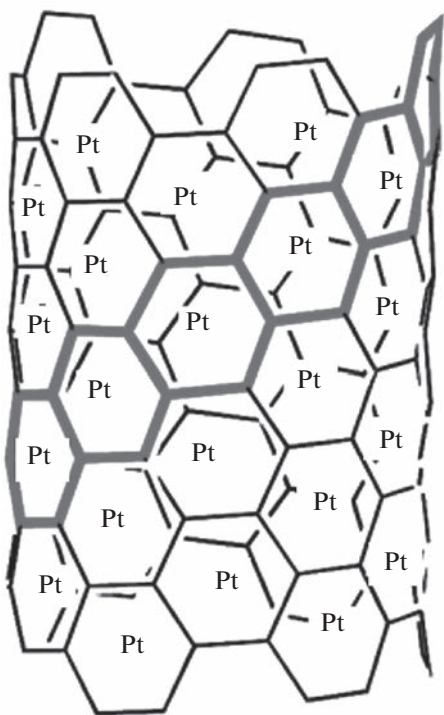


Рис. 1. Структура одностенной платиновой нанотрубки.

те [20] вычислены электронные уровни, магнитные моменты и плотности состояний Pt-нанотрубок конечной длины. С помощью кластерных расчетов и модели сверхъячейки [22] были определены плотности состояний только двух хиральных Pt-нанотрубок: (6, 4) и (5, 3). Следует отметить, что спин-орбитальным взаимодействием в расчетах [19–22] пренебрегали, но платина – тяжелый металл, и для ее соединений спин-орбитальное взаимодействие следует учитывать. Учет спин-орбитальной связи для нанотрубок из благородных металлов [23–26] и даже для соединений легких элементов, например углеродных или кремниевых нанотрубок [27–31], приводит к существенному усложнению их зонной структуры за счет расщепления энергетических зон и образования спин-орбитальных щелей.

В последние годы большой интерес вызывают вопросы спин-орбитального взаимодействия в хиральных квазиодномерных (1D) системах [32–38]. Напомним, что химическое соединение называется хиральным, если оно не может быть совмещено со своим зеркальным изображением, при этом одно из них обладает левовинтовой, а другое – правовинтовой спиральностью. В хиральных соединениях возможно образование спиновых токов, при этом спиновые токи и сами становятся хиральными. Электроны со спинами определенной спиральности перемещаются легче сквозь хиральный материал, если их спиральность сов-

падает со спиральностью самого соединения. Напротив, различие спиральности соединения и электронного спина снижает подвижность электронов. Причина этого в том, что вероятность $\tau_{\uparrow\uparrow}$ туннелирования электронов сквозь хиральный барьер больше, когда спиральности барьера и спинов параллельны, по сравнению с вероятностью $\tau_{\uparrow\downarrow}$, когда они антипараллельны ($\tau_{\uparrow\uparrow} > \tau_{\uparrow\downarrow}$). Этот эффект, называемый спиновой селективностью, индуцированной хиральностью, может использоваться для спин-зависимого переноса и туннелирования электронов, фильтрации электронов с разными спинами, для записи и передачи информации в квантовых вычислениях [34–40].

Цель настоящей работы – изучение электронных и спиновых свойств одностенных платиновых нанотрубок как возможных материалов спинтроники. Для этого с помощью релятивистского метода симметризованных линейаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) [32, 33] рассчитаны спин-зависимые зонные структуры и полные и спиновые плотности электронных состояний для двух рядов хиральных нанотрубок (n_1, n_2): Pt(5, n_2) с $1 \leq n_2 \leq 4$ и Pt(10, n_2) с $1 \leq n_2 \leq 9$.

МЕТОД РАСЧЕТА

Метод ЛПЦВ представляет собой распространение на соединения с цилиндрической геометрией хорошо известного в теории кристаллов метода линейаризованных присоединенных плоских волн. Расчеты основаны на двухкомпонентном релятивистском гамильтониане:

$$H = -\Delta + V + \frac{1}{c^2} \boldsymbol{\sigma} [(\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p})], \quad (3)$$

где первые два слагаемых – нерелятивистская часть оператора, третье – оператор спин-орбитального взаимодействия. Используются атомные единицы Ридберга, c – скорость света, $\boldsymbol{\sigma}$ – матрица Паули. Для электронного потенциала $V(\mathbf{r})$ в области атомов берется его сферически симметричная часть $V(r)$ и с помощью слейтеровского потенциала $\rho^{1/3}$ рассчитывается обменное взаимодействие. В пространстве между атомами вплоть до двух непроницаемых барьеров (внешнего и внутреннего) потенциал V считается постоянным и выбирается за начало отсчета энергии ($V = 0$). Расстояние между потенциальными барьерами (5.8 Å) выбрано равным полусумме ковалентного и ван-дер-ваальсового диаметров атома платины.

В качестве исходной информации используется геометрия нанотрубки. Хиральные нанотрубки могут обладать очень большими (в пределах бесконечными) трансляционными ячейками, но учет винтовой и вращательной симметрии трубок поз-

воляет свести минимальную ячейку любой Pt-трубки к одному атому, что делает возможным применение метода к любой одностенной платиновой трубке. Для этого выбирается один атом на цилиндрической поверхности, а затем с помощью операторов винтовой ($S(h, \omega)$) и вращательной (C_n) симметрии определяется расположение остальных атомов нанотрубки. Свойства симметрии используются при записи базисных функций и расчете матричных элементов гамильтониана (3), как это подробно описано в [32]. В результате расчетов собственные электронные состояния определяются двумя квантовыми числами, а именно: волновым вектором $-\pi/h \leq k \leq \pi/h$, соответствующим винтовым трансляциям, и вращательным квантовым числом $L = 0, 1, \dots, n - 1$, если $n \neq 1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера на рис. 2 представлены результаты расчетов зонной структуры и плотности спиновых состояний нанотрубки Pt(5, 3). В соответствии с электронной конфигурацией атома Pt $5d^9 6s^1$ с десятью валентными электронами и одним атомом в ячейке результаты представляются в очень простом виде — десятью спин-зависимыми дисперсионными кривыми валентной зоны, выше которых расположены состояния зоны проводимости. Уровень Ферми четко разделяет кривые валентной зоны и зоны проводимости. Граничные дисперсионные кривые этих зон не пересекаются, но наблюдается перекрытие потолка валентной зоны и дна зоны проводимости с уровнем Ферми, характерное для соединений с полуметаллическим типом зонной структуры.

Заметим, что дисперсионные кривые асимметричны относительно замены k на $-k$:

$$E_\alpha(k) = E_\beta(-k), \quad (4)$$

т.е. при изменении знака волнового вектора k энергия электронов сохраняется, но поляризация спина меняется на противоположную. Импульсы электронов для состояний $E_\alpha(k)$ и $E_\beta(-k)$ совпадают по абсолютной величине, но имеют противоположное направление:

$$dE_\alpha(k)/dk = -dE_\beta(-k)/dk. \quad (5)$$

Спин-орбитальная связь проявляется как сильное расщепление нерелятивистских дисперсионных кривых, которое может достигать 0.5 эВ для зон вблизи энергии Ферми. При переходе к внутренним состояниям валентной зоны спин-орбитальное расщепление зон ослабевает до ~0.1 эВ. Спиновые поляризации для расщепленных пар зон противоположны. Для положительных значений волнового вектора k спин вверх (α) соответствует случаю совпадения (правовинтовых) спиральностей нанотрубки и спина, а для спина вниз (β) с левовинтовой спиральностью они противопо-

ложны. Напротив, для отрицательных значений волнового вектора k спиральность нанотрубки совпадает со спиральностью β -электронов, но противоположна для α -электронов.

Обратимся теперь к приведенным на рис. 2г спин-зависимым плотностям состояний для электронов со спином вверх $N(\alpha)|_{k>0}$ и спином вниз $N(\beta)|_{k>0}$ для положительных значений волнового вектора $k > 0$, что отвечает перемещению электронов в направлении оси z , а также к рис. 2в с аналогичными плотностями спиновых состояний $N(\alpha)|_{k<0}$ и $N(\beta)|_{k<0}$ для случая $k < 0$, соответствующего перемещению электронов со спинами α и β против оси z нанотрубки. Можно видеть, что для противоположного направления $N(\alpha)|_{k<0}$ и $N(\beta)|_{k<0}$ удовлетворяют соотношениям:

$$N(\alpha)|_{k<0} = N(\beta)|_{k>0}, \quad N(\beta)|_{k<0} = N(\alpha)|_{k>0}, \quad (6)$$

согласно которым спиновая плотность состояний не меняется при одновременном изменении направления движения электронов и их спинов.

Важно, что на уровне Ферми резко различаются значения плотностей спиновых состояний $N_F(\alpha)$ и $N_F(\beta)$, и эти различия можно использовать для создания чисто спинового тока через нанотрубку, под которым понимают пространственное перемещение электронов с конечной спиновой поляризацией, но с нулевым переносимым зарядом [36, 40]. Более всего для этого подходят нанотрубки с большей и, как показано ниже, положительной спиновой поляризуемостью на уровне Ферми:

$$\begin{aligned} P_F &= N_F(\alpha)|_{k>0} - N_F(\beta)|_{k>0} = \\ &= N_F(\beta)|_{k<0} - N_F(\alpha)|_{k<0}. \end{aligned} \quad (7)$$

Нанотрубка (5, 3) с $N_F(\alpha)|_{k>0} = 0.075$, $N_F(\beta)|_{k>0} = 0.04$ и $P_F = 0.035$ состояний/эВ удовлетворяет этим условиям. В этом случае для положительного направления оси z концентрация подвижных электронов со спином α почти в два раза больше, чем со спином β , а для противоположного направления, согласно соотношениям (6), во столько же раз больше концентрация подвижных электронов со спином β , чем со спином α . Величины спиновых токов в положительном направлении оси $z > 0$ для электронов со спинами α и β должны быть пропорциональны вероятностям туннелирования электронов сквозь хиральные потенциальные барьеры и концентрации электронов с данным спином на уровне Ферми: $I(\alpha)_{z>0} \sim \tau_{\uparrow\uparrow} N(\alpha)|_{k>0}$ и $I(\beta)_{z>0} \sim \tau_{\uparrow\downarrow} N(\beta)|_{k>0}$ (спиральности нанотрубки и α -спина параллельны, для β -спина они антипараллельны). Поскольку $\tau_{\uparrow\uparrow} > \tau_{\uparrow\downarrow}$ и $N(\alpha)|_{k>0} > N(\beta)|_{k>0}$, имеем $I(\alpha)_{z>0} > I(\beta)_{z>0}$, т.е. в направлении $z > 0$ нанотрубки (5, 3) будут перемещаться преимущественно электроны со спином α . В противоположном направлении совпадают

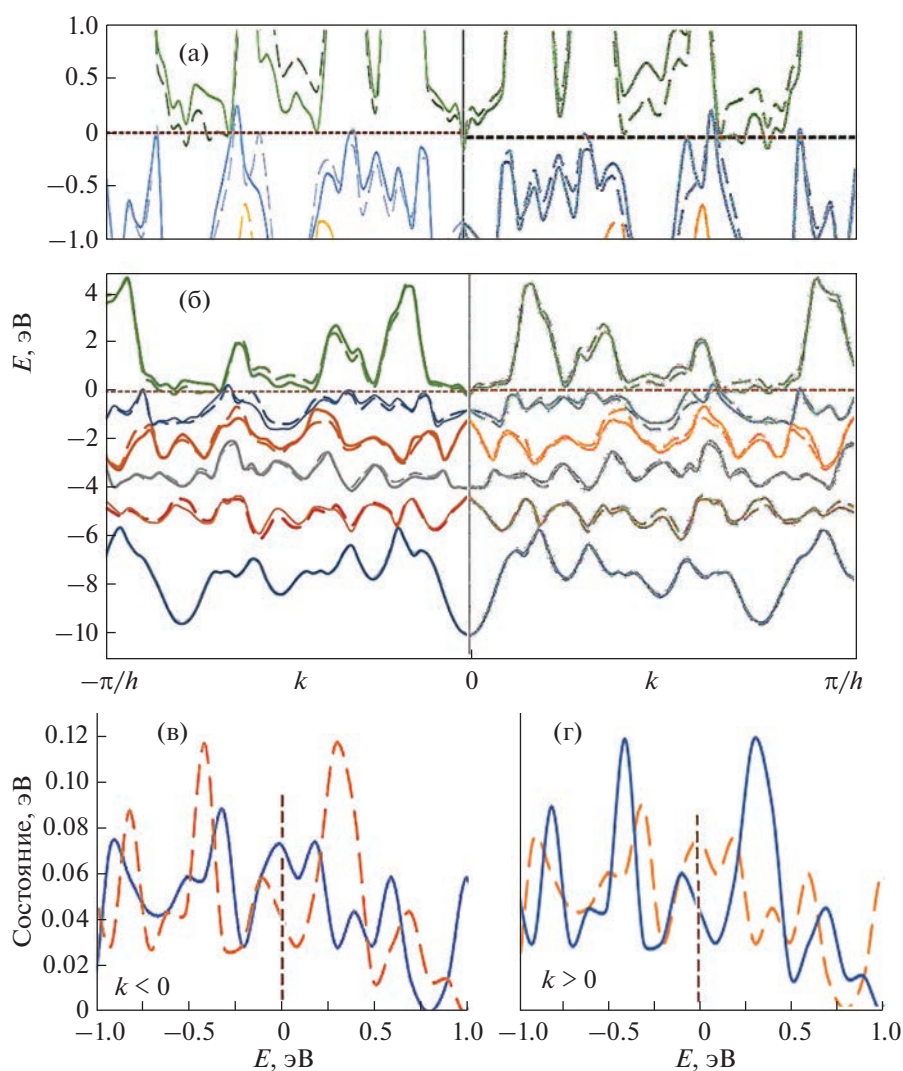


Рис. 2. Электронное строение хиральной нанотрубки (5, 3). Зонная структура (а, б) и плотности электронных состояний $N(\alpha)$ и $N(\beta)$ для спинов вверх и вниз и волновых векторов $k < 0$ (в) и $k > 0$ (г). Сплошные и штриховые линии соответствуют состояниям со спинами α и β . Дисперсионные кривые в области энергии Ферми представлены также в увеличенном масштабе по энергетической шкале (а).

спиральности барьера и β -спина, поэтому $I(\alpha)_{z < 0} \sim \tau_{\uparrow\downarrow} N(\alpha)|_{k < 0}$ и $I(\beta)_{z < 0} \sim \tau_{\uparrow\uparrow} N(\beta)|_{k < 0}$. Здесь, согласно (6), $N(\beta)|_{k < 0}$ больше, чем $N(\alpha)|_{k < 0}$, а значит $I(\beta)_{z < 0}$ больше, чем $I(\alpha)_{z < 0}$, и в направлении $z < 0$ будет преобладать транспорт β -электронов. Если теперь эту нанотрубку разместить между двумя контактами и подать переменное напряжение U так, чтобы под действием электрического поля в течение времени t от нуля до T электроны перемещались в направлении z , а затем на время от T до $2T$ заменить напряжение на противоположное ($-U$), то в системе будет нулевой суммарный перенос заряда за время $2T$ [39]. Однако в течение первого интервала времени в направлении z будут перемещаться электроны преимущественно со спином α , а во второй интервал — в обратном на-

правлении и со спином β . Таким образом, с помощью переменного электрического поля можно осуществлять транспорт электронов с разными спинами в противоположных направлениях без суммарного переноса заряда [40].

Как показывает рис. 3, с помощью механического воздействия на нанотрубку Pt(5, 3) можно управлять плотностями состояний на уровне Ферми. Плотность электронных состояний для подвижных электронов с разными спинами на уровне Ферми существенно возмущается под действием крутильных деформаций. Кручение нанотрубки (5, 3) при положительных и отрицательных значениях $\Delta\omega$ соответствует увеличению и уменьшению хиральности. Изменение ω примерно на $\pm 1^\circ$ приводит к выравниванию концентрации подвижных α - и β -электронов. Напротив,

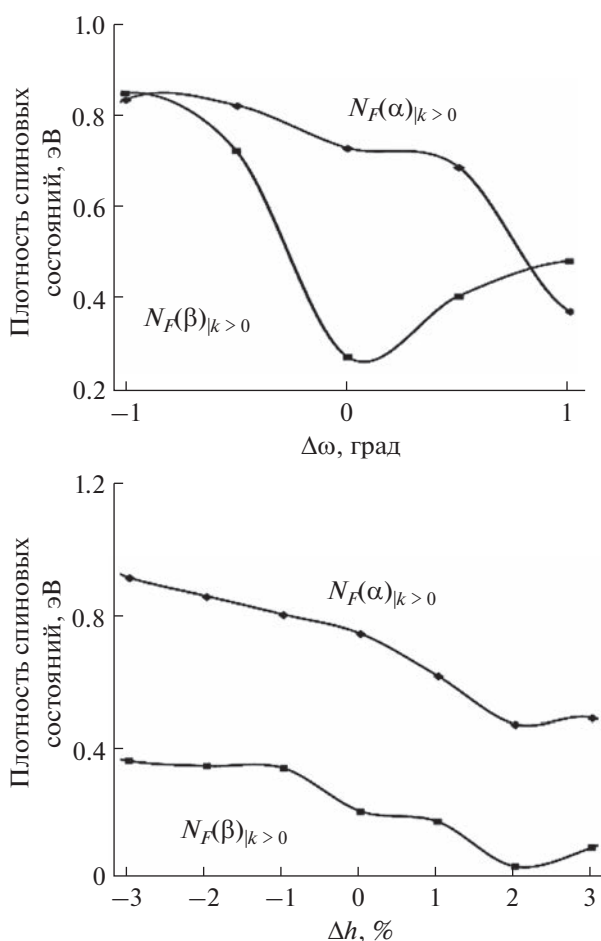


Рис. 3. Плотности спиновых состояний на уровне Ферми нанотрубки (5, 3) в зависимости от амплитуды крутильной и аксиальной деформаций.

Таблица 1. Значения спиновой поляризуемости на уровне Ферми в хиральных платиновых нанотрубках

Нанотрубка	P_F , состояний/эВ
(5, 1)	–0.010
(5, 2)	–0.045
(5, 3)	0.035
(5, 4)	–0.045
(10, 1)	0.0
(10, 2)	0.03
(10, 3)	0.01
(10, 4)	0.01
(10, 5)	–0.05
(10, 6)	0.02
(10, 7)	0.06
(10, 8)	–0.01
(10, 9)	–0.015

одноосное сжатие или растяжение нанотрубки (5, 3) не приводит к изменению ее хиральности и сопровождается только монотонным увеличением или уменьшением плотности спиновых α - и β -состояний с сохранением преобладания α -электронов на уровне Ферми.

Нехиральные нанотрубки (5, 0) и (5, 5) также являются полуметаллическими с непересекающимися дисперсионными кривыми валентной зоны и зоны проводимости, но из-за наличия в них инверсионной симметрии электронный транспорт не зависит от спина подвижных электронов.

Расчеты показали, что в хиральных нанотрубках (5, 1), (5, 2) и (5, 4) $N_F(\beta)_{|k>0} > N_F(\alpha)_{|k>0}$, а значит $P_F < 0$, т.е. для положительного направления винтовой оси концентрация подвижных электронов со спином β больше, чем со спином α . Однако при $z > 0$ вероятность прохождения электронов сквозь хиральный барьер больше для α -спинов ($\tau_{\uparrow\uparrow}$), чем для β -спинов ($\tau_{\uparrow\downarrow}$). Эти два фактора (концентрация подвижных электронов с разными

ми спинами и вероятность их прохождения сквозь барьер) оказывают противоположное влияние на величины спиновых токов $I(\beta)$ и $I(\alpha)$ как для положительных, так и для отрицательных направлений оси z . Поэтому эти нанотрубки менее пригодны для генерации больших спиновых токов, чем нанотрубка Pt(5, 3).

В случае трубок (10, n_2) аналогичные рассуждения вместе с данными табл. 1 свидетельствуют о том, что для создания противоположно направленных спиновых токов, судя по величинам спиновой поляризуемости на уровне Ферми, более всего подходит нанотрубка (10, 7), для которой $N_F(\alpha)|_{k>0} = 0.07$ состояний/эВ в 7 раз больше, чем $N_F(\beta)|_{k>0} = 0.01$ состояний/эВ, и $P_F = 0.06$ состояний/эВ. Нанотрубки (10, 5), (10, 8) и (10, 9) с отрицательными величинами P_F не подходят для получения разнонаправленных больших спиновых токов. Отметим, что для нанотрубок (10, 1), (10, 2), (10, 3) и (10, 4) ряда (10, n_2) выполняется необходимое требование $P_F > 0$ (6) для спиновой поляризации, и для окончательного выбора между этими нанотрубками требуется определение численных значений $\tau_{\uparrow\uparrow}$ и $\tau_{\uparrow\downarrow}$, что выходит за рамки зонных расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Однослойные платиновые нанотрубки представляют собой соединения с полуметаллическим типом зонной структуры и энергиями спин-орбитального расщепления до ~ 0.5 эВ. Они обладают спин-зависимой проводимостью и могут быть использованы для дизайна элементов молекулярной электроники и спинтроники.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00154, <https://rscf.ru/project/22-23-00154/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Oshima Y., Koizumi H., Mouri K. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 121401(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.121401>
- Oshima Y., Onga A., Takayanagi K. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 205503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.205503>
- Huang Z., Raciti D., Yu S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 6332. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01328>
- Bi Y., Lu G. // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.10.023>
- Lou X.W., Archer L.A., Yang Z. // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 3987. <https://doi.org/10.1002/adma.200800854>
- Zhang G., Sun S., Cai M. et al. // Scient. Rep. 2013. V. 3. P. 1526. <https://doi.org/10.1038/srep01526>
- Hendren W.R., Murphy A., Evans P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 362203. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/36/362203>
- Oshima Y., Mouri K., Hirayama H. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 2006. V. 75. P. 053705. <https://doi.org/10.1143/jpsj.75.053705>
- Del Valle M., Tejedor C., Cuniberti G. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 045408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.045408>
- Rajalaa T., Kronberga R., Backhouse R. // Appl. Catal. B: Environ. 2020. V. 265. P. 118582. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118582>
- Ono T., Hirose K. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 206806. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.206806>
- Zhang K., Zhang H. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 635. <https://doi.org/10.1021/jp410056u>
- Shimada T., Ishii Y., Kitamura T. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 165452. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.165452>
- Manrique D.Zs., Cserti J., Lambert C.J. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 073103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.073103>
- Andersen O.K. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. P. 883. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.883>
- Bordoloi A.K., Auluck S. // J. Phys. F: Met. Phys. 1983. V. 13. P. 2101. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/13/10/019>
- Wern H., Courths R., Leschik G. et al. // Z. Phys. B: Condens. Matter. 1985. V. 60. P. 293. <https://doi.org/10.1007/BF01304449>
- Herrera-Suárez H.J., Rubio-Ponce A., Olguín D. // Revista Mexicana de Física. 2012. V. 58. P. 46. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1311.5929>
- Matanović I., Kent P.R.C., Garzon F.H. et al. // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. P. F548. <https://doi.org/10.1149/2.047306jes>
- Xiao L., Wang L. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 430. P. 319. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.09.032>
- Hui L., Pederiva F., Guanghou W. et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 381. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.08.110>
- Konar S., Gupta B.C. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 235414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.235414>
- Дьячков П.Н., Дьячков Е.П. // Журн. неорганич. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1073. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20070077>

24. *Krasnov D.O., Khoroshavin L.O., D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 108.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619010145>
25. *D'yachkov E.P., D'yachkov P.N.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 26005.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07610>
26. *D'yachkov P.N., Krasnov D.O.* // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 720. P. 15.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.02.006>
27. *Ando T.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2000. V. 69. P. 1757.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.74.777>
28. *Minot E.D., Yaish Y., Sazonova V. et al.* // Nature. 2004. V. 428. P. 536.
<https://doi.org/10.1038/nature02425>
29. *Kuemmeth F., Ilani S., Ralph D.C. et al.* // Nature. 2008. V. 452. P. 448.
<https://doi.org/10.1038/nature06822>
30. *Дьячков П.Н.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1441.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22100385>
31. *D'yachkov P.N.* Quantum Chemistry of Nanotubes: Electronic Cylindrical Waves; CRC Press. London: Taylor and Francis, 2019. 212 p.
32. *D'yachkov P.N., Makaev D.V.* // Int. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. P. 316.
<https://doi.org/10.1002/qua.25030>
33. *Banerjee-Ghosh K., Dor O.B., Tassinari F. et al.* // Science. 2018. V. 360. P. 1331.
<https://doi.org/10.1126/science.aar4265>
34. *Naaman R., Waldeck D.H.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2015. V. 66. P. 263.
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121554>
35. *Gutierrez R., Díaz E., Gaul C. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 22276.
<https://doi.org/10.1021/jp401705x>
36. *Yang S.H.* // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 16. P. 120502.
<https://doi.org/10.1063/5.0039147>
37. *Yang S.H., Naaman R., Paltiel Y. et al.* // Nat. Rev. Phys. 2021. V. 3. P. 328.
<https://doi.org/10.1038/s42254-021-00302-9>
38. *Michaeli K., Kantor-Uriel N., Naaman R. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 6478.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00369A>
39. *Bercieux D., Lucignano P.* // Rep. Prog. Phys. V. 78. P. 106001.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/10/106001>
40. *Manchon A., Koo H.C., Nitta J. et al.* // Nat. Mater. 2015. V. 14. P. 871.
<https://doi.org/10.1038/nmat4360>

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.621

DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОМЕРИИ ДОПИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ $Mg_{24}L_2$ С ДОПАНТАМИ L НА ПОВЕРХНОСТИ И ВО ВНУТРЕННЕЙ ПОЛОСТИ МАГНИЕВОГО КАРКАСА

© 2023 г. О. П. Чаркин*

*Исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
пр-т Академика Семёнова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

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

Поступила в редакцию 16.11.2022 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

В рамках метода функционала плотности (DFT) рассчитаны изомеры нанокластеров $Mg_{24}L_2$ с допантами L элементов первых трех периодов ($L = Li-Zn$) в экзо- и эндоэдральных позициях магниевого каркаса. Исследовано влияние природы допантов на структуру, стабильность и относительное положение изомеров на энергетической шкале. Для систем с атомами $L = H, Li, Be, N, Na, Co, Si$ явно предпочтительны “открытые” позиции допантов на поверхности, в отличие от аналогов с допантами $L = Be$ и B , для которых более выгодны “закрытые” позиции во внутренней полости кластера и промотирование которых на поверхность требует значительных затрат энергии. У кластеров с атомами O, Si, P, S и начальных $3d$ -элементов различия энергий экзо- и эндоэдральных изомеров не превышают несколько ккал/моль. Для атомов второй половины $3d$ -периода характерна их ассоциация в двухатомные допанты L_2 . Результаты сопоставлены с данными аналогичных DFT-расчетов изомеров алюминиевых кластеров $Al_{42}L_2$ с теми же допантами $L = Li-Zn$ и представляют интерес для моделирования механизмов каталитического гидрирования магневых и алюминиевых нанокластеров на молекулярном уровне.

Ключевые слова: металлические нанокластеры, положение изомеров

DOI: 10.31857/S0044457X23700186, **EDN:** FNKERX

ВВЕДЕНИЕ

Металлические нанокластеры и сплавы с их размерной зависимостью структуры и свойств остаются предметом интенсивных исследований [1–6], важных для понимания специфических особенностей примесей и дефектов в твердом теле, выяснения роли гетерогенных связей в смешанных кластерах и влияния допирования на электронную структуру и реакционную способность кластеров. Экспериментальные измерения субнано- и наноразмерных частиц нередко сталкиваются с техническими и принципиальными трудностями, в связи с этим в последние годы возросла роль теоретических модельных подходов и квантово-химических расчетов, позволяющих получить ценную информацию о структуре и свойствах малых кластеров на молекулярном уровне.

В настоящее время известно большое число работ с расчетами субнаноразмерных алюминиевых кластеров, допированных атомами непереходных и переходных элементов (например, [7–15] и библиография в них). В них анализировали зави-

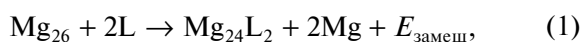
симость структуры и свойств кластеров от их размера [7], каталитические свойства “микросплавов” переходных $3d$ -металлов в поверхностной области алюминия [8]; реакции борзамещенных алюминидов с молекулярным кислородом [9]. Рассмотрены структуры кремний- и фосфорзамещенных кластеров Si_nAl_m [10] и Al_nP_{13-n} ($n = 0-13$), а также [11] их роль в активации молекулярного азота [12]; структуры и относительная стабильность изомеров у серии бинарных алюминидов $Al_{38}L_6$ с $L = C, Si, N$ и P [13]. С помощью расчетов потенциальных поверхностей энергии (ППЭ) исследовали молекулярный механизм диссоциативного присоединения молекул H_2 к алюминиевым кластерам $Al_{12}L$ с допантами $3d$ - и $4d$ -переходных периодов [14, 15] и др.

В последние годы быстро растет интерес к расчетам допированных магневых кластеров. В серии работ были определены глобальные локальные минимумы ППЭ и найдены структуры и энергии кластеров Mg_nSi ($n = 3-12$) [16], Mg_nZn_m ($n = 1-5, m = 1-2$) и $Mg_nZn_mH_2$ [17], Mg_nZr ($n = 1-11$) [18], Mg_2B_n ($n = 4-14$) [19], Mg_nX ($X = C, Si, Ge$;

$n = 2-12$) [20]. В работах [21, 22] с помощью расчетов ППЭ были исследованы молекулярные механизмы реакций последовательного (экзоэдрального и эндоэдрального) присоединения молекул H_2 к допированному кластеру $Mg_{17}Ni$.

В работе [23] были рассчитаны изомеры допированных алюминиевых кластеров серии $Al_{42}L_2$, образованных при замещении двух атомов Al атомами элементов первых трех периодов ($L = Li-Zn$) в различных позициях симметричного кластера Al_{44} , вырезанного из решетки кристаллического алюминия. Рассмотрено влияние природы атомов допантов L на относительные энергии $E_{отн}$ изомеров $Al_{42}L_2$, а также на энергии $E_{дис}$ и $E_{замещ}$ реакций их распада и замещения. Показано, что в совокупности атомов $L = Li-Zn$ могут быть условно выделены три группы допантов: “экзоэдральные”, “эндоэдральные” и “амбивалентные”. У допантов первой группы (большинства *sp*-элементов) явно предпочтительны их открытые позиции на поверхности кластера. У второй группы (атомы бериллия, бора и большинства *3d*-элементов) более выгодны закрытые (каталитически “неактивные”) позиции во внутренней полости каркаса, в которых допанты экранированы поверхностными атомами Al. Для перемещения этих эндоэдральных допантов на открытые поверхностные позиции требуются значительные затраты энергии. У допантов третьей группы различия в энергиях поверхностных и внутренних позиций менее значительны и обычно не превышают $\sim 4-8$ ккал/моль. Согласно [23], в алюминиевых кластерах подавляющее большинство допантов распределяется в виде отдельных атомов L, разделенных значительными расстояниями $R(LL)$, и их агрегация в виде близко связанных двухатомных частиц L_2 не характерна.

Настоящая работа является продолжением [23] и посвящена DFT-расчетам изомеров магниевых кластеров $Mg_{24}L_2$ с допантами тех же элементов первых трех периодов ($L = Li-Zn$) во внутренних и поверхностных позициях симметричного магниевого каркаса Mg_{26} , вырезанного из решетки кристаллического магния. Относительные стабильности экзо- и эндоэдральных позиций допантов в наноразмерных магниевых кластерах остаются слабоизученными, хотя в исследованиях молекулярных механизмов гидрирования и дегидрирования магниевых частиц они представляют не меньший интерес, чем у алюминидов (см. [21, 22]). Как и в [23], в настоящей работе обсуждаются относительные энергии изомеров $E_{отн}(Mg_{24}L_2)$, а также энергии замещения $E_{замещ}$ и диссоциации $E_{дис}$, отвечающие каналам:



Основное внимание фокусируется не столько на абсолютных значениях рассчитанных величин, сколько на их относительных изменениях и тенденциях поведения в родственных рядах при изменении допантов L и в зависимости от позиции $2Mg/2L$ -замещений. Результаты сравниваются с данными предыдущих расчетов [23] алюминиевых кластеров $Al_{42}L_2$ (см. ниже). Эти вопросы представляют общий интерес для понимания характера распределения разных допантов в наноразмерных кластерах легких металлов, для суждений об их стабильности и экзотермичности или эндотермичности $2Mg/2L$ -замещений, а также о внутренней и поверхностной миграции допантов и их каталитической активности. Для структурной химии легких молекулярных сплавов интересны координационные числа допантов и геометрические конфигурации их окружения, а также деформации и структурные перестройки металлических каркасов при допировании.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты выполнены с помощью программы GAUSSIAN-09 [24] в рамках приближения BP86 с базисом 6-31G* [23, 25, 26]. На рис. 1 изображены оптимизированная структура гомоядерного кластера Mg_{26} и стартовые структуры **1s–7s** его замещенных производных $Mg_{24}L_2$, в которых Mg -/ L -замещения локализованы в разных позициях на поверхности и внутри магниевого каркаса. Оптимизация стартовых структур **1s–7s** проведена без ограничений по симметрии. Ниже равновесные структуры, полученные при оптимизации соответствующих стартовых структур **1s–7s**, для каждого кластера $Mg_{24}L_2$ обозначены как **L-1...L-7**. На рис. S1, S2 и S3A изображены оптимизированные структуры **более 50 экзо- и эндоэдральных** изомеров кластеров $Mg_{24}L_2$ с допантами L элементов *2s2p*-, *3s3p*- и *3d*-периодов соответственно, у которых все частоты нормальных колебаний действительны. Структуры наиболее выгодных из них изомеров собраны на рис. 2 и 3 отдельно для систем с допантами непериодических и переходных элементов соответственно. В табл. 1 и 2 приведены относительные энергии рассмотренных изомеров, отсчитанные от энергии наиболее низколежащего изомера для каждого L. В табл. 3 даны энергии замещения $E_{замещ}$ (**1**) предпочтительных изомеров $Mg_{24}L_2$.

Как отмечалось ранее [23], DFT-расчеты кластеров с участием атомов переходных металлов представляют более сложную задачу из-за высокой плотности низколежащих термов различной мультиплетности, присутствия термов одинаковой мультиплетности с разными распределениями электронной и спиновой плотности, многоде-

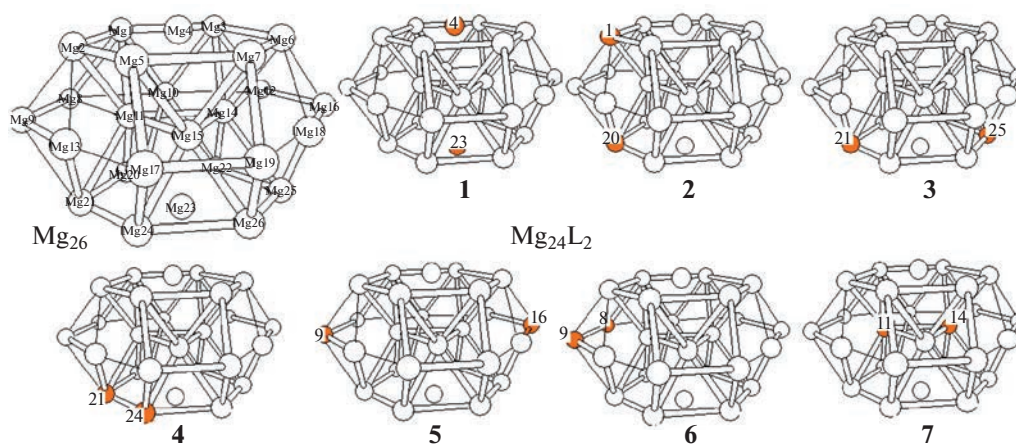


Рис. 1. Оптимизированная структура исходного кластера Mg_{24} (D_{6h}) и стартовые структуры изомеров допированных магниевых кластеров Mg_{24}L_2 с разными позициями 2Mg/2L-замещений.

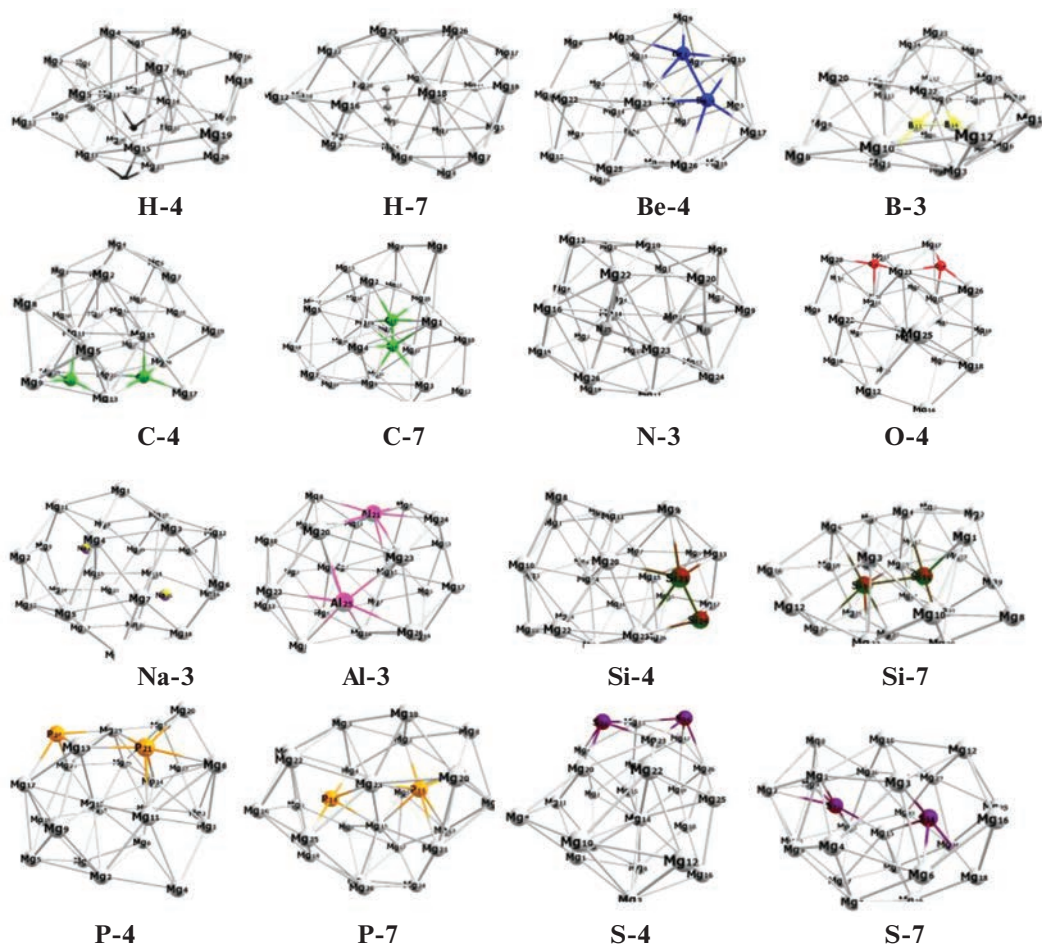


Рис. 2. Оптимизированные структуры наиболее выгодных изомеров кластеров Mg_{24}L_2 с допантами L атомов 2s2p- и 3s3p-элементов.

Таблица 1. Рассчитанные относительные энергии изомеров магниевых кластеров $Mg_{24}L_2$ с допантами L атомов непереходных *sp*-элементов, ккал/моль

$Mg_{24}L_2 (S_{\max})$	1 (4–25)	2 (1–20)	3 (21–25)	4 (21–25)	5 (9–16)	6 (8–9)	7 (11–24)
$Mg_{26}H_2$	*	10.8	8.4	0	*	>30	19.3
$Mg_{24}Li_2$	*	31	0	12.6	*	41	36
$Mg_{24}Na_2$	58	*	0	2.9	*	*	55
$Mg_{24}Be_2$	*	55	31	0	*	53	19.8
$Mg_{24}B_2$	*	48	32	28	*	48	0
$Mg_{24}Al_2$	33	22	0	0.7	35	35	>20
$Mg_{24}C_2$	*	11.7	12.6	0	11.7	10.3	0
$Mg_{24}Si_2$	*	13.2	0.8	0	*	13	8.9
$Mg_{24}N_2$	*	27	0	1.3	*	>50	60
$Mg_{24}P_2$	*	24	19.5	0	*	45	5.6
$Mg_{24}O_2$	*	79	10.2	0	*	11	6.2
$Mg_{24}S_2$	*	31	0	5.8	*	17	8.3

Примечание. Расчеты в приближении BP86/6-31G* в синглетном состоянии. В верхней строке полужирным шрифтом указаны номера структур изомеров, наклонными цифрами в скобках – номера позиций допантов в магниевом каркасе (рис. 1). Звездочками отмечены высоколежащие (менее интересные) структуры.

Таблица 2. Относительные энергии изомеров кластеров $Mg_{24}L_2$ с допантами L атомов переходных *3d*-элементов, ккал/моль

$Mg_{24}L_2 (S_{\max})$	1 (4–25)	2 (1–20)	3 (21–25)	4 (21–25)	5 (9–16)	6 (8–9)	7 (11–24)
$Mg_{24}Ti_2 (5)$	27	6.5	6.8	3.5	*	*	0
$Mg_{24}V_2 (7)$	*	10.4	0	6.3	*	*	9.7
$Mg_{24}Cr_2 (9)$	*	16.3	1	0	*	*	10.3
$Mg_{24}Mn_2 (11)$	27.4	25.3	0	7.1	*	53	9.6
$Mg_{24}Fe_2 (9)$	*	0	1.4	8.8	*	58	6.9
$Mg_{24}Co_2 (7)$		10.5	0	6.0	*	*	15.7
$Mg_{24}Ni_2 (1)$	*	5.1	29	0	>50	>60	3.8
$Mg_{24}Cu_2 (1)$	*	0	1.8	7.4	*	*	16.7
$Mg_{24}Zn_2 (1)$	*	25.1	0	2.4	*	*	12.0

Примечание. Расчеты в приближении BP86/6-31G*. В левой колонке (после формул) указаны мультиплетности $S_{\max}$ высокоспиновых термов. См. примечания к табл. 1.

терминантного характера волновых функций и др. В [23] показано, что у алюминидов $Al_{42}L_2$ самые низкие полные энергии $E_{\text{полн}}$ обычно соответствуют высокоспиновым состояниям с $S = S_{\max}$, которым отвечают однодетерминантные волновые функции, причем спиновые плотности $\rho(L)$ допантов не сильно отличаются от формального числа неспаренных спинов на атомах L. В настоящей работе структуры изомеров магниевых кластеров $Mg_{24}L_2$ были оптимизированы также для аналогичных высокоспиновых состояний с $S = S_{\max}$. Энергии соседних вертикальных термов с другими мультиплетностями S оценивали с помощью их single-point расчетов при геометрии, оптимизированной для $S = S_{\max}$ (в тексте и табл. 1, 2 наклонные цифры в круглых скобках соответ-

ствуют термам с максимальной мультиплетностью $S_{\max}$). Кластеры $Mg_{24}Cu_2$ и $Mg_{24}Zn_2$ рассмотрены в синглетном состоянии. У кластеров с $L = Fe, Co$ и Ni оптимизировали также структуры изомеров с более низкими и высокими значениями S . Как и в [23], наш подход имеет полуколичественный и сравнительный характер.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кластеры $Mg_{24}L_2$ с допантами атомов элементов 2s2p-периода

$Mg_{24}Li_2$, $Mg_{24}Be_2$ и $Mg_{24}B_2$. Из табл. 1 следует, что у Li-замещенного кластера предпочтительны поверхностные изомеры **Li-3** и **Li-4** (рис. 2), полученные при оптимизации стартовых структур **3s** и

4s (рис. 1). У предпочтительных изомеров допанты расположены на общей грани каркаса и разделены расстоянием $R(\text{LiLi})$ порядка 5.35 Å (Li-3) и 3.10 Å (Li-4) соответственно. Наиболее выгоден изомер **Li-3** с удаленными атомами Li, а **Li-4** лежит выше на ~13 ккал/моль. Эндоэдральный изомер **Li-7** явно невыгоден. Его допанты в экваториальной области ассоциированы в виде растянутого фрагмента Li_2 с длиной связи $R(\text{LiLi}) \sim 2.95$ Å, которая на ~0.25 Å больше, чем у свободной молекулы Li_2 . Замещение ($2\text{Mg}/2\text{Li}$) с образованием наиболее стабильного изомера **Li-3** сопровождается выигрышем энергии $E_{\text{замещ}} \sim 85$ ккал/моль, а энергия $E_{\text{дис}}$ (2) диссоциации **Li-3** с отрывом атомов лития составляет ~30–35 ккал/моль. Эти значения существенно отличаются от характеристик предпочтительного изомера алюминиевого кластера $\text{Al}_{42}\text{Li}_2$, у которого энергия замещения ($2\text{Al}/2\text{Li}$) не превышает нескольких ккал/моль, а $E_{\text{дис}}$ оценивается ~115 ккал/моль [23].

У Ве-допированного кластера наиболее выгодными изомерами являются экзоэдральный **Be-4** и эндоэдральный **Be-7** (рис. 2), полученные при оптимизации стартовых структур **4s** и **7s** (рис. 1). В обеих структурах допанты объединяются в двухатомный фрагмент Be_2 с коротким расстоянием $R(\text{BeBe}) \sim 2.07\text{--}2.08$ Å, практически совпадающим с длиной связи Ве–Ве в линейной молекуле HBe_2H . У предпочтительного изомера **Be-4** фрагмент Be_2 встроен в поверхностную шестиугольную грань, в которой каждый атом Ве окружен пятью атомами Mg с расстояниями $R(\text{MgBe}) \sim 2.60\text{--}2.65$ Å. У эндоэдрального изомера **Be-7**, лежащего на ~20 ккал/моль выше, фрагменту Be_2 отвечает частота валентного колебания ~630 см^{-1} , которая лишь на 20 см^{-1} меньше рассчитанной частоты $\nu(\text{BeBe})$ у молекулы HBe_2H . Каждый атом Ве этого фрагмента окружен тремя соседними атомами Mg. Согласно анализу заселенностей, поверхностный фрагмент Be_2 (у изомера **Be-4**) близок к электронейтральному, а эндоэдральный димер Be_2 (у изомера **Be-7**) имеет отрицательный эффективный заряд ~0.5 е.

У борзамещенного кластера Mg_{24}B_2 явно доминирует эндоэдральный изомер **B-7** с отрицательно заряженным (~1.0 е) двухатомным фрагментом B_2 , асимметрично встроенным во внутреннюю полость искаженного каркаса. Расстояния $R(\text{MgB})$ между атомами бора и соседними атомами Mg лежат в интервале 2.40–2.55 Å. У фрагмента B_2 длина связи $R(\text{BB}) = 1.63$ Å и частота колебания $\nu(\text{BB}) = 938$ см^{-1} соответственно на 0.04 Å больше и на ~110 см^{-1} меньше этих характеристик свободной молекулы B_2 . Остальные изомеры лежат на ~30–50 ккал/моль выше, чем **B-7**, и здесь не рассматриваются.

Как и выше, эти результаты указывают на существенные различия структурных и энергетических характеристик магниевых и алюминиевых кластеров с одинаковыми допантами. У алюминидов $\text{Al}_{42}\text{Be}_2$ и Al_{42}B_2 допанты имеют более высокие КЧ, разделены значительными расстояниями $R(\text{BeBe})$ и $R(\text{BB}) \sim 2.5\text{--}3.5$ Å и не образуют связанных двухатомных фрагментов. У алюминида $\text{Al}_{42}\text{Be}_2$ наиболее выгоден внутренний изомер, в отличие от поверхностного изомера **Be-4** у $\text{Mg}_{24}\text{Be}_2$. Согласно расчетам, магниевый каркас значительно более лабилен, чем алюминиевый. При замещениях $2\text{Mg}/2\text{L}$ он может претерпевать значительные структурные деформации, включая перегруппировки с выходом атомов Mg из состава внутреннего ядра и перемещением их на поверхностные позиции каркаса, не характерные для замещений $2\text{Al}/2\text{L}$ у алюминидов.

Согласно данным табл. 1, замещение атомов магния на бериллий и бор с образованием $\text{Mg}_{24}\text{Be}_2$ и Mg_{24}B_2 сильно экзотермично, в то время как у алюминида $\text{Mg}_2\text{Al}_{42}$ как замещение $2\text{Mg}/2\text{Al}$, так и диссоциация с отщеплением обоих атомов Mg существенно эндотермичны и требуют затрат энергии ~40–59 ккал/моль. При этом замещение $2\text{Mg}/2\text{Al}$ сопровождается лишь слабыми деформациями алюминиевого каркаса, обусловленными в основном различием атомных радиусов Mg и Al.

Mg_{24}C_2 и Mg_{24}N_2 . Изомеры углеродзамещенного кластера располагаются тесной группой в пределах 10–12 ккал/моль. Среди них предпочтительны почти вырожденные внешний и внутренний изомеры **C-4** и **C-7**. У первого поверхностные допанты разделены расстоянием ~3.5 Å, каждый атом C имеет отрицательный заряд ~1.0 е и окружен пятью соседними атомами Mg, расположенными в форме квадратной пирамиды с расстояниями $R(\text{MgC}) \sim 2.15\text{--}2.30$ Å. У второго изомера (**C-7**) во внутренней полости располагается связанный двухатомный фрагмент C_2 с отрицательным зарядом ~1 е, у которого рассчитанная длина связи $R(\text{CC}) = 1.39$ Å и частота колебания $\nu(\text{CC}) = 1200$ см^{-1} соответственно на ~0.15 Å больше и на ~570 см^{-1} меньше характеристик свободного двухатомного аниона C_2^- . В изомере **C-7** оба атома C окружены четырьмя атомами Mg в форме искаженного тетраэдра, а магниевый каркас Mg_{24} деформирован еще сильнее, чем у борзамещенного аналога **B-7**. В отличие от Mg_{24}C_2 , у алюминиевого аналога C_2Al_{42} внешние изомеры предпочтительнее внутреннего на ~16 ккал/моль, причем у последнего, как и у кластера Mg_{24}B_2 (**B-7**), атомы углерода разделены большим расстоянием (~3.50 Å) и имеют отрицательный заряд ~1 е.

У азотзамещенного кластера Mg_{24}N_2 явно предпочтительны два энергетически близких по-

верхностных изомера **N-3** и **N-4** с квадратно-пирамидальным окружением обоих допантов пятью атомами Mg с расстояниями $R(\text{MgN})$ в интервале $\sim 2.10\text{--}2.20$ Å. Эти пирамиды соединены общей вершиной в первом изомере и общим ребром в последнем. Атомы азота имеют отрицательный заряд $\sim 1.1 e$ и разделены большими расстояниями $R(\text{NN}) \sim 3.95$ Å (**N-3**) и ~ 3.15 Å (**N-4**). У алюминиевого аналога N_2Al_{24} допанты распределяются по промежуточным (interstitial) периферийным позициям в виде разделенных однозарядных атомных анионов и оба имеют тетраэдрическую конфигурацию. Можно отметить еще два малостабильных магниевых изомера с необычными структурами **N-6** и **N-7**, которые содержат поверхностный двухатомный фрагмент N_2 в виде дианиона с суммарным отрицательным зарядом $\sim 1.75 e$, растянутым расстоянием $R(\text{NN}) = 1.55\text{--}1.65$ Å и низкой частотой $\nu(\text{NN}) = 620\text{--}720$ см $^{-1}$. Оба последних изомера лежат на 50–60 ккал/моль выше, чем **N-3**. В расчетах алюминидов структуры со связанным фрагментом N_2 не обнаружены.

Mg₂₄O₂ и Mg₂₄H₂. Согласно расчетам, у кластера Mg_{24}O_2 атомы кислорода занимают поверхностные позиции во всех рассмотренных структурах. У наиболее выгодного изомера **O-4** оба допанта находятся внутри тетраэдров с общей вершиной, а у изомера **3**, лежащего на 10 ккал/моль выше, они располагаются в основании квадратных пирамид, так-же имеющих общую вершину. Изомер **O-4** характеризуется самой высокой энергией замещения $\text{Mg}_{26} + 2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_{24}\text{O}_2 + 2\text{Mg}$, которая более чем в полтора раза выше, чем $E_{\text{замещ}} \text{Al}_{44} + 2\text{O} \rightarrow \text{Al}_{42}\text{O}_2 + 2\text{Al}$ у алюминиевого аналога (табл. 2). Уместно отметить нетривиальную структурную трансформацию кластера Mg_{24}O_2 в ходе оптимизации его стартовой эндоэдральной структуры **7s** (рис. 1) с допантами, изначально помещенными в позиции $\text{O}_{(11)}$ и $\text{O}_{(14)}$ внутреннего треугольного ядра. Оптимизация **7s** сопровождается быстрым понижением полной энергии E_{tot} системы и выходом обоих допантов из внутреннего ядра в поверхностную область. В результате в оптимизированной структуре **O-7** атом $\text{O}_{(11)}$ оказывается в тетраэдрическом окружении, а $\text{O}_{(14)}$ занимает позицию в вершине треугольной пирамиды (рис. 2). Перемещения допантов сопровождаются перестройкой магниевого каркаса, во внутренней полости которого остается лишь атом $\text{Mg}_{(15)}$, а атом $\text{O}_{(14)}$ удален от него почти на 4 Å. На шкале энергии оптимизированная структура **O-7** лежит выше предпочтительного изомера **O-4** лишь на 6 ккал/моль. Безбарьерный характер перегруппировки и быстрое понижение полной энергии E_{tot} при оптимизации **7s** позволяют предположить, что эндоэ-

ральные позиции атомов O магниевых кластеров не характерны.

У водородзамещенного кластера Mg_{24}H_2 структуры **H-4** и **H-7** обладают рядом особенностей. В отличие от “обычной” структуры типа **L-4**, характерной для кластеров с другими атомами L, в которой оба допанта находятся на поверхности, структура **H-4** имеет один поверхностный атом $\text{H}_{(24)}$, расположенный над треугольной гранью, с длинами внешних связей $R(\text{MgH}) \sim 2.05$ Å. Второй атом — $\text{H}_{(21)}$ — занимает позицию под этой гранью (в *транс*-положении к $\text{H}_{(24)}$) с длинами внутренних связей $R(\text{MgH}) \sim 2.20$ Å. Оба допанта имеют отрицательные заряды $0.31\text{--}0.37 e$. У внутреннего изомера **H-7** атомы $\text{H}_{(11)}$ и $\text{H}_{(14)}$ объединены в двухатомный фрагмент H_2 с небольшим отрицательным суммарным зарядом ($-0.1 e$), расстоянием $R(\text{HH}) \sim 0.84$ Å и частотой колебаний ~ 2800 см $^{-1}$, которые на ~ 0.10 Å длиннее и на ~ 1400 см $^{-1}$ меньше соответствующих характеристик изолированной молекулы H_2 . У соседнего поверхностного изомера **H-3**, лежащего на 8 ккал/моль выше, чем **H-4**, оба допанта находятся в вершинах треугольных пирамид с длинами $R(\text{MgH}) \sim 2.05$ Å.

Согласно расчетам [21], у алюминиды Al_{42}H_2 также предпочтительны поверхностные изомеры, но их структуры отличаются характером координации и геометрией окружения атомов H. У Mg_{24}H_2 чаще встречаются позиции с допантами в вершинах пирамид, а для Al_{42}H_2 более характерны структуры с двухцентровыми терминальными связями Al–H и трехцентровыми мостиками Al–H–Al. В отличие от Mg_{24}H_2 , для кластера Al_{42}H_2 структуры с эндоэдральной молекулой H_2 не характерны при оптимизации стартовых структур последнего, в которых атомы H расположены во внутреннем ядре, допанты выходят из ядра и встраиваются в поверхностную оболочку.

Кластеры Mg_{24}L_2 с допантами атомов элементов 3s3p-периода

Mg₂₄Na₂. У натрийзамещенного кластера (как и у литиевого аналога) предпочтительными остаются поверхностные изомеры **Na-3** и **Na-4**, но относительная разница в их энергиях снижается до ~ 3 ккал/моль. Внутренний изомер **Na-7** лежит на ~ 55 ккал/моль выше, чем **Na-3**, и явно невыгоден.

Энергия $E_{\text{дис}}$ (**1**) распада $\text{Mg}_{24}\text{Na}_2 \rightarrow \text{Mg}_{24} + 2\text{Na}$ с отщеплением обоих атомов допанта составляет $\sim 30\text{--}35$ ккал/моль, а выигрыш энергии при замещении ($2\text{Mg}/2\text{Na}$) с образованием изомера **Na-3** оценивается ~ 69 ккал/моль. Эти характеристики существенно отличаются от аналогичных значений у алюминиевого аналога, у которого $E_{\text{дис}}$ (**1**) оценивается ~ 70 ккал/моль, а замещение ($2\text{Al}/2\text{L}$) требует затрат энергии ~ 20 ккал/моль.

Mg₂₄Al₂ и Mg₂₄Si₂. У первого кластера явно предпочтительны два близких по энергии изомера **Al-3** и **Al-4**, различающихся взаимным расположением допантов на поверхности каркаса. В структуре **Al-4** допанты разделены большим расстоянием $R(\text{AlAl}) \sim 4.2 \text{ \AA}$, каждый из них имеет небольшой положительный заряд $+0.10 e$ и окружен шестью соседними атомами Mg. В структуре **Al-3** поверхностные допанты объединяются в виде элетронейтрального двухатомного фрагмента Al₂ с расстоянием $R(\text{AlAl}) \sim 2.7 \text{ \AA}$ и частотой $\nu(\text{AlAl}) = 310 \text{ см}^{-1}$, которые на $\sim 0.2 \text{ \AA}$ больше и на $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ меньше соответствующих характеристик свободной молекулы Al₂.

Результаты расчетов Si-замещенного кластера во многом напоминают данные, полученные выше для Mg₂₄Al₂. У Mg₂₄Si₂ наиболее выгодны поверхностные изомеры **Si-3** и **Si-4**. В последней структуре допанты разделены расстоянием $R(\text{SiSi}) \sim 4.2 \text{ \AA}$. Каждый атом Si окружен шестью атомами Mg с длинами связей $R(\text{MgSi}) \sim 2.8\text{--}3.0 \text{ \AA}$ и имеет небольшой отрицательный заряд $0.10 e$. В структуре **Si-3** допанты окружены пятью атомами Mg с длинами $R(\text{MgSi}) \sim 2.7\text{--}2.8 \text{ \AA}$ и объединены в связанный фрагмент Si₂ с расстоянием $R(\text{SiSi}) \sim 2.5 \text{ \AA}$ и частотой $\nu(\text{SiSi}) = 345 \text{ см}^{-1}$, которые на $\sim 0.25 \text{ \AA}$ больше и на $\sim 165 \text{ см}^{-1}$ меньше этих характеристик для свободной молекулы Si₂. Изомеры **Si-6** и **Si-7**, лежащие выше на $\sim 9\text{--}13 \text{ ккал/моль}$, тоже содержат двухатомный фрагмент Si₂, который располагается на периферии и во внутреннем ядре соответственно. В более выгодном изомере **Si-7** он характеризуется отрицательным зарядом $-0.25 e$, длиной $R(\text{SiSi}) \sim 2.6 \text{ \AA}$ и частотой $\nu(\text{SiSi}) = 341 \text{ см}^{-1}$, которые близки к характеристикам изомера **Si-3**. В отличие от Mg₂₄Si₂, у алюминиевого аналога Si₂Al₄₂ предпочтителен изомер **Al-1** с разделенными атомами Si на поверхности, в то время как структуры с тесно связанным фрагментом Si₂ не характерны.

Mg₂₄P₂ и Mg₂₄S₂. У фосфорзамещенного кластера предпочтительны два изомера: поверхностный **P-4** и внутренний **P-7** (рис. 2 и табл. 2). У первого изомера атом P₍₂₁₎ имеет искаженно-октаэдрическое окружение с КЧ = 6 и расстояниями $R(\text{MgP}) \sim 2.60\text{--}2.80 \text{ \AA}$, а атом P₍₂₄₎ с КЧ = 4 занимает позицию в вершине искаженной квадратной пирамиды с близкими расстояниями $R(\text{MgP}) \sim 2.59 \text{ \AA}$ и углами $\phi(\text{MgPMg}) \sim 75^\circ\text{--}90^\circ$. Оба допанта связаны парой мостиков P—Mg—P, образующих почти плоский ромб P₂Mg₂ с углом $\phi(\text{PMgP}) \sim 104^\circ$, и характеризуются отрицательными зарядами ~ 0.8 (P₍₂₁₎) и $\sim 0.6 e$ (P₍₂₄₎). В изомере **P-7**, лежащем на 5.5 ккал/моль выше, оба допанта имеют КЧ = 6 и находятся внутри искаженных октаэдров, соединенных парой мостиков P—Mg—P. Эндоэдральные допанты в нем имеют еще более

высокий отрицательный заряд $\sim 1.1 e$ и разделены расстоянием $R(\text{PP}) \sim 3.7 \text{ \AA}$. Близкая картина получена для серазамещенного кластера Mg₂₄S₂ с той разницей, что у последнего предпочтительным является изомер **P-3**, в котором допанты связаны одним мостиком S—Mg—S, а изомер **P-4** лежит на $\sim 6 \text{ ккал/моль}$ выше.

У алюминидов Al₄₂P₂ и Al₄₂S₂ явно доминируют изомеры с допантами в угловых позициях внешних слоев каркаса, в которых атомы P и S имеют умеренные отрицательные заряды $\sim 0.25\text{--}0.30 e$ и расположены в вершинах искаженно-пирамидальных субкластеров [LAl₃] с длинами связей $R(\text{LAl}) \sim 2.42\text{--}2.48 \text{ \AA}$, валентными углами $\phi(\text{AlLAl}) \sim 75^\circ\text{--}85^\circ$ и частотами $\nu_{\text{вал}} \sim 360\text{--}420 \text{ см}^{-1}$. Изомеры типа **L-7** и **L-8** с короткими связями P—P и S—S в двухатомных фрагментах для этих алюминидов не обнаружены.

Кластеры Mg₂₄L₂ с допантами 3d-переходных металлов

Ранее отмечалось [22], что относительные стабильности экзо- и эндоэдральных позиций атомов переходных металлов представляют интерес для исследований каталитической активности 3d-допантов в реакциях молекулярного гидрирования и дегидрирования кластеров легких металлов. Согласно [23], у алюминидов с допантами L = Sc—Cu энергетически предпочтительны “неактивные” изомеры с экранированными допантами в позициях **a** и **e** внутреннего “ядра” каркаса. Для их “промотирования” со смещением из “ядра” на открытые (но менее выгодные) поверхностные позиции и превращения таких допантов в активные каталитические центры требуются дополнительные затраты энергии, что может влиять на активность допанта.

В этом разделе мы вкратце рассмотрим результаты BP86/6-31G*-расчетов относительных энергий эндо- и экзоэдральных изомеров кластеров Mg₂₄L₂ с допантами L = Sc—Cu и сравним их с результатами расчетов алюминидных кластеров Al₄₂L₂ [23] с теми же допантами. Поскольку наноразмерные магниевые каркасы более склонны к геометрическим деформациям большой амплитуды и перестройкам при малых изменениях энергии, а энергии взаимодействия Mg—Mg и L(3d)—Mg меньше соответствующих энергий Al—Al и L(3d)—Al, для этих двух классов соединений можно было ожидать существенных различий в отношении как самых выгодных структур, так и последовательности альтернативных изомеров на энергетической шкале.

В отличие от алюминидов, у которых низшие энергии $E_{\text{полн}}$ соответствуют состояниям с $S = S_{\text{max}}$, у магниевых кластеров эта тенденция не выполняется: низшие энергии $E_{\text{полн}}$ у разных изо-

меров отвечают состояниям разной мультиплетности. Кроме того, для магниевых кластеров характерны значительно более асимметричные распределения спиновой плотности как между допантами, находящимися в неэквивалентных позициях, так и между допантами и каркасом. Изменения мультиплетности термов в рядах типа $S_{\max} - S_{\max} - 2 - S_{\max} - 4$ и т. д., как правило, сопровождаются в основном перестройкой спиновой плотности каркаса Mg_{24} и сравнительно слабо затрагивают изменения $\rho(L)$ допантов. Например, у высокоспиновых состояний кластеров с $L = Ti, V$ и Cr рассчитанные спиновые плотности допантов $\rho(L)$ не превышают $0.5 - 1.5 e$, а у триплетного и квинтетного термов кластера $Mg_{24}Ni_2$ $\rho(Ni)$ составляют лишь $0.10 - 0.15 e$. В обоих последних состояниях изменения мультиплетности почти целиком связаны с концентрацией спиновой плотности на каркасных атомах Mg , а состояние атома никеля сохраняется близким к нульвалентному. Вместе с тем уместно подчеркнуть, что на энергетической шкале соседние мультиплеты, включая высокоспиновый с $S = S_{\max}$, обычно располагаются тесными группами в пределах нескольких ккал/моль, и можно полагать, что погрешности, связанные с выбором оптимальных мультиплетов, не оказывают существенного влияния на тенденции поведения относительных энергий изомеров в родственных рядах.

Из сравнения данных табл. 3 настоящей работы и табл. 2 [21] можно сделать вывод, что характер пространственного распределения допантов в магниевых кластерах оказывается более сложным, чем в алюминидных [21]. В отличие от эндоэдральных изомеров с атомами L в области внутреннего ядра у алюминидов, у большинства магниевых кластеров более выгодны экзоэдральные изомеры с допантами на поверхностных позициях, где они открыты для свободного взаимодействия L с внешними молекулами и могут играть роль каталитических центров. У кластеров $Mg_{24}L_2$ с $L = Cr, Fe$ и Cu имеются также “промежуточные” (interstitial) изомеры с частично экранированными допантами в области между поверхностью и внутренним ядром. На энергетической шкале промежуточные изомеры смешиваются с поверхностными в пределах нескольких ккал/моль. Например, у кластеров $Mg_{24}Ti_2$ и $Mg_{24}Ni_2$ ниже остальных оказываются два близких по энергии изомера — внутренний **7** и промежуточный **4**, среди которых у первого кластера более выгоден изомер **Ti-7**, а у второго — изомер **Ni-4**.

В отличие от алюминидов, у которых допанты распределяются в виде рассеянных индивидуальных атомов (ионов) L , разделенных значительными расстояниями $R(LL) \sim 4.0 - 4.5 \text{ \AA}$, для большинства магниевых кластеров (особенно с допантами из второй половины $3d$ -периода)

характерна ассоциация атомов L в двухатомные фрагменты L_2 с короткими расстояниями $R(LL) \sim 2.0 - 2.3 \text{ \AA}$. Например, у самых выгодных изомеров **Cu-2** и **Cu-3** кластера $Mg_{24}Cu_2$ (рис. S2, табл. 3) фрагмент Cu_2 характеризуется рассчитанными длиной связи $R(CuCu) \sim 2.21 - 2.26 \text{ \AA}$ и колебательной частотой $\nu(CuCu) \sim 295 - 320 \text{ см}^{-1}$, соизмеримыми с соответствующими экспериментальными значениями $2.22 \text{ \AA}$ и 266 см^{-1} для свободной молекулы Cu_2 . Аналогичная картина наблюдается для предпочтительных изомеров **Fe-2** и **Fe-3** комплекса $Mg_{24}Fe_2$ ($R(FeFe) \sim 2.20 - 2.28 \text{ \AA}$, $\nu(FeFe) \sim 300 - 305 \text{ см}^{-1}$), для изомеров **Co-3**, **Co-4** и **Co-7** комплекса $Mg_{24}Co_2$ ($R(CoCo) \sim 2.10 - 2.19 \text{ \AA}$, $\nu(CoCo) \sim 320 - 327 \text{ см}^{-1}$), а также для структуры **Ni-4** кластера $Mg_{24}Ni_2$ ($R(NiNi) \sim 2.18 \text{ \AA}$, $\nu(NiNi) \sim 340 \text{ см}^{-1}$). Можно заключить, что в подобных системах взаимодействия L_2 с соседними атомами Mg невелики (по сравнению с взаимодействиями L_2 с атомами Al в алюминидных) и не вносят существенных изменений в характеристики двухатомных фрагментов. В пользу этого свидетельствует и тот факт, что приведенным выше частотам $\nu(LL)$ соответствуют векторы колебаний с явным преобладанием смещений атомов допантов и высокими значениями приведенной массы.

Кластер Mg_4Mn_2 ($S_{\max} = 11$), в котором оба допанта имеют полузаполненную d^5 -оболочку, является исключением, для него образование тесно связанных фрагментов Mn_2 не характерно. У предпочтительного изомера **Mn-3** рассчитанное расстояние $R(MnMn)$ удлиняется до $\sim 3.5 \text{ \AA}$, у остальных структур оно варьирует в интервале $2.6 - 2.9 \text{ \AA}$. У кластера $Mg_{24}Zn_2$ с заполненной d^{10} -оболочкой допантов расчеты приводят к нетривиальным результатам. Этому кластеру соответствуют два предпочтительных и близких по энергии изомера **Zn-3** и **Zn-4**. В первом случае допанты распределены на поверхности в виде индивидуальных атомов с большим расстоянием $R(ZnZn) \sim 3.0 \text{ \AA}$. В последнем случае допанты расположены в области ядра и ассоциируются в двухатомную частицу с расстоянием $R(ZnZn) \sim 2.40 \text{ \AA}$ и частотой $\nu(ZnZn) \sim 249 \text{ см}^{-1}$, которые не слишком сильно отличаются от характеристик свободной молекулы Cu_2 . Интересно отметить, что во внутреннем изомере **Zn-7**, расположенном в области ядра и лежащем на ~ 12.0 ккал/моль выше, чем **Zn-4**, допанты также ассоциированы в виде фрагмента Zn_2 со значениями $R(ZnZn) \sim 2.41 \text{ \AA}$ и $\nu(ZnZn) \sim 258 \text{ см}^{-1}$, которые на $\sim 0.2 \text{ \AA}$ больше и на $\sim 50 - 70 \text{ см}^{-1}$ меньше значений R и ν , характерных для фрагмента Cu_2 у изомеров $Mg_{24}Cu_2$ (см. выше).

У кластеров с допантами начала $3d$ -периода, у которых взаимодействия между L_2 и атомами Mg более сопоставимы с взаимодействиями $L-L$,

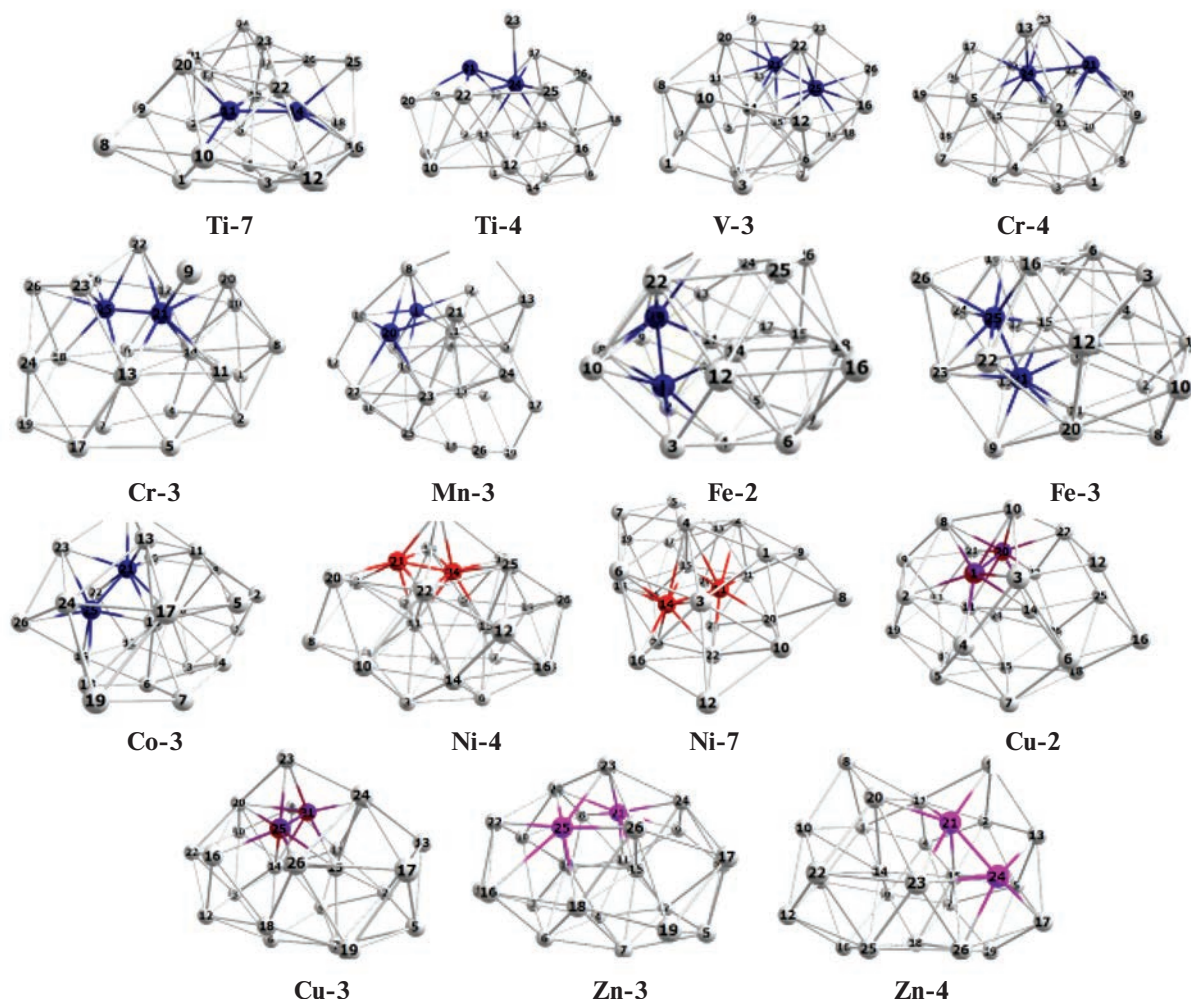


Рис. 3. Оптимизированные структуры наиболее выгодных изомеров кластеров $Mg_{24}L_2$ с допантами L атомов 3d-элементов.

картина усложняется. Помимо структур с разделенными атомами L и связанными димерами у них локализованы низколежащие изомеры с “промежуточными” ассоциатами L_2 , у которых расстояния $R(LL)$ удлинены до $\sim 2.50\text{--}2.70\text{ \AA}$, а колебания имеют смешанный характер, что затрудняет возможность адекватного отнесения таких частот к фрагментам L_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее сообщение ограничено кластерами с двумя одинаковыми допантами L. На наш взгляд, полученные выше результаты и выводы могут быть полезными при распространении DFT-модельного подхода на более крупные магниево- и алюминийевые нанокластеры, допированные одновременно несколькими атомами разных элементов. Подобного рода “смешанные” допанты способны выступать в качестве двух-

или трехатомных (или более сложных) металлических каталитических центров и, благодаря “синергическим” взаимодействиям между атомами разных металлов, демонстрировать более высокую активность и избирательность по сравнению с одноатомными центрами (см., например, обзор [27] и литературу в нем).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы.

Оптимизированные структуры эндо- и экзоэдральных изомеров кластеров $Mg_{24}L_2$ с допантами атомов 2s2p- и 3s3p-элементов.

Оптимизированные структуры эндо- и экзоэдральных изомеров кластеров Mg_{24}L_2 с допантами атомов 3d-элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawazoe Y., Kondow T., Ohno K. Clusters and Nanomaterials. Berlin: Springer-Verlag, 2002. ISBN: 978-3-662-04812-2
2. Rienstra-Kirakofe J.C., Schumper G.S., Shaefer H.F. et al. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 231. <https://doi.org/10.1021/cr990044u>
3. Kuznetsov A.E., Birch K.A., Boldyrev A.I. et al. // Science. 2003. V. 300. P. 622. <https://doi.org/10.1126/science.1082477>
4. Charkin O.P., Klimenko N.M., Charkin D.O. et al. // Faraday Discuss. 2003. V. 124. P. 215. <https://doi.org/10.1039/B211114D>
5. Janssens E., Neukermans S., Lievens P. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2004. V. 8. P. 185. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2004.09.002>
6. Bailey M.S., Wilson N.T., Roberts C. et al. // Eur. Phys. J. D. 2003. V. 25. P. 41. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2003-00218-2>
7. Brodova I.G., Shirinkina I.G., Petrova A.N. // Lett. Mat. 2011. V. 1. P. 32. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2011-1-32-35>
8. Hua Y., Lin Y., Jang G. et al. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 2590. <https://doi.org/10.1021/jp309629y>
9. Ko Y.J., Shakya A., Wang H.P. et al. // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. P. 124308. <https://doi.org/10.1063/1.3490401>
10. Lang S.M., Claes P., Neukermans S. et al. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2011. V. 22. P. 1508
11. Jimmenes-Iszal E., Moreno D., Mercero J.M. et al. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 4309. <https://doi.org/10.1021/jp501496b>
12. Zheng M.M., Li S.J., Su Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 25077. <https://doi.org/10.1021/jp4072839>
13. Costanzo E., van Hemert M.C., Kroes G.-J. // Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 513. <https://doi.org/10.1021/jp410482x>
14. Smith J.C., Reber A.C., Khana S.N. et al. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 8485. <https://doi.org/10.1021/jp501934t>
15. Das S., Pal S., Krishnamurty S. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 19869. <https://doi.org/10.1021/jp505700a>
16. Mikhailin A.A., Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 1439. <https://doi.org/10.1134/S0036023613120073>
17. Zhu B.-C., Zhang S., Zeng L. // Int. J. Quant. Chem. 2020. V. 120. P. 26143. <https://doi.org/10.1002/qua.26143>
18. He C., Chen Y., Sheng Y. // Eur. Phys. J. D. 2019. V. 73. P. 90. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2019-90521-6>
19. Kumar A., Vyas N., Ojna A.K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 12961. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.018>
20. Zeng L., Liang M.-K., Wei X.-F. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2021. V. 33. P. 065302. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abc401>
21. Mal'tsev A.P., Charkin O.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1860. <https://doi.org/10.1134/S0036023621120111>
22. Charkin O.P., Mal'tsev A.P. // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. P. 2308. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c00211>
23. Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1578. <https://doi.org/10.1134/S0036023618120069>
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN-09, Revision A.02 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013).
25. Becke A.D.J. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
26. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1998. V. 37. P. 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
27. Zou Q., Akoda Y., Yamamoto K. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. P. e202209679. <https://doi.org/10.1002/anie.202209675>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.7+543.572.3

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{ЭО}_4$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$)

© 2023 г. Т. В. Губанова^а, *, Н. С. Кравец^а, И. К. Гаркушин^а

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

*e-mail: lecome@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 12.01.2023 г.

Принята к публикации 13.01.2023 г.

Исследованы фазовые равновесные состояния в двухкомпонентной системе $\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{WO}_4$ и трехкомпонентных системах $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{ЭО}_4$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$). Проведен анализ фазового комплекса трехкомпонентных систем $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{ЭО}_4$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$). Методом дифференциально-го термического анализа установлено, что двойная система эвтектическая, а трехкомпонентные системы разбиваются соединением $\text{Na}_3\text{ClЭО}_4$ на два вторичных треугольника, в каждом из которых выявлены эвтектики. Установлено содержание компонентов в тройных эвтектиках и их температуры плавления. Для всех элементов фазовых диаграмм, исследованных в работе, описаны фазовые равновесия. Поле кристаллизации Na_2WO_4 представлено α -, β - и γ -фазами, поле кристаллизации Na_2MoO_4 – δ -, γ - и β -фазами. Минимальное поле кристаллизации в тройных системах принадлежит низкотемпературному NaVO_3 .

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, трехкомпонентные системы, эвтектика, фазовые равновесия, соли натрия

DOI: 10.31857/S0044457X22601924, **EDN:** FLXRXT

ВВЕДЕНИЕ

Ионные расплавы востребованы в различных технологиях для создания многофункциональных материалов: электролитов химических источников тока, рабочих тел тепловых аккумуляторов, сред для проведения химических реакций и т.д. Наличие у них широкого температурного диапазона в жидком состоянии позволяет использовать их в технологических, химических и электрохимических процессах, невозможных для других растворителей [1–18].

В ряду систем $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{ЭО}_4$ ($\text{Э} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) не исследованы системы $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{WO}_4$, которые изучены в настоящей работе.

Системы $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{MoO}_4$ включают четыре исходных вещества. Температуры плавления NaCl и NaVO_3 равны 801 и 630°C соответственно [19].

Молибдат натрия имеет четыре полиморфные модификации [19]: α - Na_2MoO_4 до температуры 451°C, β - Na_2MoO_4 в интервале температур от 451 до 585°C, γ - Na_2MoO_4 в интервале температур от 585 до 635°C и δ - Na_2MoO_4 до температуры плавления 688°C. Вольфрамат натрия имеет три полиморфные модификации [19]: α - Na_2WO_4 до темпе-

ратуры 576°C, β - Na_2WO_4 в интервале температур от 576 до 589°C и γ - Na_2WO_4 до температуры плавления 696°C. Отклонения по температурам плавления и полиморфным переходам веществ составляют ± 1 – 1.5°C .

Исходные вещества (NaVO_3 , Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 марки “ч. д. а.” и NaCl марки “х. ч.”) были предварительно обезвожены при температуре 300–350°C в течение 4 ч и помещены в бюксы, которые хранили в эксикаторе с осушителем.

Кривые охлаждения (нагревания) исследуемых образцов снимали на установке дифференциального термического анализа (ДТА) с верхним подводом термопар [20, 21]. Регистрацию температуры осуществляли Pt–Pt/Rh-комбинированной термопарой. Холодные спаи термостатировали при 0°C в сосуде Дьюара с тающим льдом. Сигнал поступал на АЦП и преобразовывался в цифровой сигнал в интерфейсе программы DSC Tool 2.0 с выводом на компьютер. Скорость нагрева (охлаждения) смесей, помещенных в платиновые микроиглы, составляла 15 град/мин. Индифферентное вещество – свежепрокаленный Al_2O_3 марки “ч. д. а.”. Масса навесок смесей веществ составляла 0.2 г при точности взвешивания ± 0.0001 г на аналитических весах Shimadzu AUX

Таблица 1. Характеристики неинвариантных точек в двухкомпонентных системах

Система	Тип превращения	Состав, мол. %				$t_{\text{плавл}}, ^\circ\text{C}$
		NaCl	NaVO ₃	Na ₂ MoO ₄	Na ₂ WO ₄	
NaCl–NaVO ₃ [22]	Эвтектика	24.0	76.0	–	–	598
NaCl–Na ₂ WO ₄ [23]	Эвтектика	54.0	–	–	46.0	657
	Дистектика	50.0	–	–	50.0	680
	Эвтектика	20.0	–	–	80.0	628
NaCl–Na ₂ MoO ₄ [23, 24]	Эвтектика	58.0	–	42.0	–	628
	Дистектика	50.0	–	50.0	–	644
	Эвтектика	22.0	–	78.0	–	606

220. Составы смесей выражены в мол. %, температуры – в $^\circ\text{C}$.

Данные по двухкомпонентным системам приведены в табл. 1.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Обзор литературы показывает, что из всех двухкомпонентных систем необходимо изучить систему NaVO₃–Na₂WO₄. Анализ систем NaVO₃–Na₂EO₄ (Э = Cr, Mo) [22–24] показал, что они относятся к эвтектическому типу. Поэтому и в системе NaVO₃–Na₂WO₄ следует ожидать образования эвтектики.

Трехкомпонентные системы NaCl–NaVO₃–Na₂EO₄ (Э = Mo, W). Анализ фазового комплекса системы NaCl–NaVO₃–Na₂CrO₄ показал, что система эвтектическая [25]. Отличием систем NaCl–NaVO₃–Na₂EO₄ (Э = Mo, W) от системы с хроматом натрия является наличие соединения Na₃ClEO₄ (*D*) конгруэнтного плавления, которое в тройных системах NaCl–NaVO₃–Na₂EO₄ разбивает треугольник состава на два симплекса: NaCl–NaVO₃–Na₃ClEO₄ и Na₂EO₄–NaVO₃–Na₃ClEO₄ (рис. 1а). Данному варианту разбиения соответствует несколько вариантов моделей ликвидуса (рис. 1а–1в), а в случае выклинивания соединения Na₃ClEO₄ возможны варианты без разбиения на симплексы (рис. 1г, 1д).

Если соединение *D* не изменяет конгруэнтный характер плавления, то реализуется вариант, приведенный на рис. 1а. Стабильная секущая NaVO₃–*D* должна иметь квазибинарный характер с образованием перевальной точки *e*₅, а в каждом фазовом треугольнике должны образовываться эвтектики *E*₁ и *E*₂. При смене характера плавления конгруэнтного соединения *D* внутри тройной системы на инконгруэнтный варианты ликвидусов изображены на рис. 1б–1д. В них секущая NaVO₃–*D* не имеет характера квазибинарной системы, поэтому вместо двух эвтектик должны образовываться эвтектика и перитектика: *E*₁ и *P*₁ (рис. 1б),

*E*₂ и *P*₂ (рис. 1в) или эвтектика и точка выклинивания *R* (рис. 1г, 1д).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двойная система NaVO₃–Na₂WO₄ исследована в настоящей работе. На основании совокупности данных ДТА девяти составов построена *T*–*x*-диаграмма (рис. 2). Экспериментально установлен состав эвтектики: 70.0 мол. % NaVO₃ и 30.0 мол. % Na₂WO₄ с температурой плавления 552 $^\circ\text{C}$. На кривой кристаллизации Na₂WO₄ фиксируются полиморфные переходы $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Na₂WO₄ и $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -Na₂WO₄ с температурами 576 и 585 $^\circ\text{C}$ соответственно (рис. 2). Эвтектике *e*₁ соответствует фазовое равновесие $ж \rightleftharpoons \text{NaVO}_3 + \alpha\text{-Na}_2\text{WO}_4$.

Для подтверждения разбиения тройных систем на симплексы (рис. 3, 4) в предположении реализации варианта ликвидуса (рис. 1а) методом ДТА исследованы стабильные секущие NaVO₃–Na₃ClEO₄, на которых определены координаты квазидвойных эвтектик: *e*₅ – 589 $^\circ\text{C}$, 68.0% NaVO₃ + 32.0% Na₃ClWO₄; *e*₉ – 575 $^\circ\text{C}$, 61.0% NaVO₃ + 39.0% Na₃ClMoO₄.

Планирование эксперимента и исследование систем проводили проекционно-термографическим методом. В системе NaCl–NaVO₃–Na₂WO₄ с помощью ДТА исследован политермический разрез *AB*, расположенный в поле кристаллизации NaVO₃ как самого низкоплавкого компонента, в системе NaCl–NaVO₃–Na₂MoO₄ – политермический разрез *KL*, пересекающий поля кристаллизации Na₂MoO₄, *D*₂, NaCl.

Из *T*–*x*-диаграммы разреза *AB* (*A* – 80 мол. % NaVO₃ + 20 мол. % NaCl, *B* – 80 мол. % NaVO₃ + 20 мол. % Na₂WO₄, рис. 5) определены температуры плавления тройных эвтектик *E*₁ и *E*₂ (560 и 540 $^\circ\text{C}$ соответственно), а также соотношение компонентов NaCl : Na₂WO₄ в них. В результате исследования политермических разрезов NaVO₃– $\bar{E}_1$ –*E*₁ (рис. 6) и NaVO₃– $\bar{E}_2$ –*E*₂ (рис. 7) определе-

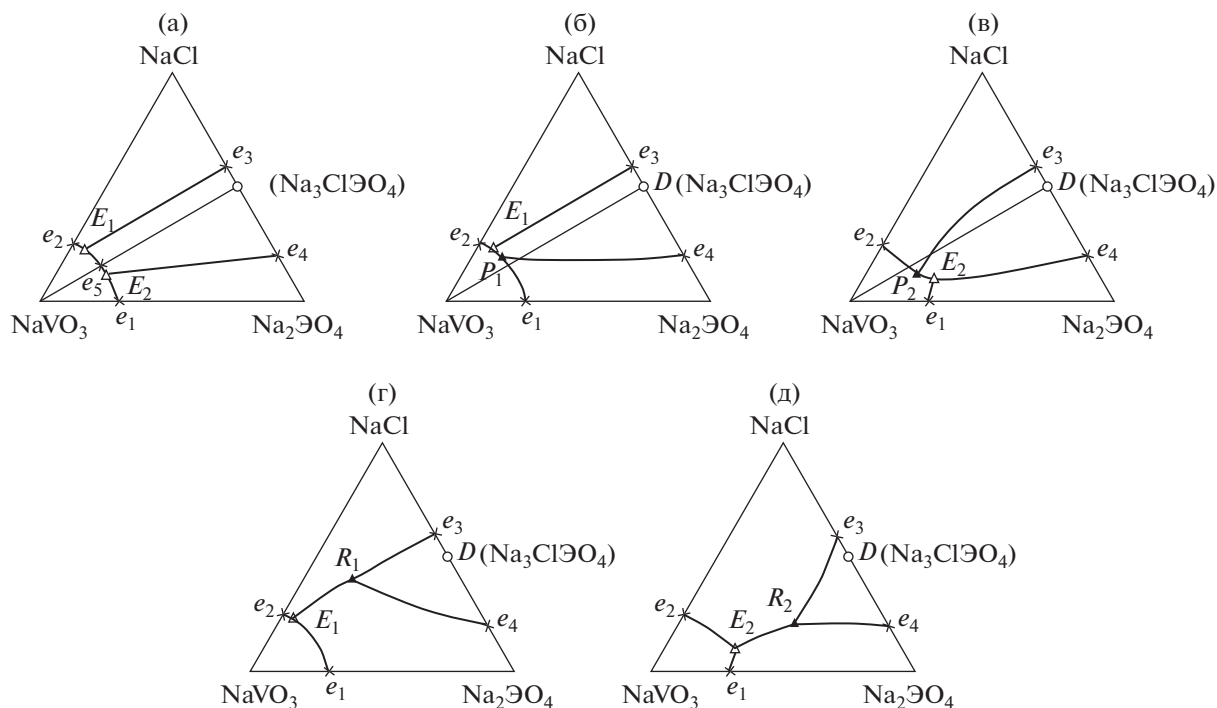


Рис. 1. Модели ликвидусов систем NaCl – NaVO_3 – Na_2WO_4 : а – система с соединением конгруэнтного плавления; б, в – системы с переходом конгруэнтного процесса плавления в инконгруэнтный; г, д – системы с точками выклинивания.

ны составы тройных эвтектик: E_1 – 23.4 мол. % NaCl + 71.5 мол. % NaVO_3 + 5.1 мол. % Na_2WO_4 ; E_2 – 14.4 мол. % NaCl + 68.0 мол. % NaVO_3 + 17.6 мол. % Na_2WO_4 .

На T – x -диаграмме разреза KL (K – 50 мол. % NaVO_3 + 50 мол. % NaCl , L – 50 мол. % NaVO_3 + 50 мол. % Na_2MoO_4 , рис. 8) каждая эвтектика отражается двумя проекциями из двух полюсов кристаллизации: E_3 568°C – из полюсов NaCl и D_2 ; E_4 530°C – из полюсов D_2 и Na_2MoO_4 . T – x -диаграмма разреза позволила определить температуры плавления тройных эвтектик и однозначно найти координаты составов эвтектик в концентрационном треугольнике: E_3 568°C при содержании 24.0 мол. % NaCl , 66.0 мол. % NaVO_3 и 10.0 мол. % Na_2MoO_4 (пересечение продолжения лучей NaCl – $\bar{E}_3$ и D_2 – $\bar{E}_3$); E_4 530°C при содержании 9.5 мол. % NaCl , 56.0 мол. % NaVO_3 и 34.5 мол. % Na_2MoO_4 (пересечение продолжения лучей Na_2MoO_4 – $\bar{E}_4$ и D_2 – $\bar{E}_4$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В двухкомпонентной системе NaVO_3 – Na_2WO_4 температура плавления Na_2WO_4 (696°C) выше температуры плавления NaVO_3 (630°C), поэтому эвтектика приближена к низкотемпературному компо-

ненту. Диаграмма представлена одним однофазным полем (ж) выше ликвидуса и четырьмя двухфазными полями: ж + NaVO_3 , ж + γ - Na_2WO_4 , ж + β - Na_2WO_4 , ж + α - Na_2WO_4 . Ветви кристаллизации α -, β - и γ - Na_2WO_4 преобладают над кривой кристаллизации NaVO_3 . Для кривых моновариантных равновесий отмечены следующие фазовые реакции (рис. 2): ж $\rightleftharpoons$ NaVO_3 (ae_1), ж $\rightleftharpoons$ γ - Na_2WO_4 (e_1p_2), ж $\rightleftharpoons$ β - Na_2WO_4 (p_1p_2), ж $\rightleftharpoons$ α - Na_2WO_4 ($p_1\theta$).

Разбиение системы, подтвержденное данными ДТА, показало стабильный характер квазибинарных сечений NaVO_3 – Na_3ClWO_4 и NaVO_3 – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ с наличием перевальных точек e_5 и e_9 : температура плавления смеси, отвечающей эвтектике e_5 , на 14°C выше температуры плавления квазибинарной эвтектики e_9 . При этом e_9 содержит в смеси больше соединения D_2 , чем в смеси состава e_5 содержится D_1 ($t_{\text{плавл}}(D_2) < t_{\text{плавл}}(D_1)$). В результате эксперимента показано, что реализуется вариант ликвидуса, показанный на рис. 1а.

Поле кристаллизации Na_2WO_4 (рис. 3) представлено фазами α - Na_2WO_4 , β - Na_2WO_4 и γ - Na_2WO_4 , поле кристаллизации Na_2MoO_4 (рис. 4) – фазами δ - Na_2MoO_4 , γ - Na_2MoO_4 и β - Na_2MoO_4 .

Самая низкотемпературная эвтектика E_4 530°C расположена в симплексе NaVO_3 – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – Na_2MoO_4 , а самая тугоплавкая E_3 568°C – в симплексе NaVO_3 – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – NaCl . В проекциях

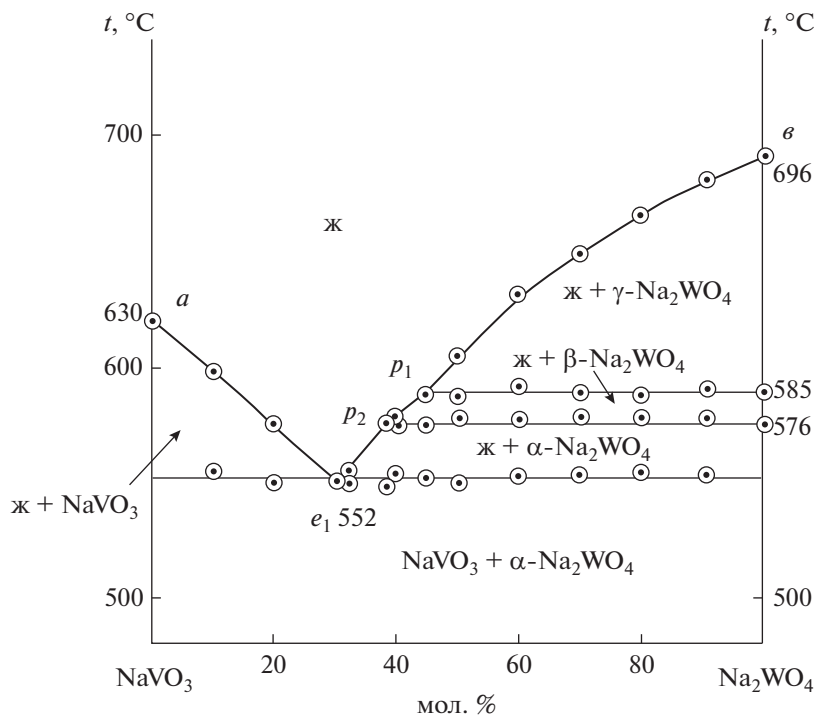


Рис. 2. T - x -диаграмма двойной системы NaVO_3 – Na_2WO_4 .

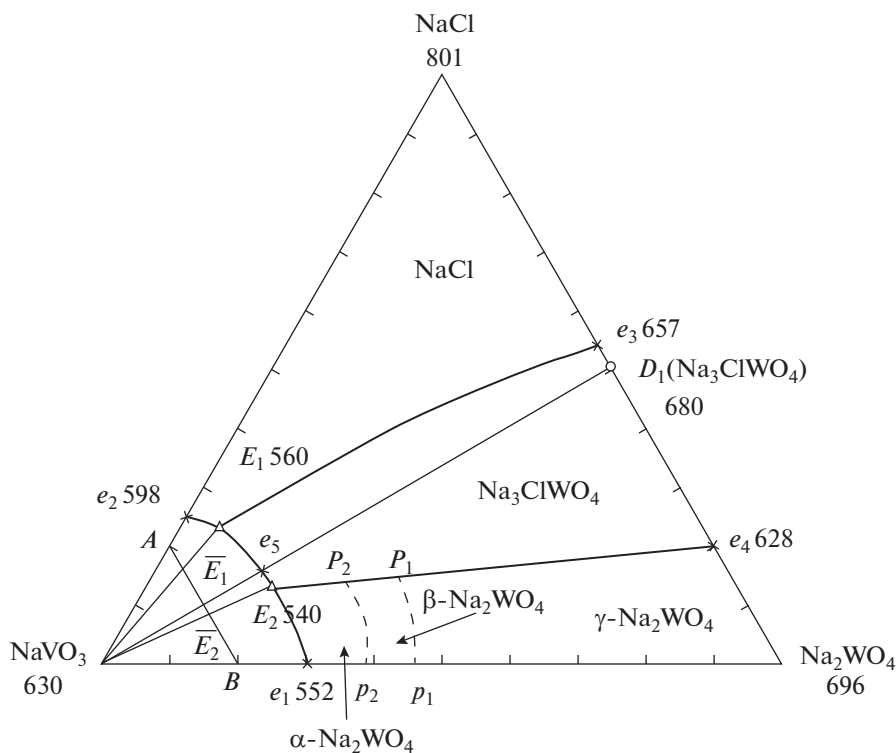


Рис. 3. Проекция поверхности ликвидуса на треугольник составов системы NaCl – NaVO_3 – Na_2WO_4 .

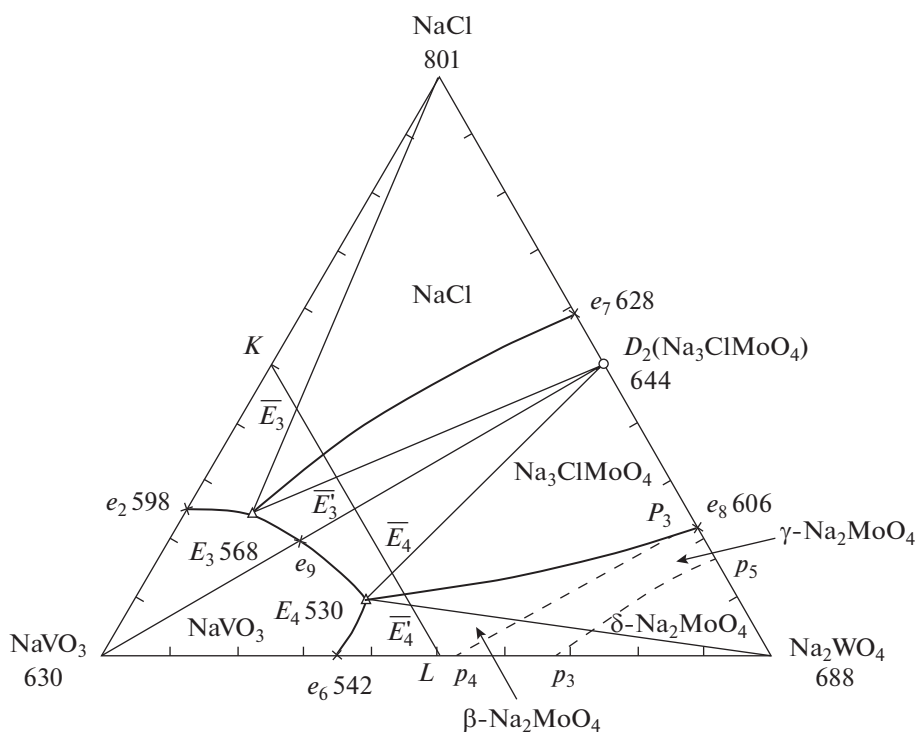


Рис. 4. Проекция поверхности ликвидуса на треугольник составов системы NaCl – NaVO_3 – Na_2MoO_4 .

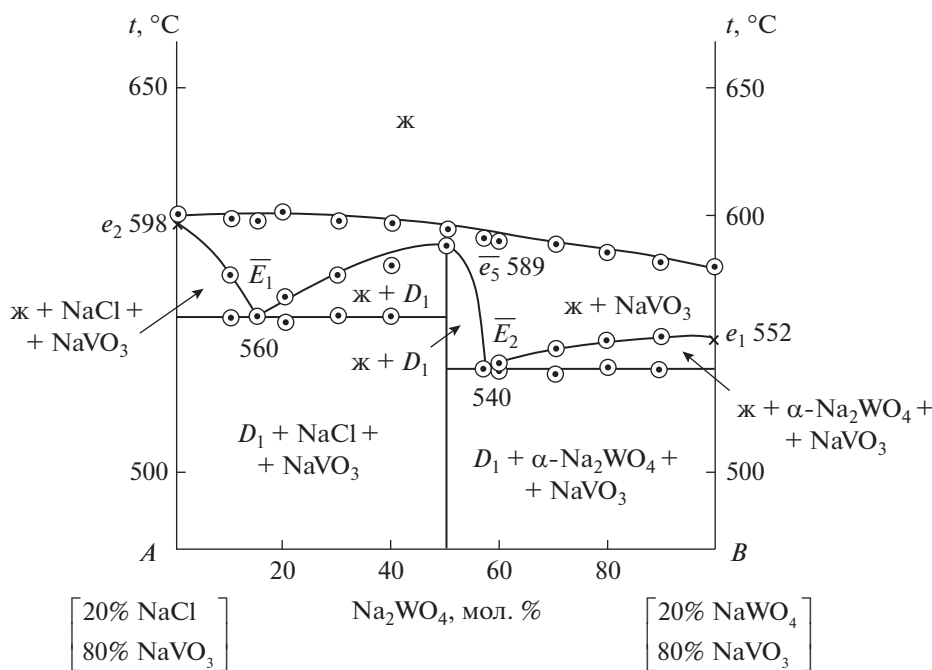


Рис. 5. T – x -диаграмма разреза AB трехкомпонентной системы NaCl – NaVO_3 – Na_2WO_4 .

на треугольник составов систем NaCl – NaVO_3 – Na_2WO_4 (рис. 3, 4) минимальное поле кристаллизации принадлежит NaVO_3 при сравнительно эквивалентных площадях NaCl , Na_2WO_4 и Na_3ClWO_4 .

На термограммах эвтектических составов e_1 , E_1 , E_2 и E_3 фиксируется по одному симметричному термоэффекту, а для E_4 – два термоэффекта, из которых при 530°C в эвтектике существуют твер-

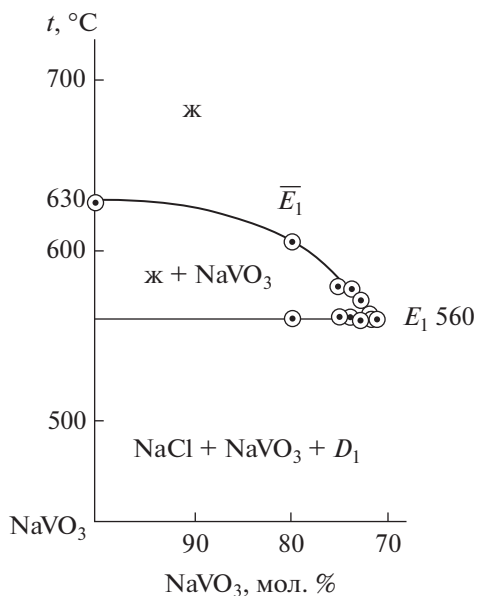


Рис. 6. T - x -диаграмма невариантного разреза NaVO_3 - $\bar{E}_1$ - E_1 .

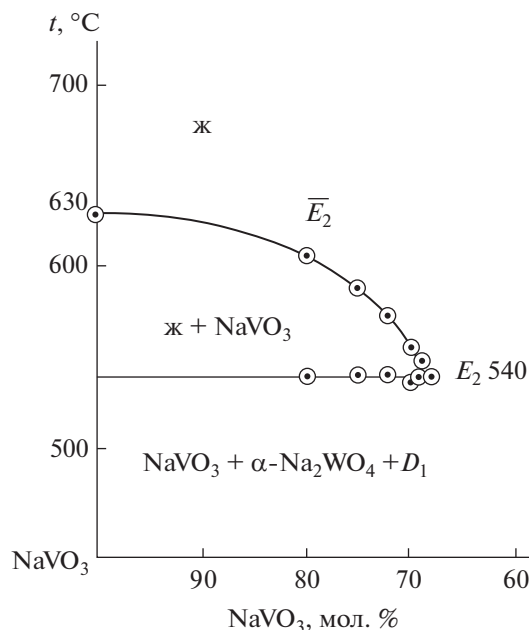


Рис. 7. T - x -диаграмма невариантного разреза NaVO_3 - $\bar{E}_2$ - E_2 .

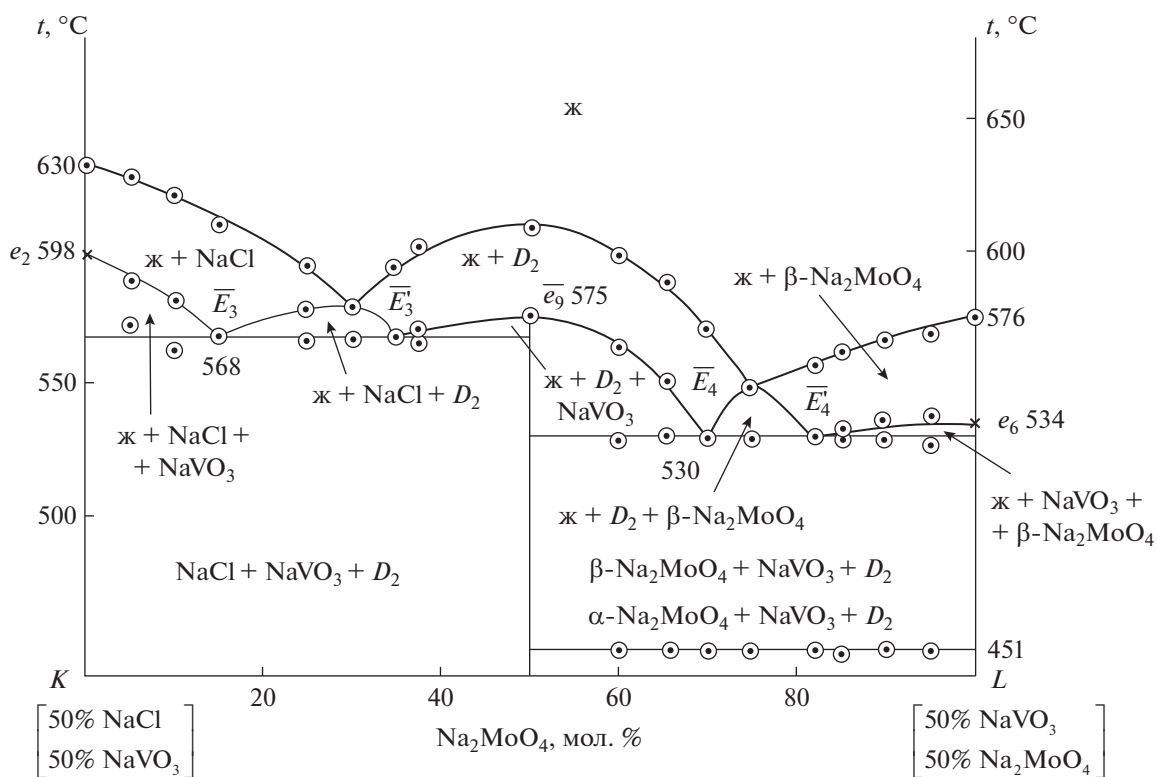


Рис. 8. T - x -диаграмма разреза KL трехкомпонентной системы NaCl - NaVO_3 - Na_2MoO_4 .

дые фазы $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$, NaVO_3 и $\beta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$, а ниже температуры 451°C — фазы $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$, NaVO_3 и $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$.

При сравнительно близком числе экспериментальных составов, необходимых для поиска эвтектик E_1 и E_2 , E_3 и E_4 , более рациональным явля-

Таблица 2. Ди-, моно- и неовариантные равновесные состояния в системах NaCl–NaVO₃–Na₂ЭО₄ (Э = Mo, W)

Элемент диаграммы	Равновесное состояние	Фазовая реакция
Система NaCl–NaVO ₃ –Na ₂ WO ₄		
NaVO ₃ e ₁ E ₂ e ₅ E ₁ e ₂ NaVO ₃	Дивариантное	ж ⇌ NaVO ₃
NaCle ₂ E ₁ e ₃ NaCl	Дивариантное	ж ⇌ NaCl
D ₁ e ₃ E ₁ e ₅ E ₂ P ₂ P ₁ e ₄ D ₁	Дивариантное	ж ⇌ D ₁
Na ₂ WO ₄ p ₁ P ₁ e ₄ Na ₂ WO ₄	Дивариантное	ж ⇌ α-Na ₂ WO ₄
p ₁ p ₂ P ₂ P ₁ p ₁	Дивариантное	ж ⇌ β-Na ₂ WO ₄
p ₂ e ₁ E ₂ P ₂ p ₂	Дивариантное	ж ⇌ γ-Na ₂ WO ₄
e ₁ E ₂	Моновариантное	ж ⇌ NaVO ₃ + α-Na ₂ WO ₄
e ₂ E ₁	Моновариантное	ж ⇌ NaCl + NaVO ₃
E ₁ e ₅ E ₂	Моновариантное	ж ⇌ NaVO ₃ + D ₁
e ₃ E ₁	Моновариантное	ж ⇌ NaCl + D ₁
e ₄ P ₁	Моновариантное	ж ⇌ γ-Na ₂ WO ₄ + D ₁
P ₁ P ₂	Моновариантное	ж ⇌ β-Na ₂ WO ₄ + D ₁
P ₂ E ₂	Моновариантное	ж ⇌ α-Na ₂ WO ₄ + D ₁
E ₁	Нонвариантное	ж ⇌ NaCl + NaVO ₃ + D ₁
E ₂	Нонвариантное	ж ⇌ NaVO ₃ + D ₁ + α-Na ₂ WO ₄
Система NaCl–NaVO ₃ –Na ₂ MoO ₄		
NaVO ₃ e ₂ E ₃ e ₉ E ₄ e ₆ NaVO ₃	Дивариантное	ж ⇌ NaVO ₃
NaCle ₂ E ₃ e ₇ NaCl	Дивариантное	ж ⇌ NaCl
D ₂ e ₇ E ₃ e ₉ E ₄ P ₃ e ₈ D ₂	Дивариантное	ж ⇌ D ₂
Na ₂ MoO ₄ p ₃ p ₅ Na ₂ MoO ₄	Дивариантное	ж ⇌ δ-Na ₂ MoO ₄
p ₃ p ₄ P ₃ e ₈ p ₃ p ₃	Дивариантное	ж ⇌ γ-Na ₂ MoO ₄
p ₄ e ₆ E ₄ P ₃ p ₄	Дивариантное	ж ⇌ β-Na ₂ MoO ₄
e ₂ E ₃	Моновариантное	ж ⇌ NaVO ₃ + NaCl
e ₇ E ₃	Моновариантное	ж ⇌ NaCl + D ₂
E ₃ e ₉ E ₄	Моновариантное	ж ⇌ NaVO ₃ + D ₂
e ₆ E ₄	Моновариантное	ж ⇌ NaVO ₃ + β-Na ₂ MoO ₄
e ₈ P ₃	Моновариантное	ж ⇌ D ₂ + γ-Na ₂ MoO ₄
P ₃ E ₄	Моновариантное	ж ⇌ D ₂ + β-Na ₂ MoO ₄
E ₃	Нонвариантное	ж ⇌ NaCl + NaVO ₃ + D ₂
E ₄	Нонвариантное	ж ⇌ NaVO ₃ + D ₂ + β-Na ₂ MoO ₄

ется политермический разрез *KL* в системе NaCl–NaVO₃–Na₂MoO₄, по результатам ДТА которого однозначно определяются температуры плавления эвтектик *E*₃ (*E*₄) пересечением двух коннод с последующей проверкой составов, отвечающих точкам пересечений (составам эвтектик).

В табл. 2 приведены фазовые равновесия для полей, линий и точек в тройных системах NaCl–NaVO₃–Na₂ЭО₄.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен анализ морфологии ликвидуса в трехкомпонентных системах NaCl–NaVO₃–Na₂ЭО₄ (Э = Mo, W). Экспериментально доказано, что стабильные секущие NaVO₃–*D*₁(Na₃ClWO₄) и NaVO₃–*D*₂(Na₃ClMoO₄) имеют квазибинарный характер. В системах реализуется вариант, в котором ликвидус имеет неовариантное равновесие в двух стабильных элементах – вторичных фазовых

треугольниках $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3-\text{Na}_3\text{Cl}\text{EO}_4$ и $\text{NaVO}_3-\text{Na}_3\text{Cl}\text{EO}_4-\text{Na}_2\text{EO}_4$. Поверхность кристаллизации трехкомпонентных систем $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{MoO}_4$ представлена четырьмя полями кристаллизации исходных солей и соединений $\text{Na}_3\text{Cl}\text{EO}_4$, сходящихся в двух эвтектических точках E_1 , E_2 и E_3 , E_4 соответственно. В полях кристаллизации вольфрамата и молибдата натрия отмечены полиморфные превращения.

Минимальную температуру плавления имеет эвтектика в симплексе $\text{NaVO}_3-\text{Na}_3\text{Cl}\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{MoO}_4$ трехкомпонентной системы $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{MoO}_4$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В., Скундин А.М. и др. Химические источники тока: Справочник / Отв. ред. Коровин Н.В., Скундин А.М. М.: МЭИ, 2003. 740 с.
2. Rasulov A.I., Akhmedova P.A., Gamataeva B.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. P. 135. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010169>
3. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
4. Venkateswararao Mannava, Sambasiva Rao A., Kamaraj M. et al. // J. Mater. Eng. Perform. 2019. V. 28. P. 1077. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-3866-4>
5. Pacheco J., Showalter S.K., Koll W.J. // J. Sol. Energy Eng. 2002. V. 124. № 2. P. 153. <https://doi.org/10.1115/1.1464123>
6. Likhacheva S.S., Egorova E.M., Garkushin I.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1047. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070141>
7. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии / Под ред. Денисова В.В. Ростов-на-Дону: Феникс, 2015. 382 с.
8. Garkushin I.K., Burchakov A.V., Sukhareno M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1398. <https://doi.org/10.1134/S003602362009003X>
9. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.
10. Sang S.H., Guo X.F., Zhang T.T. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 374. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030141>
11. Asadov M.M., Akhmedova N.A., Mamedova S.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1061. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070013>
12. Cherkasov D.G., Danilina V.V., Il'in K.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 883. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060073>
13. Sukhareno M.A., Garkushin I.K., Zubkova A.V. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 8. P. 811. <https://doi.org/10.1134/S0020168521080148>
14. Bizhe Su, Shuilin Wu, Hanqin Liang et al. // Chem. Mater. 2020. V. 32. № 20. P. 8836. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02244>
15. Petrova M.A., Sinel'shchikova O. Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 6. № 2. P. 209. <https://doi.org/10.1134/S0036023622020127>
16. Shestakov V.A., Kosyakov V.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 401. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030165>
17. Луцык В.И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем. М.: Наука, 1987. 150 с.
18. Посыпайко В.И. Методы исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1978. 255 с.
19. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. Вып. X. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. 297 с.
20. Уэндландт У. Термические методы анализа. Пер. с англ. под ред. Степанова В.А., Берштейна В.А. М.: Мир, 1978. 526 с.
21. Wagner M. Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. Hanser Publications, 2018. 349 p.
22. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Воскресенской Н.К. М.: АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.
23. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / Под ред. Посыпайко В.И. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
24. Трунин А.С., Бухалова Г.А., Петрова Д.Г. и др. // Журн. неорганич. химии. 1976. Т. 21. № 9. С. 2506.
25. Gubanova T.V., Afanas'eva A.D., Buzgon E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. P. 270. <https://doi.org/10.1134/S0036023618020067>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.014+544.016.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СТАБИЛЬНОГО
ТЕТРАЭДРА $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ
ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}^-$, CrO_4^{2-}

© 2023 г. А. В. Бурчаков^{а, *}, О. Н. Мякинкова^а, А. С. Умарова^а, М. А. Дёмина^а, В. М. Яковлев^б,
И. М. Кондратюк^а, Е. М. Егорова^а

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

^бСамарский государственный университет путей сообщения, ул. Свободы, 2В, Самара, 443100 Россия

*e-mail: turnik27@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

Изучены фазовые равновесия в четырехкомпонентной взаимной системе из фторидов и хроматов лития, калия и рубидия. Проведено разбиение фазового комплекса системы на стабильные элементы, в качестве объекта изучения выбран стабильный тетраэдр $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$, представляющий несомненный научный интерес. Анализ элементов ограничения предсказал, а экспериментальное изучение фазовых равновесий в системе методом дифференциального термического анализа доказало, что в системе реализуется моновариантное фазовое равновесие $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$, описываемое линией $E\ 397\text{--}E\ 400$, выявлены характеристики минимума данного моновариантного равновесия $\text{Min}^{\square}\ 367$. Для указанной фигуративной точки представлен материальный баланс сосуществующих фаз. На основе экспериментальных данных построена 3D-модель фазового комплекса изучаемой системы. Показано, что в системе сохраняется непрерывность твердых растворов $(\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$. Смесь, отвечающая составу точки $\text{Min}^{\square}\ 367$, имеет относительно низкую температуру плавления и может быть материалом для получения новых электролитов плавкости в химических источниках тока, а также представляет интерес как среда для электролитического выделения металлов из расплавов.

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

DOI: 10.31857/S0044457X22601912, EDN: FLWGWJW

ВВЕДЕНИЕ

В начале XXI в. в центре внимания научных разработок находятся функциональные и многофункциональные материалы, способные открыть новые возможности для разработки технологий и аппаратуры в химической промышленности, металлургии, тепло- и электроэнергетике, ядерной энергетике [1–9]. В последнее время значительно вырос интерес к исследованию и применению фазовых диаграмм в различных областях промышленности в связи с изысканием и получением новых материалов и композиций из металлов, сплавов, полупроводников, сверхпроводников, огнеупорных и керамических материалов. В настоящее время известно большое число функциональных материалов, применяемых в различных фазовых состояниях. Помимо индивидуальных простых веществ и соединений широкое применение нашли функциональные материалы на ос-

нове солевых смесей из двух и более компонентов [10–15].

Изучение фазового комплекса стабильных элементов древа фаз четырехкомпонентной взаимной системы из фторидов и хроматов лития, калия и рубидия представляет интерес как в теоретическом, так и в практическом плане. Ранее эта система не изучалась. Описание физико-химического взаимодействия в многокомпонентной взаимной системе является важной задачей физико-химического анализа и физической химии. Полученные низкотемпературные составы на основе компонентов данной системы могут быть использованы для получения новых расплавляемых электролитов в химических источниках тока как среды для синтеза монокристаллов или для электролитического выделения металлов из расплавов.

Цель настоящей работы – исследование фазового комплекса стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$ четырехкомпонент-

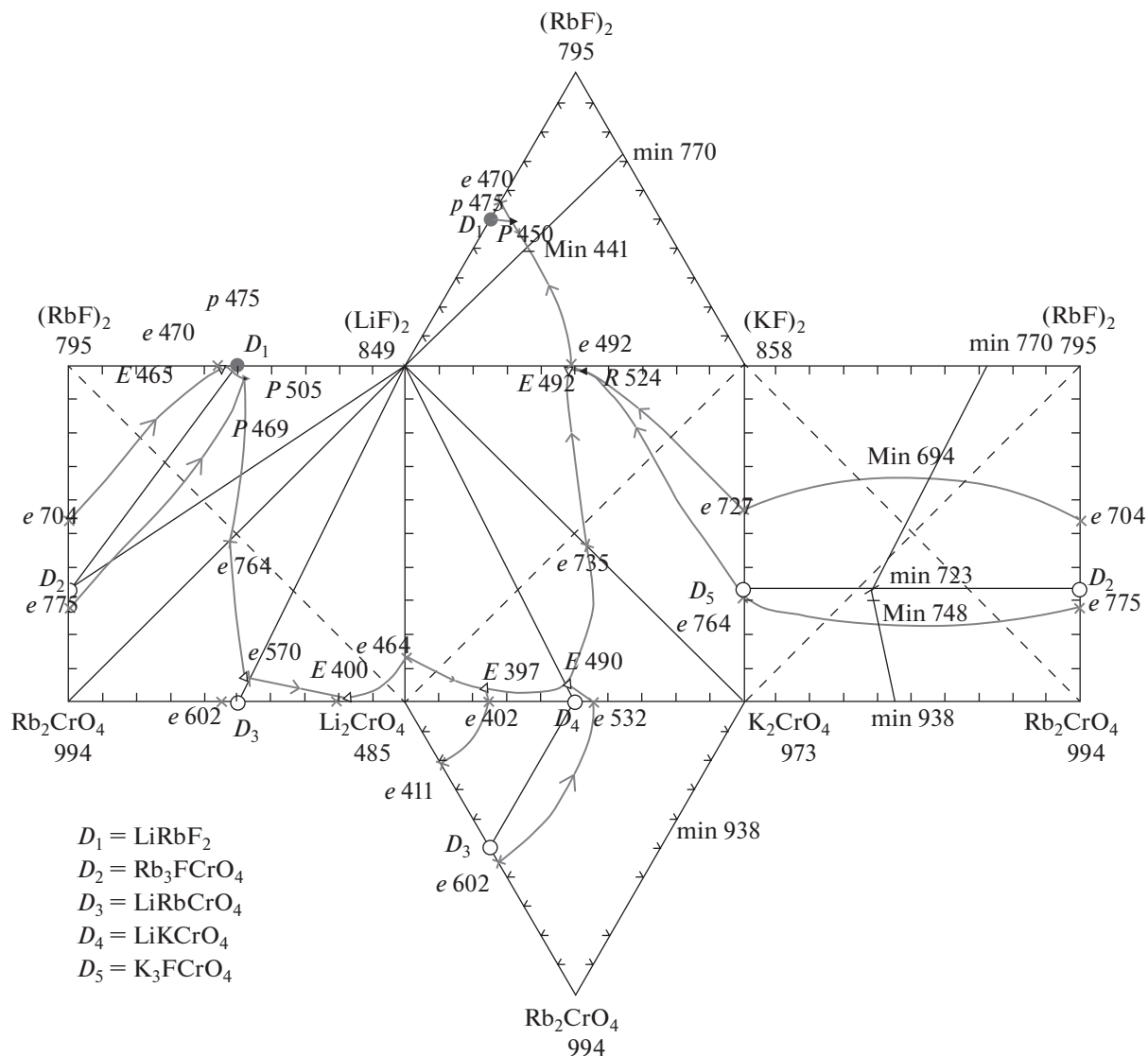
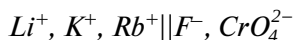


Рис. 1. Развертка тригональной призмы составов системы Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}^-$, CrO_4^{2-} .

ной взаимной системы Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}^-$, CrO_4^{2-} , включающее изучение 3D-модели и построение на ее основе политермических и изотермических сечений, а также экспериментальное изучение методом дифференциального термического анализа (ДТА) фазовых равновесий.

Аналитическое изучение фазового комплекса четырехкомпонентной взаимной системы



Фазовый комплекс четырехкомпонентной взаимной системы Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}^-$, CrO_4^{2-} включает в себя совокупность многокомпонентных систем. Геометрический образ этих систем — двухмерная или трехмерная фигура составов. Обзор литера-

турных данных об элементах ограничения системы Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}^-$, CrO_4^{2-} [13–27] позволил определить положение стабильных диагоналей и стабильных секущих в тройных и тройных взаимных системах, входящих в данную систему. Эта информация стала основой для разбиения системы на стабильные элементы древа фаз (рис. 1).

В работе составы представлены в процентах, выраженных в эквивалентных долях (экв. % или %), температура — в градусах Цельсия ($^{\circ}\text{C}$).

На рис. 2 изображена схема призмы составов с нанесенными на нее секущими элементами, которые позволили произвести разбиение с помощью 3D-модели. Соединение D_1 не принимает участия в разбиении, поскольку в трехкомпонентной системе Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}^-$ данное соедине-

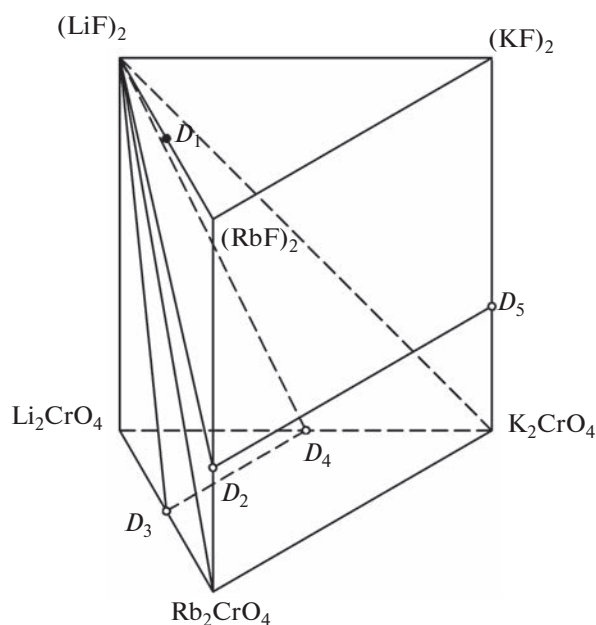


Рис. 2. Треугольная призма составов системы Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}$, CrO_4^{2-} .

ние “выклинивается”, т.е. фаза LiRbF_2 исчезает ниже температуры выклинивания по фазовой реакции $P450$: $\text{ж} + \text{LiRbF}_2 \rightleftharpoons \text{LiF} + (\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F})_{\text{ss}}$, где фаза $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F})_{\text{ss}}$ — ограниченный твердый раствор на основе непрерывного ряда твердых растворов (НПТР) состава $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F}$, в котором растворен LiF [28].

В результате разбиения получен набор стабильно сосуществующих фаз — стабильных элементов и построено древо фаз (рис. 3), имеющее линейное строение. Оно состоит из двух стабильных пентатопов, стабильного тетраэдра и двух стабильных секущих треугольников. Каждый элемент древа фаз является независимой физико-химической системой. На рис. 3 также указаны кристаллизующиеся фазы для каждого стабильного элемента.

Характеристика фазового комплекса стабильного тетраэдра $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$

Теоретическое исследование фазового комплекса стабильного тетраэдра $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$ предполагает анализ элементов ограничения с целью прогнозирования фазовых равновесий внутри системы. В двух ограничивающих системах — стабильном треугольнике $\text{LiF}-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$ и $\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$ отсутствует невариантное равновесие, и для них характерно образование НПТР $\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4$. В стабильных треугольниках $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiKCrO}_4$ и $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4$ наблюдаются эвтектические равновесия и протекают следующие реакции: $E\ 397\ \text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + \beta\text{-LiKCrO}_4$; $E\ 400\ \text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + \gamma\text{-LiRbCrO}_4$ соответственно [26]. Развертка граневых элементов тетраэдра с ранее исследованными стабильными треугольниками представлена на рис. 4.

В системе прогнозируется фазовая реакция с монвариантным равновесием $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 +$

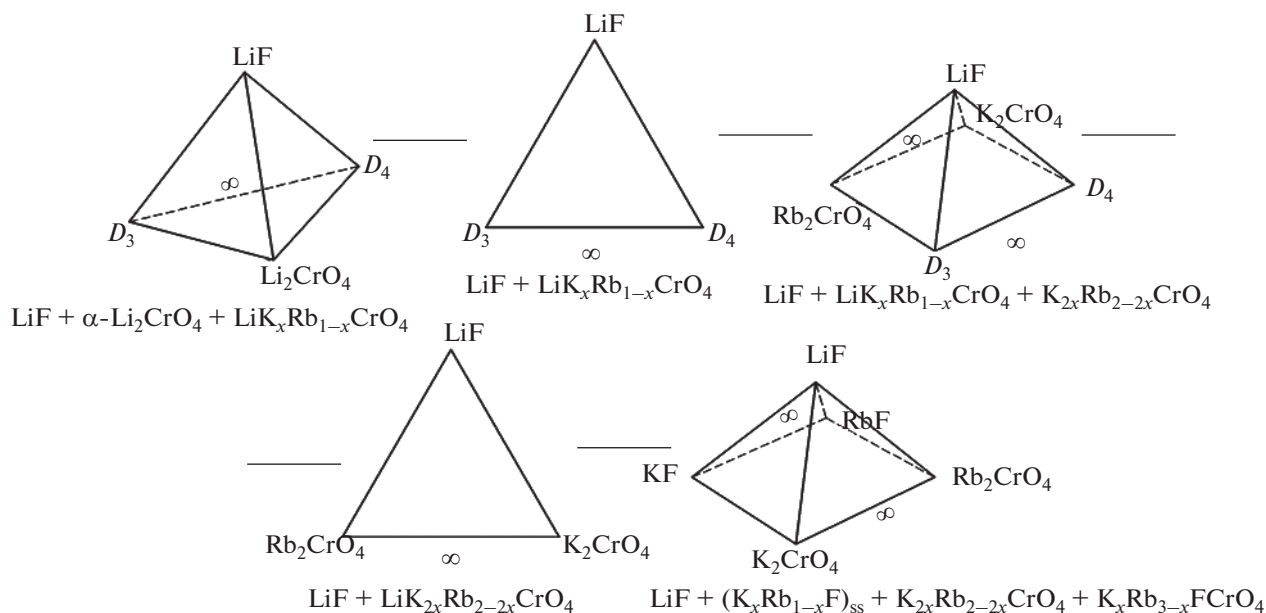


Рис. 3. Древо фаз системы Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}$, CrO_4^{2-} . Кристаллизующиеся фазы спрогнозированы.

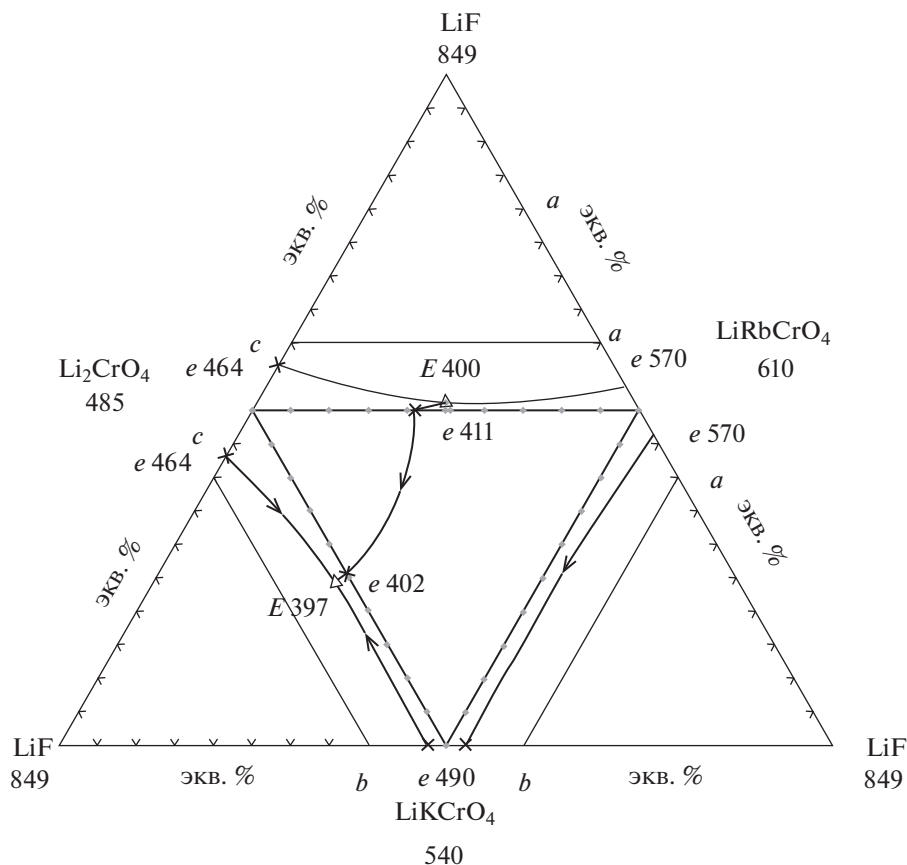


Рис. 4. Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$ системы Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+\parallel\text{F}$, CrO_4^{2-} .

+ $(\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$, где фаза $(\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$ – ограниченный твердый раствор на основе НРТП состава $\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4$, в котором растворены LiF и Li_2CrO_4 , которая описывается линией, соединяющей две тройные эвтектики $E\ 397\text{--}E\ 400$. Прогнозируется образование точки экстремума данного фазового равновесия.

Экспериментальное исследование фазовых равновесий в стабильном тетраэдре $\text{LiF-LiRbCrO}_4\text{-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiKCrO}_4$

Экспериментальное изучение фазовых равновесий в многокомпонентных системах в настоящей работе основано на использовании проекционно-термографического метода при планировании эксперимента [29] и дифференциального термического анализа в качестве основного инструментального метода изучения фазовых равновесий [30–33]. На основе анализа развертки граневых элементов (рис. 4) для исследования было выбрано политермическое сечение $a[\text{LiF} - 20\%; \text{LiRbCrO}_4 - 80\%]\text{--}b[\text{LiF} - 20\%; \text{LiKCrO}_4 -$

$80\%]\text{--}c[\text{LiF} - 20\%; \text{Li}_2\text{CrO}_4 - 80\%]$ в объеме кристаллизации фторида лития (рис. 4, 5).

В сечении $a\text{--}b\text{--}c$ экспериментально исследован политермический разрез $L[\text{LiF} - 20\%; \text{LiRbCrO}_4 - 40\%; \text{Li}_2\text{CrO}_4 - 40\%;]\text{--}N[\text{LiF} - 20\%; \text{LiKCrO}_4 - 40\%; \text{Li}_2\text{CrO}_4 - 40\%]$, который представлен на рис. 6. На $T\text{--}x$ -диаграмме разреза $N\text{--}L$ экспериментально установлена стабильность фазы твердого раствора $(\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$ и наличие четверного минимума на линии моновариантного фазового равновесия $ж \rightleftharpoons \text{LiF} + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4$.

Для выявления состава четверного минимума $\text{Min}^{\square} 367$ был выбран политермический разрез $M[\text{LiF} - 20\%; \text{LiRbCrO}_4 - 40\%; \text{LiKCrO}_4 - 40\%]\text{--}c[\text{LiF} - 20\%; \text{Li}_2\text{CrO}_4 - 80\%]$, диаграмма состояния которого представлена на рис. 7. Ветви вторичной кристаллизации сходятся в точке $\overline{\text{Min}}^{\square} 367$, которая является проекцией точки $\text{Min}^{\square} 367$ на плоскость секущего треугольника $a\text{--}b\text{--}c$.

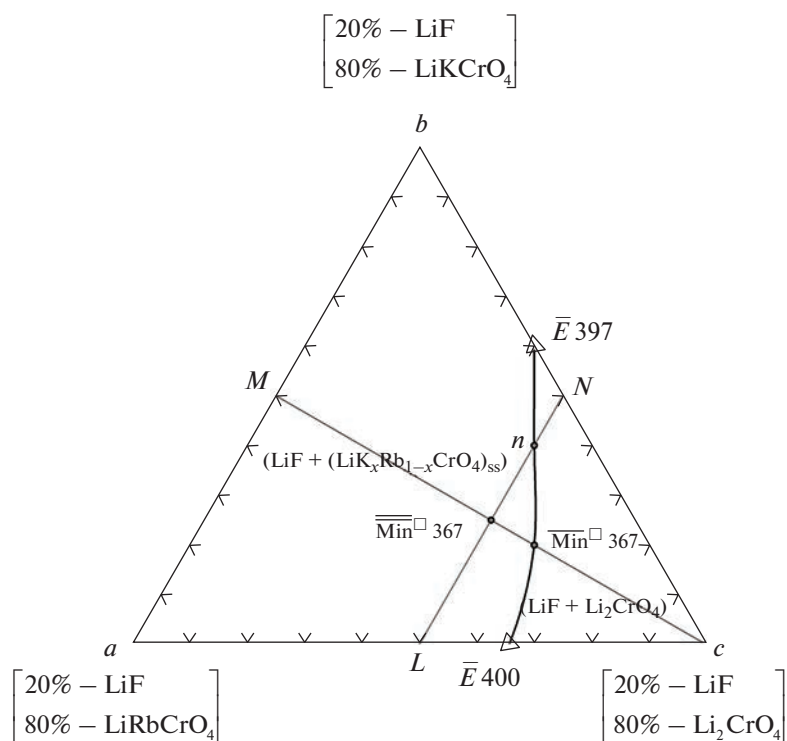


Рис. 5. Схема расположения разреза N–L в политермическом сечении a – b – c тетраэдра LiF – Li_2CrO_4 – LiRbCrO_4 – LiKCrO_4 .

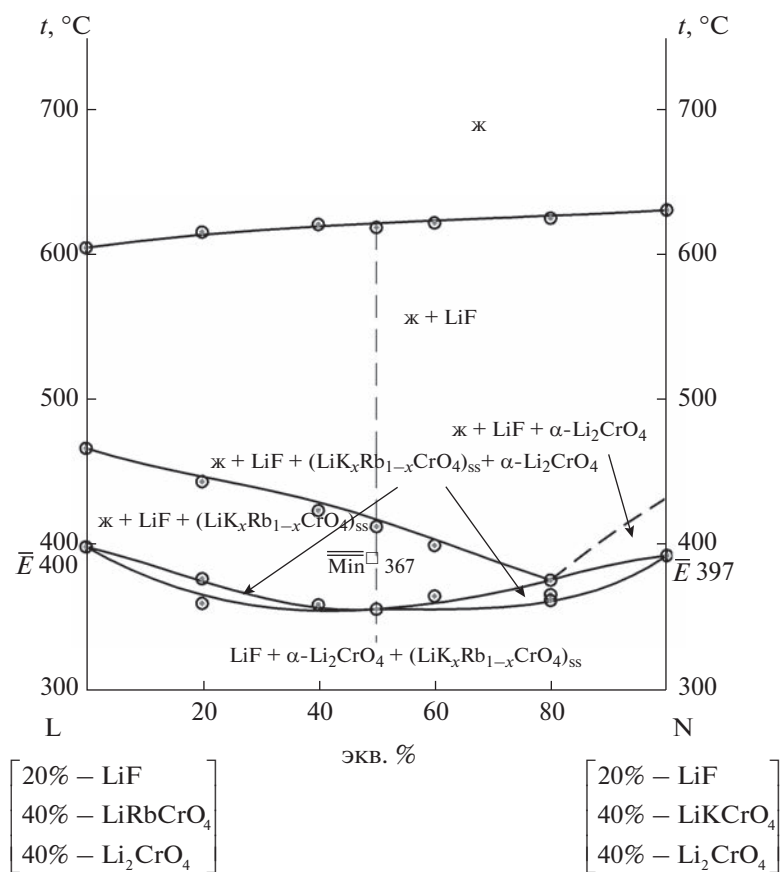


Рис. 6. T – x -диаграмма разреза N–L сечения a – b – c в тетраэдре LiF – Li_2CrO_4 – LiRbCrO_4 – LiKCrO_4 .

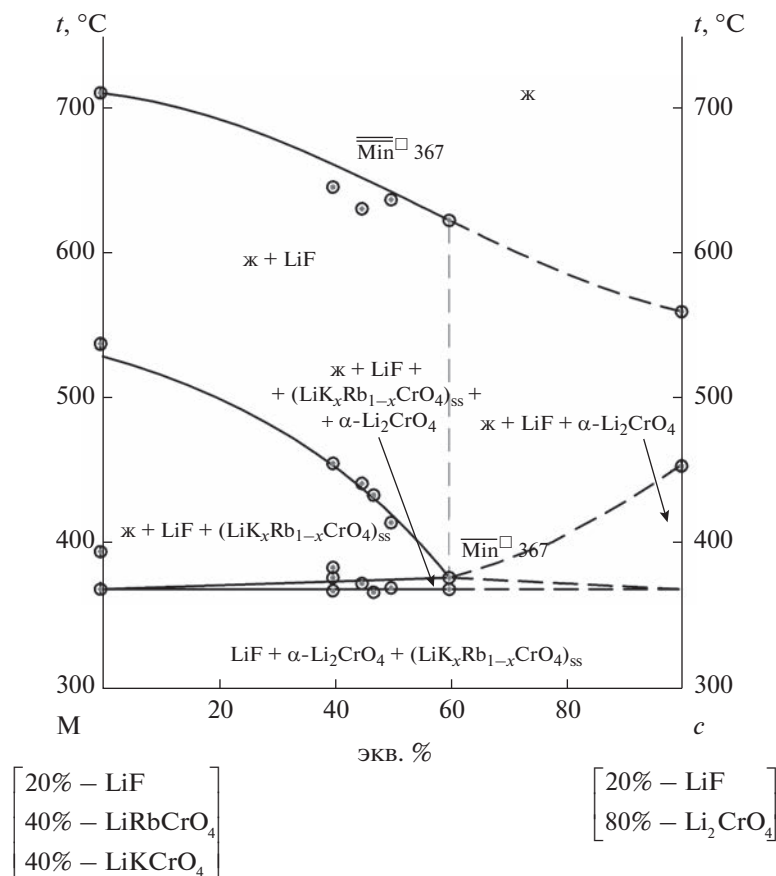


Рис. 7. T - x -диаграмма разреза M - c сечения $a-b-c$ в тетраэдре $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$.

Для выявления состава четверного минимума $\text{Min}^\square 367$ изучен политермический разрез LiF-K , проходящий через точку $\text{Min}^\square 367$. На рис. 8 представлена T - x -диаграмма данного разреза. Из разреза выявлен состав и температура четверного минимума $\text{Min}^\square 367$: LiF – 2%, Li_2CrO_4 – 58.8%, LiRbCrO_4 – 19.6%, LiKCrO_4 – 19.6% или 2% LiF + + 78.4% Li_2CrO_4 + 9.8% Rb_2CrO_4 + 9.8% K_2CrO_4 , $t_{\text{пл}} = 367^\circ\text{C}$ [34].

3D-моделирование фазового комплекса стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$

Экспериментальные исследования подтвердили теоретический прогноз фазового комплекса системы, что позволило построить компьютерную 3D-модель фазового комплекса стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$ (рис. 9). Модель представляет собой проекцию гиперповерхности ликвидуса на тетраэдр составов четырехкомпонентной системы. Построение модели выполнено в программе КОМПАС 3D [35]. Компьютерная модель демонстрирует фазовые превращения в системах. С помощью этих моделей

можно прогнозировать процессы кристаллизации для любого состава систем. Базовые геометрические элементы модели представлены в табл. 1 [36].

Для пересчета из координат состава некоторой фигуративной точки i в концентрационном тетраэдре квазичетверной системы $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$ (барицентрическая система координат) в декартовую систему координат $0xyz$, которая используется программой КОМПАС 3D и для обратного пересчета используются матричные уравнения, приведенные в [37].

3D-модель позволила спрогнозировать состав четверного минимума $\text{Min}^\square 367$, которому соответствует точка $\text{Min}^\square_{\text{теор}}$ (рис. 9), – 2.8% LiF + + 57.7% Li_2CrO_4 + 19.7% LiRbCrO_4 + 19.7% LiKCrO_4 . Выдвинуто предположение, что данная точка располагается посередине линии $E 397\text{--}E 400$ в 3D-модели. При сравнении с экспериментальными значениями рассчитали относительную ошибку моделирования состава искомой точки по формуле (с учетом аддитивного вклада каждого компонента смеси):

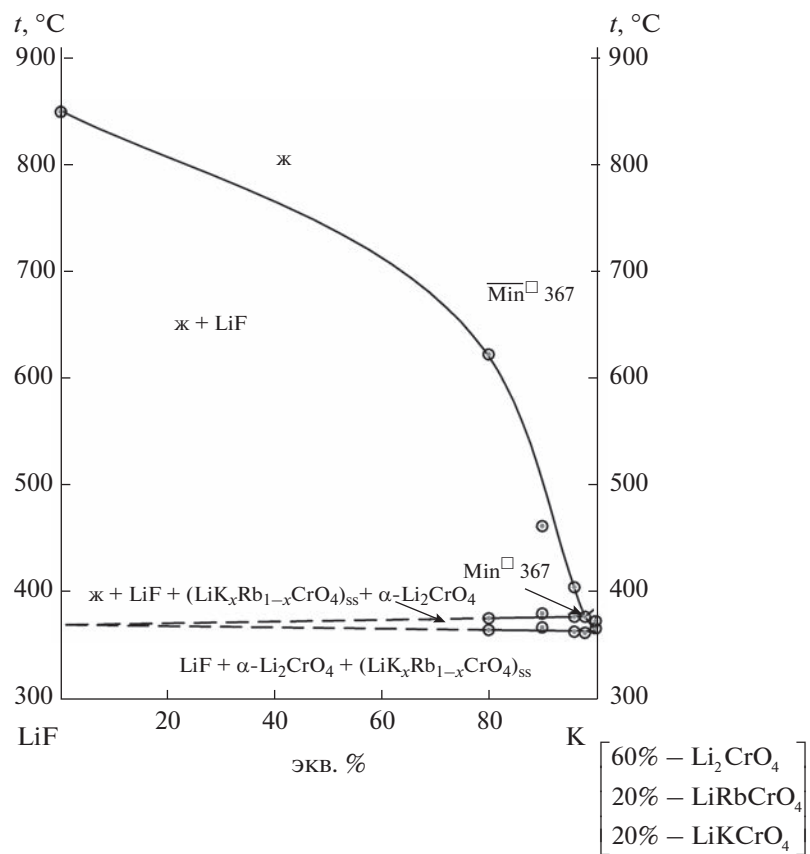


Рис. 8. T - x -диаграмма разреза LiF–K сечения a – b – c в тетраэдре LiF– Li_2CrO_4 – LiRbCrO_4 – LiKCrO_4 .

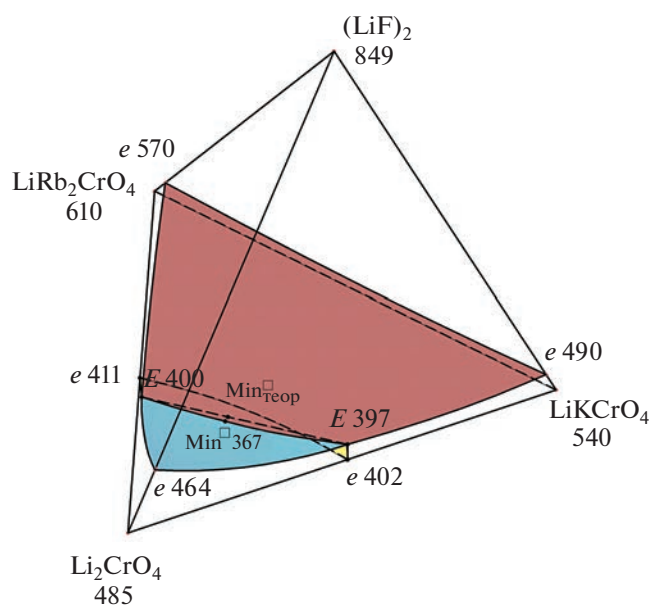


Рис. 9. Проекция модели стабильного тетраэдра LiF– Li_2CrO_4 – LiRbCrO_4 – LiKCrO_4 четырехкомпонентной взаимной системы Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}^-$, CrO_4^{2-} на плоскость.

Таблица 1. Фазовые равновесия, протекающие в стабильном тетраэдре $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$

Фазовое состояние	Количество фаз	Степень свободы	Геометрический элемент	Тип равновесия
$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF}$	2	3	Объем	Тривариантное
$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CrO}_4$	2	3	Объем	Тривариантное
$\text{ж} \rightleftharpoons (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$	2	3	Объем	Тривариантное
$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{Li}_2\text{CrO}_4$	3	2	Поверхность	Дивариантное
$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$	3	2	Поверхность	Дивариантное
$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$	3	2	Поверхность	Дивариантное
$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$	4	1	Линия	Моновариантное

$$\delta_{\text{ош}} = \sum_{j=1}^k \delta_j x_j, \quad (1)$$

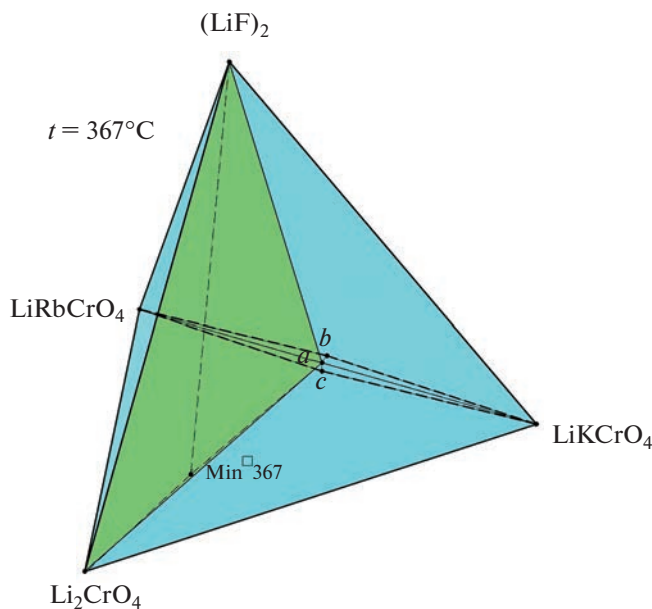
где j – компонент в смеси, k – число компонен-

тов; $\delta_j = \frac{|x'_j - x_j|}{x_j}$ – относительная ошибка по со-

держанию j -ого компонента; x_j – мольное содер-

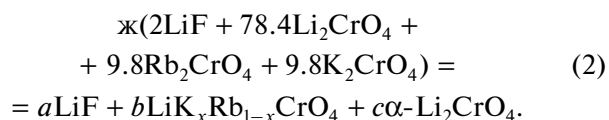
жание (в %) j -ого компонента, полученное экспе-

риментально; x'_j – мольное содержание (в %) j -

**Рис. 10.** Концентрационный тетраэдр изотермического сечения при 367°C системы $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$.

са данной системы при помощи 3D-модели для прогноза фазовых равновесий.

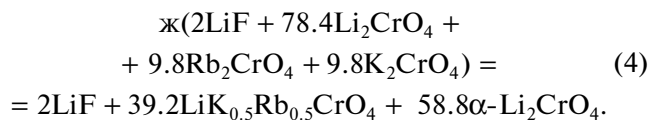
Выполнен количественный и качественный прогноз кристаллизующихся фаз для данной точки. Для этого составлено уравнение материального баланса в эквивалентном соотношении (2), которое будет иметь вид:



Здесь для упрощения расчета вместо фазы $(\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$ использована фаза $\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4$ без содержания компонентов фторида лития и хромата лития. Далее для выявления значений a , b , c и x составлена и решена система уравнений ионного баланса системы [27]:

$$\begin{cases} \text{Li}^+: 158.8 = a + b + 2c \\ \text{Rb}^+: 19.6 = b(1 - x) \\ \text{K}^+: 19.6 = bx \\ \text{F}^-: 2 = a \\ \text{CrO}_4^{2-}: 98 = b + c. \end{cases} \quad (3)$$

В результате решения системы уравнений (3) составлена фазовая реакция для фигуративной точки $\text{Min}^\square 367$:



Для изучаемой системы $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$ построены 3D-модели изотермических сечений при температуре четырехкомпонентного минимума $\text{Min}^\square 367$ (рис. 10) и при чуть более высокой температуре – 370°C (рис. 11). Данные модели носят прогностический характер. В табл. 2 и 3 представлено описание пространственных фазо-

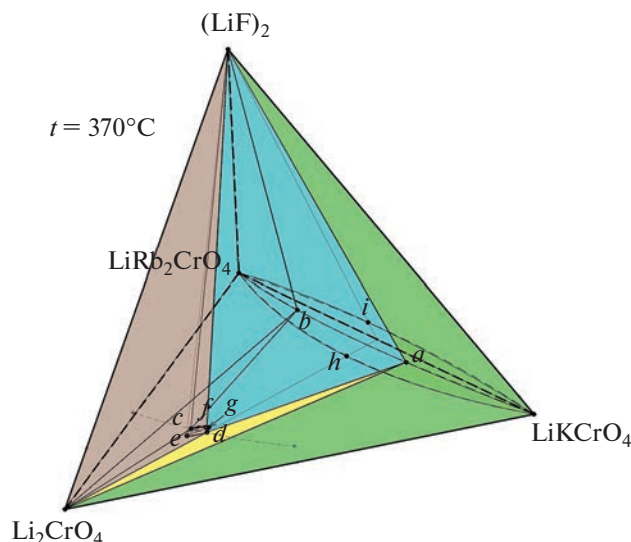


Рис. 11. Концентрационный тетраэдр изотермического сечения при 370°C системы LiF–Li₂CrO₄–LiRbCrO₄–LiKCrO₄.

вых областей. Фазовая область моновариантного равновесия в четырехкомпонентных системах для изотермического сечения, согласно правилу фаз Гиббса и понятию “базовый геометрический элемент для фазовой области” [36, 38], представляет собой тетраэдр (четыре точки однозначно описывают геометрию фазовой области). Однако стоит отметить, что при температуре минимума существует вырожденная четырехфазная область

моновариантного равновесия $ж \rightleftharpoons LiF + Li_2CrO_4 + (LiK_xRb_{1-x}CrO_4)_{ss}$, представляющая собой критический коннодный треугольник. За состав равновесной жидкой фазы отвечает точка минимума Min[□] 367. При повышении температуры в системе область жидкости приобретает локальный объем, который описывается фигурой (табл. 3), моновариантное равновесие описывается двумя четырехфазными областями – тетраэдрами (рис. 11).

Таблица 2. Фазовые области в концентрационном тетраэдре LiF–Li₂CrO₄–LiRbCrO₄–LiKCrO₄ при 367°C (рис. 10)

Фазовая область	Количество фаз	Степень свободы	Базовые геометрические элементы	Дополнительные геометрические элементы, фигура области
$ж + LiF + \alpha-Li_2CrO_4 + (LiK_xRb_{1-x}CrO_4)_{ss}$	4	0	Четыре точки: (LiF) ₂ , Li ₂ CrO ₄ , a, Min [□] 367	Треугольник (LiF) ₂ –Li ₂ CrO ₄ –a
$LiF + \alpha-Li_2CrO_4 + (LiK_xRb_{1-x}CrO_4)_{ss}$	3	1	Три линии: LiKCrO ₄ –a, LiF*, Li ₂ CrO ₄ *	Фигура LiKCrO ₄ –a–(LiF) ₂ –Li ₂ CrO ₄ , схожая с тетраэдром
$LiF + \alpha-Li_2CrO_4 + (LiK_xRb_{1-x}CrO_4)_{ss}$	3	1	Три линии: LiRbCrO ₄ –a, LiF*, Li ₂ CrO ₄ *	Фигура LiRbCrO ₄ –a–(LiF) ₂ –Li ₂ CrO ₄ , схожая с тетраэдром
$LiF + (LiK_xRb_{1-x}CrO_4)_{ss}$	2	2	Две поверхности: LiKCrO ₄ –a–LiRbCrO ₄ –b–LiKCrO ₄ и (LiF) ₂ **	Фигура LiKCrO ₄ –a–LiRbCrO ₄ –b–LiKCrO ₄ –(LiF) ₂ , схожая с тетраэдром
$\alpha-Li_2CrO_4 + (LiK_xRb_{1-x}CrO_4)_{ss}$	2	2	Две поверхности: LiKCrO ₄ –a–LiRbCrO ₄ –c–LiKCrO ₄ и Li ₂ CrO ₄ **	Фигура LiKCrO ₄ –a–LiRbCrO ₄ –c–LiKCrO ₄ –(LiF) ₂ , схожая с тетраэдром
$(LiK_xRb_{1-x}CrO_4)_{ss}$	1	3	Один объем	Фигура тетрагональная бипирамида a–b–c–LiKCrO ₄ –LiRbCrO ₄

* Точки, представляющие собой вырожденные линии монотектического равновесия. **Точки, представляющие собой вырожденные поверхности дивариантного равновесия.

Таблица 3. Фазовые области в концентрационном тетраэдре $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$ при 370°C (рис. 11)

Фазовая область	Количество фаз	Степень свободы	Базовые геометрические элементы	Дополнительные геометрические элементы, фигура области
$\text{ж} + \text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}(a)$	4	0	Четыре точки: $(\text{LiF})_2$, Li_2CrO_4 , a , d	Тетраэдр $(\text{LiF})_2-\text{Li}_2\text{CrO}_4-a-d$
$\text{ж} + \text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}(b)$	4	0	Четыре точки: $(\text{LiF})_2$, Li_2CrO_4 , a , c	Тетраэдр $(\text{LiF})_2-\text{Li}_2\text{CrO}_4-a-c$
$\text{ж} + \text{LiF} + \text{Li}_2\text{CrO}_4$	3	1	Три линии: $(\text{LiF})_2^*$; $\text{Li}_2\text{CrO}_4^*$; $(c-e-d)$	Фигура, похожая на тетраэдр $(\text{LiF})_2$, Li_2CrO_4 , $c-e-d$
$\text{ж} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}(a-b)$	3	1	Три линии: $\text{Li}_2\text{CrO}_4^*$; $(c-g-d)$; $(a-b)$	Фигура, похожая на тетраэдр Li_2CrO_4 ; $(c-e-d)$; a , b
$\text{ж} + \text{LiF} + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}(a-b)$	3	1	Три линии: $(\text{LiF})_2^*$; $(c-f-d)$; $(a-b)$	Фигура, похожая на тетраэдр $(\text{LiF})_2$, $(c-f-d)$, a , b
$\text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}(\text{LiKCrO}_4 - a)$	3	1	Три линии: $(\text{LiF})_2^*$; $\text{Li}_2\text{CrO}_4^*$; $\text{LiKCrO}_4 - a$	Фигура, похожая на тетраэдр $(\text{LiF})_2$, Li_2CrO_4 , LiKCrO_4 , a
$\text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}(\text{LiRbCrO}_4 - b)$	3	1	Три линии: $(\text{LiF})_2^*$; $\text{Li}_2\text{CrO}_4^*$; $\text{LiRbCrO}_4 - b$	фигура, похожая на тетраэдр $(\text{LiF})_2^*$, $\text{Li}_2\text{CrO}_4^*$, LiRbCrO_4 , b
$\text{LiF} + \alpha\text{-(LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$	2	2	Две поверхности: $(\text{LiF})_2^{**}$ и $\text{LiKCrO}_4-i-\text{LiRbCrO}_4-b-a-\text{LiKCrO}_4$	Фигура, ограниченная тремя поверхностями: $\text{LiKCrO}_4-i-\text{LiRbCrO}_4-b-a-\text{LiKCrO}_4$; $\text{LiF}-\text{LiRbCrO}_4-b-a-\text{LiKCrO}_4-\text{LiF}$; $\text{LiF}-\text{LiRbCrO}_4-i-\text{LiKCrO}_4-\text{LiF}$
$\text{A-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$	2	2	Две поверхности: $\text{Li}_2\text{CrO}_4^{**}$ и $\text{LiKCrO}_4-h-\text{LiRbCrO}_4-b-a-\text{LiKCrO}_4$	Фигура, ограниченная тремя поверхностями: $\text{LiKCrO}_4-h-\text{LiRbCrO}_4-b-a-\text{LiKCrO}_4$; $\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-b-a-\text{LiKCrO}_4-\text{Li}_2\text{CrO}_4$; $\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-h-\text{LiKCrO}_4-\text{Li}_2\text{CrO}_4$
ж	1	3	Локальный объем	Фигура $c-e-d-f-c-g-d$
$(\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$	1	3	Локальный объем	Фигура $\text{LiKCrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-b-a-\text{LiKCrO}_4-i-\text{LiRbCrO}_4-h-\text{LiKCrO}_4$

* Точки, представляющие собой вырожденные линии монотектического равновесия.

** Точки, представляющие собой вырожденные поверхности дивариантного равновесия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнен литературный обзор по элементам ограничения четырехкомпонентной взаимной системы Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}^-$, CrO_4^{2-} . Все ограничивающие системы изучены ранее.

2. Проведено разбиение фазового комплекса системы на стабильные элементы, получено древо фаз, спрогнозированы кристаллизующиеся фазы. Система характеризуется образованием непрерывных рядов твердых растворов между парами солей KF и RbF , K_2CrO_4 и Rb_2CrO_4 , LiKCrO_4 и LiRbCrO_4 , K_3FCrO_4 и Rb_3FCrO_4 , что, по всей видимости, обусловлено изоструктурными строением веществ и близостью значений ионных радиусов атомов калия и рубидия.

3. Методом ДТА изучен фазовый комплекс стабильного тетраэдра $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}^-$, CrO_4^{2-} . Определены состав и температура плавления четверного минимума моновариантного фазового равновесия $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$. Даны количественные характеристики кристаллизующихся фаз.

4. Построена 3D-модель фазового комплекса системы по данным элементов ограничения, которая позволяет строить изотермические и поли-термические сечения. В работе приведены два изотермических сечения.

5. Спрогнозирован состав четверного минимума на основе 3D-модели системы. Сравнение полученных данных с экспериментальными значениями дает относительную ошибку 2.19%, что указывает на хорошую сходимость результатов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
2. Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 13. P. 1704. <https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
3. Dement'ev A.I., Rodyakina S.N., Kayumova D.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1379. <https://doi.org/10.1134/S0036023617100060>
4. Ohayon D., Inal S. // Adv. Mater. 2020. P. 2001439. <https://doi.org/10.1002/adma.202001439>
5. Prabhu P., Lee J.-M. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. № 12. P. 6700. <https://doi.org/10.1039/D0CS01041C>
6. Wang K., Dowling A.W. // Curr. Opin. Chem. Eng. 2022. V. 36. P. 100728. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100728>
7. Liu W.-J., Jiang H., Yu H.-Q. // Chemical. reviews. 2015. V. 115. № 22. P. 12251. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>
8. Yuan K., Shi J., Aftab W. et al. // Adv. Functional Mater. 2020. P. 1904228. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904228>
9. Atinafu D.G., Yun B.Y., Yang S. et al. // J. Hazardous Mater. 2022. V. 423. P. 127147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127147>
10. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
11. Гаркушин И.К., Дворянова Е.М., Губанова Т.В. и др. Функциональные материалы. Самара: СамГТУ, 2015. Ч. 1. 387 с.
12. Yazhenskikh E., Jantzen T., Kobertza D. // Calphad. 2021. V. 72. P. 102234. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102234>
13. Fedorov P.P., Popov A.A., Shubin Y.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2018. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601453>
14. Sukharensko M.A., Garkushin I.K., Osipov V.T. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2030. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601143>
15. Elokhov A.M., Kudryashova O.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1818. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600903>
16. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. 10. Ч. 1. 300 с.
17. Термические константы веществ. База данных. Институт теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного института высоких температур РАН. Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. [<http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>] (Дата обращения 13.04.15).
18. Sangster J.M., Pelton A.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. № 3. P. 509. <https://doi.org/10.1063/1.555803>
19. ACerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology. Order online: www.ceramics.org
20. Бухалова Г.А., Топишиноева З.Н., Ахтырский В.Г. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. С. 235.
21. Посытайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавления солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
22. Беляев И.Н. Физико-химический анализ солевых систем. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. гос. ун-та, 1962. 37 с.
23. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др. Справочник по плавлению систем из безводных не-

- органических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.
24. *Belyaev I.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1961. V. 6. № 5. P. 602.
25. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавокости солевых систем. Тройные взаимные системы. М.: Химия, 1977. 392 с.
26. *Burchakov A.V., Bekhtereva E.M., Kondratyuk I.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 11. P. 1356. <https://doi.org/10.1134/S0036023613110028>
27. *Вердиева З.Н., Бурчаков А.В., Вердиев Н.Н. и др.* // Вестн. Тверского гос. ун-та. Сер. хим. 2019. № 3(37). С. 31.
28. *Чернов В., Бугаенко В.В., Антишко А.Н.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 1. С. 115.
29. *Трунин А.С., Космынин А.С.* Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. Деп. ВИНТИ 12.04.77. № 1372-77. 68 с.
30. *Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В.* Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1987. 190 с.
31. *Альмяшев В.И., Гусаров В.В.* Термические методы анализа. СПб.: ГЭТУ (ЛЭТИ), 1999. 40 с.
32. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 527 с.
33. *Мощенский Ю.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
34. *Lutsyk V., Vorob'eva V.* // Z. Naturforsch. A. 2008. V. 63. № 78. P. 513. <https://doi.org/10.1515/zna-2008-7-819>
35. ООО "АСКОН – Системы проектирования" <https://kompas.ru/> (Дата обращения 27.10.2022).
36. *Бурчаков А.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Самара: Самарский гос. техн. ун-т., 2016. 185 с.
37. *Verdiev N.N., Garkushin I.K., Burchakov A.V. et al.* // Inorganic Mater. 2020. V. 56. № 11. P. 1179. <https://doi.org/10.1134/S0020168520110151>
38. *Гаркушин И.К., Истомова М.А., Демина М.А. и др.* Курс физико-химического анализа. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2013. 352 с.

УДК 541.49:546.56:547.461:547.466

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕДИ(II) С ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ И НЕКОТОРЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

© 2023 г. Н. А. Скорик*, О. А. Васильева*

**Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия*

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

Поступила в редакцию 04.08.2022 г.

После доработки 20.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

Методами спектро- и фотометрии, pH-потенциометрии и растворимости изучено взаимодействие в водных растворах, содержащих ион “металла жизни” Cu^{2+} и биологически активные вещества — янтарную кислоту и (или) одну из аминокислот (аминоуксусную, глутаминовую, аспарагиновую). Определены общие константы протонизации кислот, состав и константы устойчивости однородно- и смешанолигандных комплексов меди(II) при ионной силе $I = 0.3$; для сукцината меди(II) состава $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ найдена константа растворимости ($\lg K_S = -7.59 \pm 0.06$).

Ключевые слова: синтез, медь(II), янтарная кислота и аминокислоты, однородно- и смешанолигандные комплексы, сукцинат меди(II)

DOI: 10.31857/S0044457X22601304, **EDN:** FKZNGV

ВВЕДЕНИЕ

Исследование соединений биометаллов (железо, медь, цинк, марганец, кобальт и др.) с карбоновыми и оксикарбоновыми кислотами, аминокислотами (АК), пептидами важно с точки зрения химии, биологии, медицины и имеет научное и прикладное значение. В последнее время вырос интерес к изучению систем со смешанолигандным комплексобразованием, которое преобладает в биологических и экологических условиях. Большинство процессов, протекающих в организме, включает в себя взаимодействие ионов металла с несколькими лигандами. Так, известно, что при транспортировке металлов большую роль играют смешанолигандные комплексы (СЛК) с участием двух аминокислот [1]. Большое значение придается изучению координационных соединений меди(II) с α -аминокислотами, поскольку они участвуют в транспорте меди в ткани, клетки и жидкости организма.

Однороднолигандные комплексы меди(II) с аминокислотами и карбоновыми кислотами (лимонная, щавелевая, янтарная, фумаровая, яблочная и др.), а также карбоксилатные соли меди(II) изучены достаточно полно [2–5]. Широкое применение в медицинской практике находит янтарная кислота $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (H_2Suc). Она рекомендуется в качестве общеукрепляющего средства, применяется в медицине как активное бактерицидное вещество, ее соли могут быть ис-

пользованы в фармакологии, ветеринарии, медицине и пищевой промышленности в качестве лекарственных средств или биологически активных добавок. Сукцинаты d -металлов можно получить взаимодействием янтарной кислоты с гидроксидами и карбонатами металлов, взаимодействием сукцината натрия с солями d -металлов [6]. Из твердой фазы сукцинат меди(II) получен реакцией основного карбоната меди с янтарной кислотой [7]. Для сукцината меди $\text{CuSuc} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [8] определена константа растворимости $K_S = 2.9 \times 10^{-6}$. Добавление аминокислоты (серин, глицин, аланин) к этой соли увеличивает ее растворимость, расчетные данные для системы сукцинат меди(II)–аминокислота предсказывают образование СЛК. Это изменение растворимости сукцината меди авторы связывают с представлением о потенциальном увеличении биодоступности иона Cu^{2+} . В работе [9] дана информация о термическом поведении сукцинатов переходных металлов $\text{MC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). Конечным продуктом термического разложения указанных сукцинатов являются Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CuO и ZnO соответственно.

Получены и смешанолигандные соли меди(II) с янтарной кислотой, аминокислотами и другими лигандами.

Динуклеарная соль

$[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ — сукцинат-ион, phen — 1,10-фенантролин) содержит мостиковый сукцинат-анион, ионы меди имеют квадрат-

но-плоскостную геометрию [10]. Из раствора синтезирована соль состава $[(\text{phen})_2\text{Cu}(\mu\text{-L})\text{Cu}(\text{phen})_2]\text{L} \cdot 12.5\text{H}_2\text{O}$ (L^{2-} — анион янтарной кислоты), которая состоит из сукцинатных мостиковых комплексных катионов $[(\text{phen})_2\text{Cu}(\mu\text{-L})\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$, некоординированных сукцинатных анионов и молекул воды, связанных водородной связью [11]. Изучено применение при терапии опухоли соединения меди(II) с L-серином ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$) и глицином ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, HGLy) [12]. Эта работа показала, что смешанолигандные соединения меди(II) с α -аминокислотами перспективны для поиска новых противоопухолевых соединений. В работе [13] дан обзор химии соединений меди(II) со многими аминокислотами: глицином, аланином, гистидином, лизином, тирозином, серином и др.

К настоящему времени в литературе имеется достаточно данных по константам устойчивости сукцинатных комплексов меди(II) в растворах, однако они довольно противоречивы. В работе [5] методом капиллярного электрофореза определены константы равновесий в системе Cu^{2+} —янтарная кислота (H_2L): $\lg\beta(\text{CuL}) = 2.89 \pm 0.02$, $\lg K(\text{CuHL}^+) = 5.4 \pm 0.5$, $\lg\beta(\text{CuL}_2^{2-}) = 3.88 \pm 0.05$, $\lg R(\text{CuHL}_2^-) = 7.2 \pm 0.3$, приведены также литературные данные по константам равновесий в указанной системе.

Изучены смешанолигандные комплексы меди(II) с аминокислотами, карбоновыми кислотами и другими лигандами. В работах [1, 14] при $\text{pH} > 7$ для растворов с соотношением компонентов 1 : 1 : 1 определено образование комплексов состава CuAspSer^- ($\lg\beta_{\text{III}} = 24.5$) и CuAspVal^- ($\lg\beta_{\text{III}} = 19.9$) (Asp — аспарагиновая кислота, Ser, Val — серин, валин); в системе $\text{Cu}(\text{Gly})_2\text{—Hist}$ при изменяющейся концентрации гистидина (pH 5–6; 200–300 нм) спектрофотометрически установлено образование разнолигандных комплексов. Полярографически показано образование СЛК $[\text{Cu}(\text{Val}^-)(\text{Gly}^-)]$ ($\beta_{\text{III}} = 4.6 \times 10^{15}$) и $[\text{Cu}(\text{Val}^-)(\text{Leu}^-)]$ ($\beta_{\text{III}} = 7.2 \times 10^{15}$) в тройных системах Cu^{2+} —валинат-ион (Val^-)—глицинат-ион, Cu^{2+} —валинат-ион—лейцинат-ион (Leu^-) соответственно [15].

Исходя из литературных данных можно заметить, что разнолигандные комплексные соединения меди(II) на основе карбоновых и аминокарбоновых кислот при образовании в растворе чаще всего имеют состав 1 : 1 : 1, при выделении в твердом виде их состав и строение могут быть иными и меняться в широких пределах.

Изучение смешанолигандного комплексообразования важно в научном плане для решения вопросов совместимости лигандов, их взаимного

влияния в координационной сфере комплекса, устойчивости СЛК, изменения химических и биологических свойств СЛК по сравнению с однороднолигандными комплексами. В практическом плане на примере изучения реакций взаимодействия ионов биометаллов с лигандами, содержащими те же функциональные группы, что и какой-либо рассматриваемый биологический объект, возможно моделирование физиологических процессов.

Цель данной работы — исследование комплексообразования (состав и устойчивость комплексов) в двойных ($\text{Cu}^{2+}\text{—Suc}^{2-}(\text{L}^{m-})$) и тройных ($\text{Cu}^{2+}\text{—Suc}^{2-}\text{—L}^{m-}$) системах, содержащих сукцинат-ион и ионы L^{m-} некоторых аминокислот (аминоуксусной, аспарагиновой, глутаминовой), а также определение константы растворимости синтезированного сукцината меди(II) состава $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

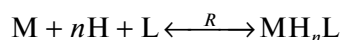
Для изучения взаимодействия в системах, содержащих медь(II), янтарную кислоту и (или) некоторые аминокислоты L-ряда, использовали растворы CuCl_2 , янтарной, аминоуксусной, глутаминовой $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (H_2Glu) и аспарагиновой $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})$ кислот, приготовленных из реактивов марок “х. ч.” и “ч. д. а”. Растворы кислот низких концентраций получали путем разбавления исходных растворов, приготовленных из навесок кислот. Концентрацию кислот уточняли рН-потенциометрически. Во всех исходных и рабочих растворах поддерживали постоянную ионную силу $I = 0.3$, создаваемую хлоридом натрия. Измерение рН в растворах осуществляли на рН-метре-673, стеклянный электрод которого калибровали по буферным растворам с рН в интервале 3.56–6.86 при 25°C. Спектральные измерения проводили на спектрофотометре модели UV-2800, фотоэлектроколориметре КФК-2-УХЛ 4.2 при толщине поглощающего слоя $l = 10$ мм. Для термического анализа синтезированной соли $\text{CuSuc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ использовали прибор марки Netzsch STA 449 C.

Для изучения смешанолигандного комплексообразования меди(II) с биологически активными лигандами (янтарной кислотой и аминокислотами) предварительно определяли общие константы протонизации кислот B_i при выбранной ионной силе $I = 0.3$, а также состав и константы устойчивости однороднолигандных комплексов меди(II). Константы протонизации кислот определяли рН-потенциометрическим методом, титруя растворы кислот бескарбонатной щелочью при перемешивании смеси очищенным азотом.

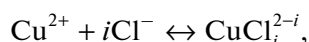
Состав комплекса $[\text{CuSuc}]$ (1 : 1) был установлен методом изолярических серий (рН 2.20), заряд

и устойчивость ($\lg \beta_1 = 2.64$) — методом функциональной зависимости D – pH [16], представленной на рис. 1 и в табл. 1. Растворы серии В готовили сливанием растворов лиганда и металла и переменных количеств растворов $NaOH$, HCl и $NaCl$, чтобы общий объем составлял 6 мл ($I = 0.3$). Растворы серии А готовили аналогично, но вместо раствора лиганда брали равный объем 0.3 моль/л раствора $NaCl$. Во избежание выпадения осадка сукцината меди(II) измерения в растворах проводили в интервале pH 1.5–4.5.

Реакцию образования комплекса состава 1 : 1 можно представить уравнением:



(заряды частиц не указаны). По данным табл. 1 с помощью программы D – pH [17] одновременно определяли число протонов, входящих в состав координируемого лиганда ($n = 0$), и устойчивость комплекса $[CuSucc]$ (при $n = 0$ $\lg R = \lg \beta_1 = 2.64 \pm \pm 0.15$). В программе учтены побочные реакции комплексообразования Cu^{2+} с анионом фонового электролита (Cl^-), взятого для создания ионной силы:



реакция гидролиза комплексообразователя по первой ступени и протонизация не связанного в комплекс лиганда.

Определение констант устойчивости однороднолигандных комплексов меди(II) с аминокислотами проводили методом Бьеррума. В табл. 2 для примера приведены данные pH -потенциометрического титрования в системе $CuCl_2$ – Gly и результаты расчета $\lg \beta_1$ для комплекса $[CuGly]^+$. Расчет величины $\lg \beta_1$ для комплексов CuL , где L — анион аминокислоты, проводили в интервале pH 3.5–6, где доминируют указанные комплексы. Частицы MH_nL , согласно диаграммам выхода комплексных частиц с аминокислотами [1, 18, 19], доминируют в интервале pH 1–4.

Состав и устойчивость разнOLIгандных комплексов $[CuGlySucc]^-$, $[CuAspSucc]^{2-}$ и $[CuGluSucc]^{2-}$ определяли методом кривых насыщения при $pH \sim 4$ (отсутствие частиц CuH_nL). Для примера на рис. 2 приведена кривая насыщения в системе $(Cu^{2+} - H_2Succ) - H_2Glu$, указывающая на образование комплекса состава 1 : 1 : 1, а в табл. S1 и S2 — данные для расчета константы устойчивости β_{III} СЛК в системах $(Cu^{2+} - H_2Succ) - H_2Glu$ и $(Cu^{2+} - H_2Glu) - H_2Succ$.

Синтез сукцината меди(II) проводили из водного раствора хлорида меди(II) и янтарной кислоты, частично нейтрализованной гидроксидом натрия, чтобы выделение осадка проходило при $pH \sim 4$. Мольное соотношение компонентов составляло 1 : 1. Сукцинат меди(II) — это мелкокри-

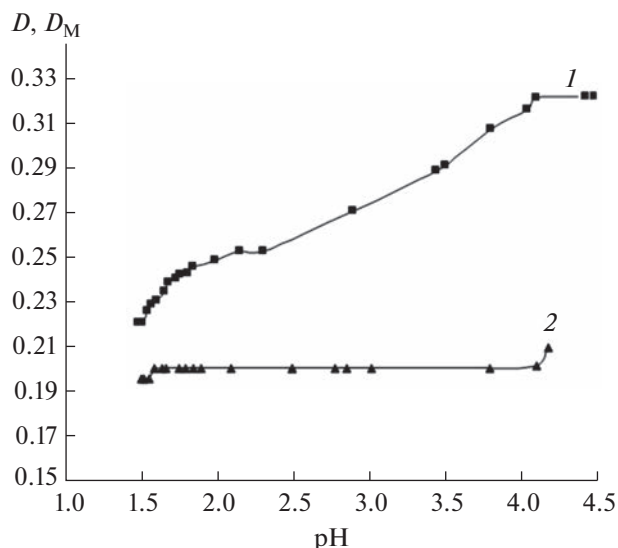


Рис. 1. Изменение оптической плотности в системе $Cu^{2+} - H_2Succ$ от pH ($C_{Cu}^0 = C_{Succ}^0 = 5 \times 10^{-2}$ моль/л; $V_M = V_L = 2$ мл; $V_{общ} = 6$ мл; $I = 0.3$; $\lambda_{эф} = 750$ нм): 1 — D ; 2 — D_M .

сталлическое вещество голубого цвета, которое малорастворимо в воде. В соли содержание меди находили иодометрически, воды, оксида металла и сукцинат-иона — гравиметрически и термогра-

Таблица 1. Данные по измерению оптической плотности, pH и определению заряда и устойчивости комплекса в системе $Cu^{2+} - H_2Succ$ ($C^0(CuCl_2) = C^0(H_2Succ) = 5 \times 10^{-2}$ моль/л; $V_M = V_L = \text{const} = 2$ мл; $V_{общ} = 6$ мл; $I = 0.3$; $\lambda_{эф} = 750$ нм; $D_\infty = 0.321$; $K_h(Cu^{2+}) = 2.95 \times 10^{-8}$; $\lg B_1 = 5.08$, $\lg B_2 = 8.97$)

Серия	D	D_M	pH	$\lg \beta_1$
А		0.200	2.50	
В	0.252		2.16	2.42
А		0.200	2.10	
В	0.248		2.00	2.70
А		0.200	1.90	
В	0.245		1.85	2.67
А		0.200	1.85	
В	0.242		1.82	2.70
А		0.200	1.80	
В	0.238		1.73	2.68
А		0.200	2.50	
В	0.252		2.10	2.59

Результаты расчета: для CuH_nSucc $n = 0$; $\lg \beta(CuSucc) = 2.64 \pm \pm 0.15$.

Таблица 2. Данные pH-потенциометрического титрования в системе Cu^{2+} –HGly (5 мл 5×10^{-3} моль/л раствора HGly и 5 мл 5×10^{-3} моль/л раствора CuCl_2 ; $\Delta\text{pH} = -0.37$; $C_{\text{NaOH}} = 1.07 \times 10^{-2}$ моль/л)

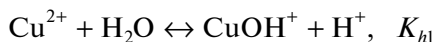
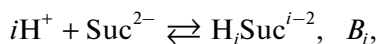
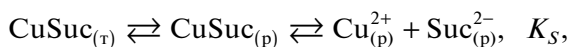
№	V_{NaOH} , мл	$\text{pH}_{\text{изм}}$	$\lg \beta_1$	№	V_{NaOH} , мл	$\text{pH}_{\text{изм}}$	$\lg \beta_1$
1	0.0	3.70	8.10	16	1.5	4.87	8.18
2	0.1	3.74	8.11	17	1.6	4.95	8.20
3	0.2	3.80	8.08	18	1.7	4.98	8.19
4	0.3	3.90	8.09	19	1.8	5.04	8.24
5	0.4	4.00	8.13	20	1.9	5.08	8.21
6	0.5	4.09	8.12	21	2.0	5.14	8.23
7	0.6	4.22	8.12	22	2.1	5.18	8.22
8	0.7	4.28	8.13	23	2.2	5.25	8.26
9	0.8	4.34	8.12	24	2.3	5.28	8.27
10	0.9	4.42	8.12	25	2.4	5.34	8.29
11	1.0	4.49	8.13	26	2.5	5.40	8.31
12	1.1	4.56	8.13	27	2.6	5.46	8.35
13	1.2	4.64	8.11	28	2.7	5.51	8.40
14	1.3	4.71	8.12	29	2.8	5.56	8.37
15	1.4	4.81	8.16	30	2.9	5.70	8.44

$\lg \beta(\text{CuGlyc}^+) = 8.13 \pm 0.17$.

виметрически. Результаты анализа синтезированной соли представлены ниже.

	Cu^{2+}	Suc^{2-}	H_2O	CuO
Найдено, %:	29.9,	54.5,	16.4,	37.3.
Для $\text{CuSuc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
вычислено, %:	29.47,	53.82,	16.71,	36.89.

По данным растворимости сукцината меди(II) в 0.3 моль/л растворах (H, Na)Cl (табл. 3) с учетом равновесий и их констант равновесия



рассчитана константа растворимости соли $\text{CuSuc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\lg K_S = -7.59 \pm 0.06$) по формуле:

$$K_S(\text{CuSuc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = C_{\text{Cu}}^2 / f\omega,$$

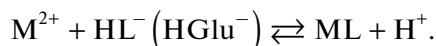
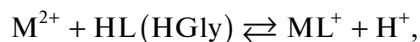
где C_{Cu} – концентрация иона металла в насыщенном растворе; функция протонизации сукцинат-аниона $f = 1 + B_1[\text{H}^+] + B_2[\text{H}^+]^2$ (B_1, B_2 – общие константы протонизации янтарной кислоты для $I = 0.3$); $\omega = 1 + K_{h1}/h$ – функция гидролиза иона Cu^{2+} , K_{h1} – константа гидролиза иона Cu^{2+} по первой ступени; $h = [\text{H}^+]$. Концентрацию ионов

Cu^{2+} в насыщенных растворах сукцината меди(II) определяли иодометрически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально определенные константы протонизации глутаминовой, аспарагиновой и янтарной кислот ($I = 0.3$) согласуются с данными [20], пересчитанными на $I = 0.3$ по уравнению Дэвиса (табл. 4).

Расчеты констант протонизации лигандов, констант устойчивости однороднолигандных комплексов по данным pH-потенциометрии, метода D –pH проведены на ЭВМ [17]. При pH-потенциометрическом определении констант устойчивости меди(II) с аминокислотами методом Бьеррума установлено, что кривые титрования соответствующих кислот с солью металла лежат ниже кривых титрования самих кислот, что связано с вытеснением комплексообразователем протонов из доминирующих в системе (pH 3.5–6) форм лигандов:



Доминирование частиц HGly, HGlu^- и HAsp^- в указанном интервале pH подтверждается диаграммами выхода кислот.

Электронные спектры поглощения одинарных, двойных и тройных систем указывают на образование СЛК (рис. 3). Повышение оптической плотности, смещение максимумов поглощения в коротковолновую область в системах с однородными и разными лигандами по сравнению с исход-

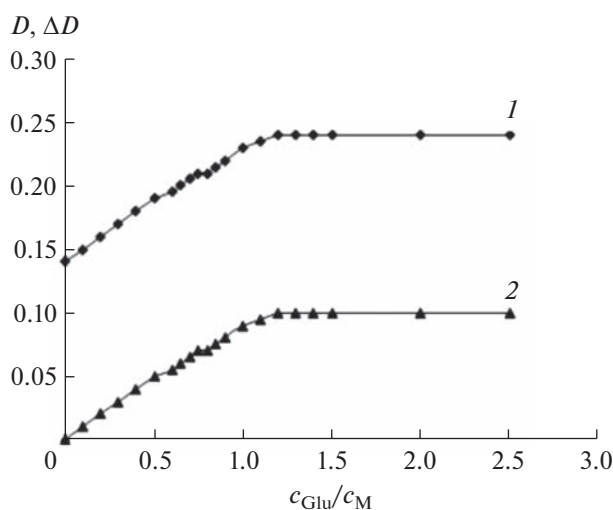


Рис. 2. Изменение оптической плотности в растворах (кривая насыщения) системы $(\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{Suc}) - \text{H}_2\text{Glu}$ ($C_{\text{Cu}} = C_{\text{Suc}} = 8.34 \times 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{Glu}} \neq \text{const}$; pH 4.13; $\lambda_{\text{эф}} = 750$ нм): 1 – D ; 2 – ΔD .

Таблица 3. Данные по растворимости (0.3 моль/л растворы (H, Na)Cl) и расчета K_S соли CuSuc · 2H₂O

C_{Cu} , моль/л	pH	$-\lg K_S$
2.66×10^{-4}	5.17	7.53
2.41×10^{-4}	5.24	7.57
2.66×10^{-4}	5.23	7.49
2.81×10^{-4}	5.21	7.47
3.46×10^{-4}	4.78	7.59
4.53×10^{-4}	4.52	7.62
6.00×10^{-4}	4.30	7.63
6.80×10^{-4}	4.17	7.69
7.86×10^{-4}	4.08	7.69

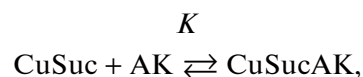
$\lg K_S = -7.59 \pm 0.06$.

ным водным раствором хлорида меди(II) свидетельствуют об образовании комплексных частиц — однородно- и разнолигандных комплексов. Замещение молекул воды в координационной сфере иона Cu^{2+} на более прочно связываемые лиганды (лучшие доноры электронных пар) увеличивает разность энергий расщепленных d -подуровней комплексообразователя, и его $d-d$ -полоса поглощения смещается в сторону более коротких длин волн (гипсохромный эффект). Образование смешанолигандных комплексов в растворе связано со сродством d -катиона Cu^{2+} (d^9) к донорным атомам как азота, так и кислорода выбранных лигандов — некоторых аминокислот и янтарной кислоты.

Авторы работы [5] приводят для комплекса [CuSuc] следующие литературные значения $\lg \beta_1$: 2.70, 2.59, 2.50, 2.60, 2.61, 2.85, 2.98, 3.20, 3.22. В работе [2] показано, что при ионной силе 0.1 и всех выбранных соотношениях металл : лиганд образуются комплексные частицы $CuHSuc^+$ ($\lg \beta_{11} = 1.99$) и $CuSuc$ ($\lg \beta_1 = 3.02, 2.98$). Определенная нами методом D -pH величина $\lg \beta_1 = 2.64 \pm 0.15$ имеет меньшее значение при большей ионной силе ($I = 0.3$).

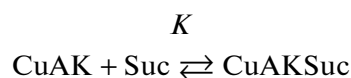
Из данных по кривым насыщения систем $(Cu^{2+}-H_2Suc)-AK$ и $(Cu^{2+}-AK)-H_2Suc$ (табл. S1, S2) рассчитаны константы устойчивости β_{111} сме-

шанолигандных комплексов по методике, изложенной в [21]. Для равновесия с участием сукцинатных комплексов меди(II) состава 1 : 1 и 1 : 1 : 1



где АК — анион аминокислоты (для удобства заряды опущены), константа равновесия K связана с константами устойчивости указанных комплексов уравнением $\beta_{111} = K \cdot \beta_{CuSuc}$. Константа равновесия $K = \alpha_{\infty} f_{AK} / (1 - \alpha_{\infty})(C_{AK} - \alpha_{\infty} C_{Cu})$, где $\alpha_{\infty} = (\epsilon_i - \epsilon_{CuSuc}) / (\epsilon_{\infty} - \epsilon_{CuSuc})$; $\epsilon_i = D/C_{Cu}$; $\epsilon_{\infty} = D_{\infty}/C_{Cu}$; $\epsilon_{CuSuc} = D_{CuSuc}/C_{Cu}$; α_{∞} — максимальный выход комплекса $CuSucAK$, ϵ — коэффициент молярного поглощения соответствующих частиц: $CuSuc$ (ϵ_{CuSuc}), $CuSucAK$ (ϵ_{∞}), $CuSuc + CuSucAK$ (ϵ_i); $f_{AK} = 1 + B_1[H^+] + B_2[H^+]^2$.

Для равновесия



константа равновесия $K = \alpha_{\infty} f_{Suc} / (1 - \alpha_{\infty})(C_{Suc} - \alpha_{\infty} C_{Cu})$, где

$$\alpha_{\infty} = (\epsilon_i - \epsilon_{CuAK}) / (\epsilon_{\infty} - \epsilon_{CuAK}); \quad \epsilon_i = D/C_{Cu};$$

$$\epsilon_{\infty} = D_{\infty}/C_{Cu}; \quad \epsilon_{CuAK} = D_{CuAK}/C_{Cu}$$

и $\beta_{111} = K \cdot \beta_{CuAK}$. Для одной и той же аминокислоты (H_2Glu) отмечается хорошая сходимость величин $\lg \beta_{111}$ (табл. 5), рассчитанных из данных по изучению обоих типов равновесий (табл. S1, S2). В табл. 5 приведены также коэффициенты молярного поглощения ϵ_{∞} частиц $CuAKSuc$.

Из табл. 5 видно, что константы устойчивости однороднолигандных комплексов меди с глицинат-, глутаминат- и аспарагинат-анионами ($\lg \beta_1$ составляет 8.05, 8.49 и 8.56 соответственно), как и константы устойчивости смешанолигандных комплексов меди(II) с сукцинат-ионом и ионами аминокислот ($\lg \beta_{111}$ соответственно составляет 12.88, 13.07, 13.21), не сильно изменяются в указанных рядах, что может быть связано с близостью строения и кислотно-основных свойств изучаемых АК (так, для глицинат-, глутаминат- и аспарагинат-анионов величина $\lg B_1$ составляет соответственно 9.53, 9.56 и 9.51).

Таблица 4. Данные определения ($I = 0.3, 25^\circ C$) и пересчета логарифма общих констант протонизации кислот $\lg B_i$

Кислота	Величина $\lg B_i$	
	$I = 0.1$ [20]; $I = 0.3$ (пересчет)	эксперимент ($I = 0.3$)
Янтарная	5.28, 9.28; 5.17, 9.12	5.08, 8.97
Аминоуксусная	9.62, 12.0; 9.53, 11.89	—
Глутаминовая	9.67, 13.95; 9.56, 13.77	9.52, 13.70
Аспарагиновая	9.62, 13.32; 9.51, 13.17	9.45, 13.12

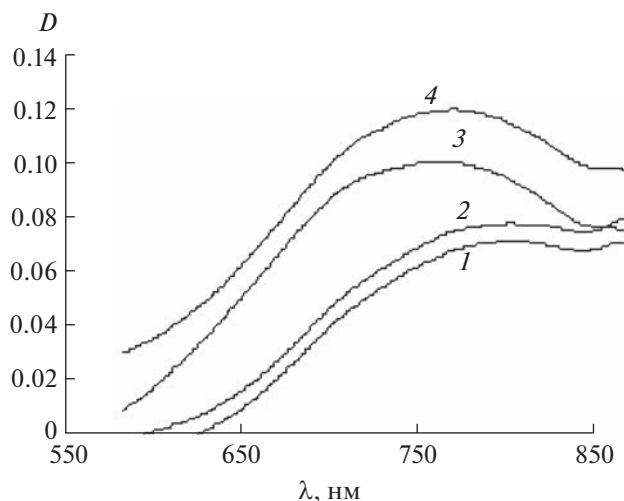


Рис. 3. Спектры поглощения систем: 1 – CuCl_2 ; 2 – $\text{CuCl}_2\text{--H}_2\text{Suc}$; 3 – $\text{CuCl}_2\text{--HGly}$; 4 – $\text{CuCl}_2\text{--H}_2\text{Suc--HGly}$ ($C_M = C_L = 9.26 \times 10^{-3}$; $\text{pH} \sim 3$).

Относительная стабильность разнолигандных комплексов по сравнению с устойчивостью соответствующих однороднолигандных комплексов, а также совместимость разных лигандов (А, В) во внутренней сфере СЛК состава МАВ могут быть оценены различными способами [22–25], а именно: с помощью параметра $\Delta \lg K$, имеющего вид $\Delta \lg K(\text{МАВ}) = \lg \beta(\text{МАВ}) - \lg \beta(\text{МА}) - \lg \beta(\text{МВ})$, и константы сопоропорционирования ($\lg K_S$, $\lg X$), связанной с общими константами устойчивости комплексов соотношением $\lg K_S = \lg \beta(\text{МАВ}) - 1/2 \lg \beta(\text{МА}_2) - 1/2 \lg \beta(\text{МВ}_2)$. При совместимости лигандов величина $\lg K_S$ для устойчивых комплексов должна быть больше нуля, в ином случае разнолигандный комплекс МАВ подвергается дис-

пропорционированию на комплексы МА_2 и МВ_2 , т.е. оказывается неустойчивым независимо от величины его константы устойчивости $\lg \beta(\text{МАВ})$ [26]. Можно показать, что в изучаемой нами системе при соотношении компонентов 1 : 1 : 1 в комплексе $[\text{CuGlySuc}]^-$ ($\lg \beta_{\text{III}} = 12.88$, табл. 5) лиганды совместимы, так как при $\lg \beta(\text{CuSuc}_2^{2-}) = 3.88$ [5] и $\lg \beta(\text{CuGly}_2) = 14.73$ [3] величина $\lg K_S$ равна 3.58. Стабильность разнолигандных комплексов также интерпретируется с помощью статистического метода [25]. Константа стабилизации $\Delta \lg \beta$ получается из разности измеренной константы стабильности для СЛК и константы, рассчитанной на основе статистических данных: $\Delta \lg \beta = \lg \beta_{\text{изм}} - \lg \beta_{\text{стат}}$. Значение константы образования смешанолигандного комплекса состава МАВ, ожидаемое по статистике, рассчитывается по уравнению: $\lg \beta_{\text{стат}} = 1/2(\lg \beta(\text{МА}_2) + \lg \beta(\text{МВ}_2)) + \lg 2$. Совместимость лигандов во внутренней сфере СЛК состава $[\text{CuGlySuc}]^-$ подтверждается и величиной $\Delta \lg \beta = \lg \beta_{\text{изм}}(\text{CuGlySuc}) - \lg \beta_{\text{стат}}(\text{CuGlySuc}) = 12.88 - 9.60 = 3.28$. Значительное отличие $\lg \beta_{\text{изм}}$ от $\lg \beta_{\text{стат}}$ может быть связано с тем, что последняя величина не учитывает координации молекул растворителя в комплексе и сродства лигандов к иону металла. Отличие указанных выше величин наблюдается в ряде работ. Так, константы стабилизации $\Delta \lg \beta$ комплексов $\text{Cu}(\text{ИМА})\text{L}$, где ИМА – имидазол-4-уксусная кислота, L – фенилаланин, аланин (заряды комплексных частиц опущены), составляют 2.73 и 1.39 соответственно [24]. Используя данные работы [27], можно рассчитать константы стабилизации $\Delta \lg \beta$ комплексов NiAdeAsp (4.39) и NiAdeGlu (3.98), где Ade – аденин; Asp, Glu – аспарагиновая и глутаминовая кислоты L-ряда. Дополнительное повышение

Таблица 5. Данные определения состава и констант устойчивости однородно- и разнолигандных комплексов меди(II) ($I = 0.3$, 25°C)

Состав комплекса	Методы определения констант устойчивости			Литературные данные
	рН-метрия, $\lg \beta_1$	фотометрия		
		$\lg \beta_1, \lg \beta_{\text{III}}$	ϵ_∞ (750 нм), л моль ⁻¹ см ⁻¹	
[CuSuc]		2.64 ± 0.15	19.3	3.02, 2.98, $I = 0.1$; 2.89 [2, 5]
[CuGlyc] ⁺	8.13 ± 0.17	—		8.1, $I = 0.1$ [20]
[CuGlu]	8.49 ± 0.36	—		7.85, $I = 0.02$ [20]
[CuAsp]	8.56 ± 0.37	—		—
[CuGlycSuc] ⁻	—	12.88 ± 0.24	21.6	
[CuGluSuc] ²⁻	—	13.07 ± 0.25	28.8	
[CuSucGlu] ²⁻	—	12.97 ± 0.21	28.8	
[CuAspSuc] ²⁻	—	13.21 ± 0.48	42.0	

стабильности СЛК (по сравнению со статистическими данными) может иметь место при взаимодействии между двумя лигандами, связанными с одним и тем же комплексообразователем, например, за счет образования водородной связи. Некоторые авторы считают, что при формировании разнолигандных комплексов из простых происходит стабилизация, которая выражается, вероятно, в выгодном перераспределении электронной плотности между лигандами и комплексообразователем в комплексе [18].

Найденные константы устойчивости СЛК меди(II) с янтарной кислотой и аминокислотами (табл. 5) использовали для построения диаграммы выхода частиц в зависимости от pH в изученных системах при мольном соотношении компонентов 1 : 1 : 1 (рис. 4). Расчет равновесного состава раствора и построение диаграммы выполнены с помощью программы HySS2009 [28] с учетом равновесий (1)–(12) и соответствующих констант равновесий.

Равновесие	Логарифм константы равновесия
$\text{Suc}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HSuc}^-$,	(1), $\lg B_{1S} = 5.08$,
$\text{Suc}^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{Suc}$,	(2), $\lg B_{2S} = 8.97$,
$\text{Gly}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HGly}$,	(3), $\lg B_{1G} = 9.53$,
$\text{Gly}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{Gly}^+$,	(4), $\lg B_{2G} = 11.89$,
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Suc}^{2-} \leftrightarrow \text{CuHSuc}^+$,	(5), $\lg R = 7.04$ [5],
$\text{Cu}^{2+} + \text{Suc}^{2-} \leftrightarrow \text{CuSuc}$,	(6), $\lg \beta_{1S} = 2.89$ [5],
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Suc}^{2-} \leftrightarrow \text{CuSuc}_2^{2-}$,	(7), $\lg \beta_{2S} = 3.88$ [5],
$\text{Cu}^{2+} + \text{Gly}^- \leftrightarrow \text{CuGly}^+$,	(8), $\lg \beta_{1G} = 8.13$,
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Gly}^- \leftrightarrow \text{CuGly}_2$,	(9), $\lg \beta_{2G} = 14.73$ [3],
$\text{Cu}^{2+} + \text{Suc}^{2-} + \text{Gly}^- \leftrightarrow \text{CuSucGly}^-$,	(10), $\lg \beta_{111} = 12.88$,
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$,	(11), $\lg K_h = -7.53$,
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$,	(12), $\lg K_w = -13.8$.

Как видно из рис. 4, смешанолигандные частицы CuSucGly^- оказываются доминирующими формами в широком диапазоне pH. Совместимость во внутренней сфере СЛК меди(II) кислот- и азотсодержащих донорные атомы лигандов обеспечивает его высокий выход по сравнению со всеми другими комплексными частицами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены общие константы протонизации янтарной кислоты и аминокислот (H_2Glu , H_2Asp) при ионной силе 0.3, а также состав и константы устойчивости однороднолигандных комплексов меди(II) с анионами янтарной, аминокислотной,

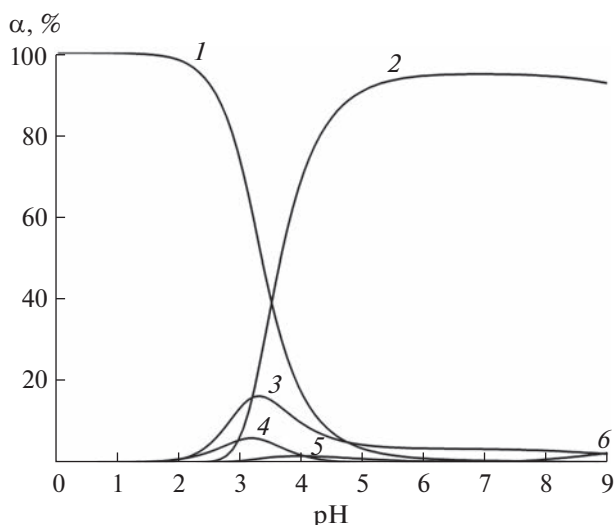


Рис. 4. Диаграмма выхода частиц от pH в системе Cu^{2+} – H_2Suc – HGly : 1 – Cu^{2+} , 2 – CuSucGly^- , 3 – CuGly^+ , 4 – CuHSuc^+ , 5 – CuSuc , 6 – CuOH^+ ($C_{\text{Cu}} = C_{\text{Suc}} = C_{\text{Gly}} = 8.34 \times 10^{-3}$ моль/л).

глутаровой и аспарагиновой кислот состава 1 : 1 ($\lg \beta_1$ составляет 2.64, 8.13, 8.49 и 8.56 соответственно).

Состав (1 : 1 : 1) разнолигандных комплексов $[\text{CuGlySuc}]^-$, $[\text{CuGluSuc}]^{2-}$, $[\text{CuAspSuc}]^{2-}$ и их константы устойчивости (соответственно $\lg \beta_{111}$ составляет 12.88, 13.07, 13.21) определены методом кривых насыщения.

Электронные спектры поглощения растворов одинарной, двойной и тройной систем в видимой части спектра подтверждают образование смешанолигандных комплексов.

Для синтезированного сукцината меди(II) $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по данным растворимости ($I = 0.3$) рассчитана константа растворимости $\lg K_s = -7.59 \pm 0.06$.

Полученные данные по устойчивости СЛК меди(II) с янтарной кислотой и аминокислотами могут быть полезным материалом для исследователей, проводящих работы в биологических средах.

Рассчитанная диаграмма долевого распределения частиц в системе Cu^{2+} – H_2Suc –АК указывает на области их доминирования, что позволяет использовать диаграмму для направленного синтеза соединений из раствора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Данные измерения оптической плотности в системе (Cu^{2+} – H_2Suc)– H_2Glu

Таблица S2. Данные измерения оптической плотности в системе (Cu^{2+} – H_2Glu)– H_2Suc .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трудникова Н.М., Болотин С.Н., Скляр А.А., Паниошкин В.Т. // Изв. вузов: Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2006. № 1(133). С. 71.
2. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Тукумова Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 10. С. 1651.
3. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Гарфутдинова Л.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 506.
4. Симеу А.С., Ермолина Г.Е., Молодкин А.К. и др. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 8. С. 2043.
5. Sursyakova V.V., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. // J. Coord. Chem. 2017. V. 70. № 3. P. 431.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1270450>
6. Кадырова Р.Г., Папуниди К.Х., Гильметдинов Б.М. Пат. RU 2 174 508 С1. Казань, 2001.
7. Bassi P.S., Chopra G.S., Gupta B.R. // Thermochim. Acta. 1988. V. 124. P. 197.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87022-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87022-9)
8. Sobela S., Haigneyb A., Kim M. et al. // Chem. Speciation Bioavailability. 2010. V. 22. P. 109.
<https://doi.org/10.3184/095422910X12692705325385>
9. Caires F.J., Lima L.S., Carvalho C.T., Ionashiro M. // Thermochim. Acta. 2010. V. 500. № 1–2. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.11.015>
10. Koo Bon K., Kim J., Lee U. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. № 8. P. 1760.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.02.032>
11. Padmanabhan M., Kumary S.M., Huang X., Li J. // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358. № 13. P. 3537.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.05.027>
12. Трещалина Е.М., Коновалова А.Л., Преснов М.А. и др. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 5. С. 1273.
13. Hakimi M., Aliabadi T.S. // World Applied Programming. 2012. V. 2. № 10. P. 431.
14. Зайцев П.М., Дорофеева Г.И., Венковский Н.У. и др. // Журн. общей химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 729.
15. Sanz Alaejos M.T., Rodríguez Placeres J.C., García Montelongo F.J. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1992. V. 57. P. 1405.
<https://doi.org/10.1135/cccc19921405>
16. Кумок В.Н., Скорик Н.А. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1983. 140 с.
17. Скорик Н.А., Чернов Е.Б. Расчеты с использованием персональных компьютеров в химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2009. 90 с.
18. Трошанин Н.В., Бычкова Т.И. // Ученые записки Казанского ун-та. Сер. Естественные науки. 2021. Т. 163. Кн. 1. С. 45.
<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2021.1.45-60>
19. Woźniczka M., Vogt A., Kufelnicki A. // Chem. Cent. J. 2016. V. 10. № 14.
<https://doi.org/10.1186/s13065-016-0160-5>
20. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
21. Мигаль П.К., Гэрбэлэу А.П., Чапурина З.Ф. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 3. С. 727.
22. Фридман Я.Д., Левина М.Г., Долгашиова Н.В. и др. Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворе. Фрунзе: ИЛИМ, 1971. 181 с.
23. Лукачина В.В. Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. К.: Наук. думка, 1988. 184 с.
24. Aljahdali M., El-Sherif A.A., Shoukry M.M., Seham E.M. // J. Solution Chem. 2013. V. 42. № 5. P. 1028.
<https://doi.org/10.1007/s10953-013-0015-9>
25. Бек М., Надьнал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
26. Трошанин Н.В. Дис. ... канд. хим. наук. Казань, 2022. 161 с.
27. Turkel N. // J. Solution Chem. 2015. V. 44. № 6. P. 1267.
28. Alderighi L., Gans P., Ienco A. et al. // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 184. № 1. P. 311.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00260-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00260-4)

УДК 541.49

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ N-ПРОИЗВОДНЫХ ТАУРИНА НА ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Г. П. Жарков^{а, *}, Е. И. Бueva^а, О. В. Филимонова^а, Ю. С. Петрова^а, Е. А. Чиртулова^а,
Е. О. Землякова^б, А. В. Пестов^{а, б}, Л. К. Неудачина^а

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: gennady.zharkov@mail.ru

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

Представлены данные по синтезу и исследованию кислотно-основных и комплексообразующих свойств N-гидроксильных производных таурина. Определены значения констант диссоциации аммонийной группы в составе реагентов. Исследовано комплексообразование производных таурина с ионами переходных и щелочноземельных металлов. Выявлены закономерности влияния строения лигандов на значения констант устойчивости их комплексных соединений с ионами переходных и щелочноземельных металлов. Показано, что наиболее устойчивые комплексы исследуемые лиганды в большинстве случаев образуют с ионами меди(II). Понижение основности аминогруппы при введении в состав производных дополнительных гидроксильных и/или сульфэтильных групп приводит к дифференцированию свойств лигандов по отношению к исследуемым ионам. Полученные данные могут способствовать расширению областей применения исследуемых лигандов, которые потенциально могут использоваться в качестве компонентов буферных растворов в тех случаях, когда необходимо исключить или минимизировать процессы комплексообразования в растворе.

Ключевые слова: комплексообразование, pH-потенциометрия, ионы металлов

DOI: 10.31857/S0044457X22601791, **EDN:** FLMIBL

ВВЕДЕНИЕ

Исследование влияния строения органических соединений на их кислотно-основные и комплексообразующие свойства является важным направлением в современной координационной химии [1–5]. Получаемые при этом данные могут значительно расширить области применения известных реагентов и лечь в основу разработки принципов синтеза соединений определенного класса с заданными характеристиками. Рядом уникальных свойств обладают производные таурина (2-аминоэтансульфоновой кислоты), который имеет выраженную физиологическую активность и входит в состав продуктов питания и лекарственных средств [6, 7]. В отличие от аминокислот, так называемые аминокислотсульфоновые кислоты обладают большей растворимостью и меньшей основностью аминогруппы, что обеспечивает практически полную ионизацию при физиологических значениях pH. Включение остатков аминокислотсульфоновых кислот в молекулы пептидов приво-

дит к получению соединений с необычными биологическими и конформационными свойствами [8].

Перечисленные свойства аминокислотсульфоновых кислот в сочетании с их биологической активностью определяют значительный интерес к этим соединениям. Одной из областей применения производных таурина является их использование в качестве компонентов буферных растворов для биохимических и физиологических исследований — биологических буферных растворов Гуда (Good's buffers) [9, 10]. Для улучшения растворимости красителей, биологически активных веществ, биосенсоров, полимеров в физиологических условиях получают их конъюгаты с аминокислотсульфоновыми кислотами [11]. Есть данные об усилении электрохемиллюминесценции в присутствии производных таурина [12].

Не менее интересными свойствами обладают и комплексные соединения таурина и его производных. Так, металлокомплексы оснований Шиффа, получаемых при взаимодействии таурина и различных карбонильных соединений, обла-

дают антибактериальными [13] и фотокаталитическими [14] свойствами. Исследование устойчивости смешанолигандных комплексов, образуемых производными таурина, ионами металлов и нуклеотидами [15], ди- и трипептидами [16], лежит в основе понимания специфических взаимодействий в рамках различных биохимических процессов. Координационные полимеры на основе комплексов меди(II) с N,N-бис(2-гидроксиэтил)таурином являются прекурсорами катализаторов для мягкого гидрокарбоксилирования алканов [17, 18].

Таким образом, широкие возможности практического применения производных таурина во многом определяются их комплексообразующими свойствами. Однако устойчивость комплексов, образуемых рассматриваемыми соединениями, на настоящий момент подробно не исследована. Известно, что таурин образует комплексы с ионами переходных и щелочноземельных металлов, значения логарифмов констант устойчивости которых лежат в интервале 5.0–6.5 [19]. Описаны комплексные соединения 2-(N-морфолино)этансульфоновой кислоты с диметилловом [20]. В работе [21] определены константы устойчивости комплексов, образуемых хромом(III) с рядом аминокислотсульфоновых кислот. Значение логарифма константы устойчивости монокомплекса меди(II) и 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновой кислоты равно 3.22 [22]. В работах [23–25] исследовано комплексообразование N-(2-ацетамидо)-2-аминоэтансульфоновой кислоты с ионами меди(II), кобальта(II), никеля(II), цинка(II), марганца(II), магния(II) и кальция(II). Значения констант устойчивости бис-комплексов, образуемых данным лигандом с ионами переходных металлов, лежат в интервале 3.6–8.0.

Ранее нами изучено строение комплексов N,N-бис(2-гидроксиэтил)таурина [26] с ионами кобальта(II) и никеля(II), определены значения соответствующих констант устойчивости. Настоящая работа является продолжением исследования свойств производных таурина и посвящена определению констант устойчивости комплексов, образуемых ими с ионами переходных и щелочноземельных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты производства AlfaAesar использовали без дополнительной очистки. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker DRX-400 относительно TMC, растворителем служил CDCl_3 . Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе Perkin Elmer CHN PE 2400. ИК-Фурье-спектры получали с помощью спектрометра Spectrum Two (Perkin Elmer) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом.

Проводили синтез N-гидроксиалкильных производных таурина.

N-(3-гидроксипропил)иминодиэтилсульфонат натрия. Смесь 3.83 мл (0.05 моль) 3-аминопропанола-1 и 44 мл (0.1 моль) 30%-ного раствора винилсульфоната натрия кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. Полученный раствор упаривали до образования кристаллов, к остатку добавляли 20 мл метанола, смесь доводили до кипения и охлаждали, осадок отфильтровывали и сушили при 20°C до постоянной массы. Выход 10.89 г (65%). Найдено, %: C 23.57; H 4.60; N 4.03; S 17.96. Для $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NS}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: C 23.79; H 4.24; N 3.97; S 18.13. Спектр ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 1.75 (д.д., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J = 4.8$, 6.4); 2.76 (т, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $J = 6.4$); 2.97 (т, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $J = 6.8$); 3.09 (т, 4H, $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $J = 6.8$); 3.63 (т, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $J = 4.8$). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3299 (O–H), 2938 (C–H), 1416 (C–N), 1181, 1052 (S–O).

N-(2-гидроксиэтил)иминодиэтилсульфонат натрия. Динатриевую соль соединения L2 получали аналогично соли L1, используя 3.01 мл (0.05 моль) 2-аминоэтанола вместо 3-аминопропанола-1. Выход 10.91 г (68%). Найдено, %: C 18.37; H 3.68; N 3.49; S 16.42. Для $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NS}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: C 18.32; H 3.30; N 3.50; S 16.28. Спектр ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 2.71 (т, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $J = 6.0$); 3.00 (т, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $J = 6.7$); 3.10 (т, 4H, $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $J = 6.7$); 3.69 (т, 2H, CH_2OH , $J = 6.0$). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3394 (O–H), 2959 (C–H), 1475 (C–N), 1195, 1043 (S–O).

N-(2,3-дигидроксипропил)иминодиэтилсульфонат натрия. Динатриевую соль соединения L3 получали аналогично соли L1, используя 4.55 г (0.05 моль) 3-аминопропандиола-1,2 вместо 3-аминопропанола-1. Выход 9.65 г (55%). Найдено, %: C 21.37; H 4.44; N 3.35; S 16.24. Для $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NS}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: C 21.71; H 4.91; N 3.61; S 16.54. Спектр ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 2.62 (д, 2H, CH_2N , $J = 11.6$); 3.01 (т, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $J = 6.6$); 3.12 (т, 4H, $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $J = 6.6$); 3.55 (д.д., 2H, CHOH , $J = 6.4$, 11.6); 3.84 (д, 2H, CH_2OH , $J = 6.4$). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3390 (O–H), 2941 (C–H), 1467 (C–N), 1180, 1055 (S–O).

N-(1-метил-1-гидроксиметил-2-гидроксиэтил)-2-аминоэтилсульфонат натрия. Натриевую соль соединения L4 получали аналогично соли L1, используя 5.25 г (0.05 моль) 2-метил-2-аминопропандиола-1,3 вместо 3-аминопропанола-1 и 22 мл (0.05 моль) 30%-ного раствора винилсульфоната натрия. Выход 6.11 г (52%). Найдено, %: C 24.74; H 6.74; N 4.62; S 11.29. Для $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NSO}_5\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: C 24.91; H 6.92; N 4.84; S 11.07. Спектр ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 1.01 (с, 3H, CH_3); 2.97 (т, 2H, CH_2N , $J = 6.8$); 3.05 (т, 2H, $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $J =$

= 6.8); 3.50 (с, 4Н, CH_2OH). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3496 (N–H), 3415 (O–H), 2976 (C–H), 1474 (C–N), 1192, 1054 (S–O).

N-(1-гидроксиметил-2-гидроксиэтил)-2-аминоэтилсульфонат натрия. Натриевую соль соединения L5 получали аналогично соли L1, используя 4.55 г (0.05 моль) 2-аминопропандиола-1,3 вместо 3-аминопропанола-1 и 22 мл (0.05 моль) 30%-ного раствора винилсульфоната натрия. Выход 7.62 г (69%). Найдено, %: С 23.64; Н 6.14; N 5.22; S 12.99. Для $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NSO}_5\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: С 23.35; Н 6.23; N 5.45; S 12.45. Спектр ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 3.09 (т, 4Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $J = 6.8$); 3.12 (т, 4Н, $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $J = 6.8$); 3.62 (д, 1Н, CHN , $J = 4.4$); 3.68 (д.д, 4Н, CH_2OH , $J = 4.4, 9.2$). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3462 (N–H), 3406 (O–H), 2955 (C–H), 1476 (C–N), 1174, 1045 (S–O).

N-(1,1-ди(гидроксиметил)-2-гидроксиэтил)-2-аминоэтилсульфонат натрия. Натриевую соль соединения L6 получали аналогично соли L1, используя 6.05 г (0.05 моль) *трис*(гидроксиметил)метиламина вместо 3-аминопропанола-1 и 22 мл (0.05 моль) 30%-ного раствора винилсульфоната натрия. Выход 6.9 г (55%). Найдено, %: С 28.44; Н 5.85; N 5.23; S 12.48. Для $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NSO}_6\text{Na}$ вычислено, %: С 28.68; Н 5.57; N 5.57; S 12.75. Спектр ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 2.97 (т, 2Н, CH_2N , $J = 6.8$); 3.08 (т, 2Н, $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $J = 6.8$); 3.51 (с, 6Н, CH_2OH). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3493 (N–H), 3410 (O–H), 2975 (C–H), 1475 (C–N), 1192, 1055 (S–O).

Константы кислотной диссоциации исследуемых лигандов и общие константы устойчивости их комплексом определяли методом рН-потенциометрического титрования. Титрование водных растворов проводили в инертной атмосфере азота при ионной силе $I = 0.1$ моль/л (KCl/KNO_3) и температуре $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, используя иономер И-160МИ, оснащенный стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Иономер калибровали по стандартным буферным растворам. Изучены растворы, содержащие 10 ммоль/л реагента в отсутствие и в присутствии ионов меди(II), никеля(II) и кобальта(II). При исследовании комплексообразования с этими ионами поддерживали 5-кратный избыток реагента, т.е. концентрация иона металла составляла 2 ммоль/л. При изучении систем, содержащих ионы металлов, образующих потенциально малоустойчивые комплексные соединения с исследуемыми реагентами, а именно: цинк(II), кадмий(II), магний(II), кальций(II), стронций(II), барий(II) и серебро(I), их концентрация составляла 1 ммоль/л. Концентрация лиганда в этом случае составляла 25 ммоль/л, т.е. поддерживали 25-кратный избыток реагента. В качестве титранта использовали свободный от карбонатов 0.2550 моль/л раствор гидроксида калия.

Для каждой системы снимали не менее трех кривых титрования. Данные по трем кривым титрования обрабатывали в рамках одного алгоритма с помощью программы ChemEqui [27]. В программе реализуется метод наименьших квадратов для вычисления равновесных констант и связанных величин на основе экспериментальных результатов практически любого физико-химического метода. Равновесные константы рассчитываются путем поиска наилучшего соответствия экспериментальных данных и предполагаемой химической модели равновесной системы. В ChemEqui используются три алгоритма минимизации для решения нелинейных задач методом наименьших квадратов: Гаусса–Ньютона с аналитическим представлением производных, симплекс и Монте-Карло.

В настоящей работе моделирование осуществляли неградиентным методом Монте-Карло, поскольку метод полезен в поиске начальных приближений, когда бывает сложно даже предположить их величины. Кроме того, этот метод позволяет находить глобальный минимум и контролировать, правильно ли он найден. В основе метода лежит поиск минимума суммы квадратов разностей $(\text{pH}_{\text{расч}} - \text{pH}_{\text{эксп}})^2$. Для расчета $\text{pH}_{\text{расч}}$ на каждом шаге по текущим оценкам равновесных констант производили расчет равновесных концентраций. Для этого привлекали закон сохранения массы вещества в форме системы уравнений (1), где C_H , C_M и C_L – аналитические (общие) концентрации базисных компонентов, а $[\text{H}]$, $[\text{M}]$ и $[\text{L}]$ – их равновесные концентрации. При моделировании предполагали, что в системе устанавливаются равновесия общего вида (2) с константами равновесий (3). Оценку точности величин $\lg \beta_{ijk}$ осуществляли с помощью подпрограммы анализа устойчивости решения.

$$\begin{cases} \text{C}_\text{H} = [\text{H}] + \sum i\beta_{ijk} [\text{H}]^i [\text{M}]^j [\text{L}]^k \\ \text{C}_\text{M} = [\text{M}] + \sum j\beta_{ijk} [\text{H}]^i [\text{M}]^j [\text{L}]^k, \\ \text{C}_\text{L} = [\text{L}] + \sum k\beta_{ijk} [\text{H}]^i [\text{M}]^j [\text{L}]^k \end{cases} \quad (1)$$



$$\beta_{ijk} = \frac{[\text{H}_i\text{M}_j\text{L}_k]}{[\text{H}]^i [\text{M}]^j [\text{L}]^k}. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На кривых титрования исследуемых соединений наблюдается один перегиб при эквивалентном содержании титранта (рис. 1). До перегиба наблюдается буферная область, соответствующая кислотной диссоциации аммонийной группы по схеме:

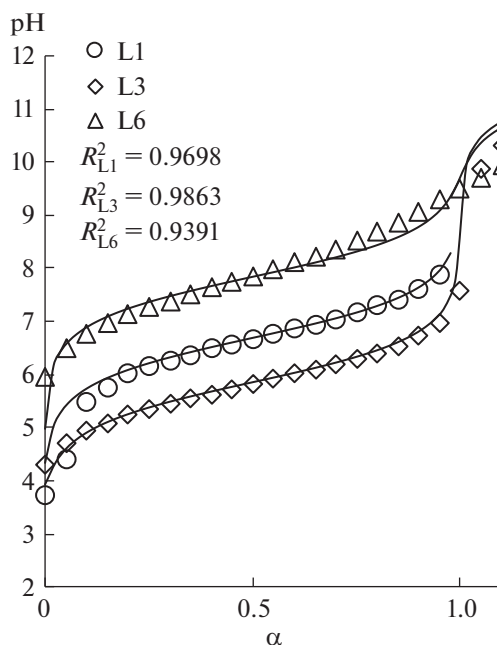
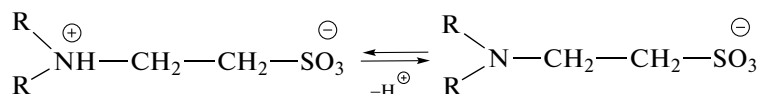


Рис. 1. Интегральные кривые алкалиметрического титрования водных растворов реагентов L1, L3 и L6 ($I = 0.1$ моль/л, $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, $C_L = 0.01$ моль/л, $C_{\text{KOH}} = 0.2550$ моль/л).



На рис. 1 в качестве количественной меры адекватности модели представлены коэффициенты детерминации R^2 для некоторых систем. Значения рассчитанных коэффициентов детерминации лежат в диапазоне 0.9–0.99, что свидетельствует о высокой адекватности модели.

В табл. 1 обобщены значения показателей констант кислотной диссоциации аммонийной группы таурина и его производных.

Установлено, что по сравнению с моносульфоэтилированными лигандами аминогруппа в составе производных иминодитаурина обладает значительно меньшей основностью. Наблюдаемое явление ожидаемо и обусловлено как отрицательным индуктивным эффектом сульфогруппы, так и увеличением пространственных затруднений третичной аминогруппы по сравнению со вторичной. Некоторое уменьшение значений pK_{a1} прослеживается в ряду L1–L2–L3. При переходе от L1 к L2 длина алкильного радикала уменьшается и, как следствие, влияние электроноакцепторной гидроксильной группы на основность аминогруппы в составе рассматриваемых соединений возрастает. Понижение pK_{a1} аммонийной группы в составе L3 связано с увеличением содержания гидроксильных групп в его составе по сравнению с L2 и L1. Аналогичным образом

объясняется понижение основности аминогруппы при переходе от L4 к L6. Данная закономерность показана нами для производных β -аланина с этими же заместителями в N-положении [28].

Все исследуемые производные в той или иной степени обладают меньшей основностью по сравнению с таурином, это связано с наличием в их составе дополнительных электроноакцепторных функциональных групп. Значения pK_{a1} исследуемых лигандов согласуются с литературными данными, полученными для других производных таурина (табл. 1). Так, например, при сравнении значений констант диссоциации L1 и L7 видно, что замена одной сульфозетильной группы на гидроксизетильную приводит к закономерному повышению основности аминогруппы. В целом полученные результаты в совокупности с литературными данными демонстрируют тонкие зависимости кислотно-основных свойств рассматриваемых лигандов от их химического состава и строения.

Наличие донорного атома кислорода в составе сульфо- и гидроксильных групп позволяет предположить средство исследуемых реагентов к так называемым А-катионам, т.е. к катионам с электронной оболочкой инертного газа [29]. Из-за наличия в составе исследуемых соединений аминогруппы теоретически образование комплексных

Таблица 1. Показатели констант кислотной диссоциации аммонийной группы таурина и его производных ($I = 0.1$ моль/л, $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Структурная формула лиганда	Лиганд	pK_{a1}
$\text{H}_3\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3^-$	L0 [19]	8.93
$\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3^- \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{H} \end{matrix}$	L1	6.64 ± 0.01
$\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3^- \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{H} \end{matrix}$	L2	6.36 ± 0.05
$\text{HO—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—NH}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3^- \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{H} \end{matrix}$	L3	6.00 ± 0.06
$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—NH}_2^+\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3^- \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{matrix}$	L4	8.07 ± 0.04
$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{H—C—NH}_2^+\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3^- \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{matrix}$	L5	7.18 ± 0.06
$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{HOCH}_2\text{—C—NH}_2^+\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3^- \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{matrix}$	L6	8.02 ± 0.04
	L6 [34]	7.60
$\begin{matrix} \text{HO—CH}_2\text{—CH}_2 \\ \\ \text{HO—CH}_2\text{—CH}_2 \end{matrix} \text{NH}^+\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3^-$	L7 [26]	7.10
$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2 \end{matrix} \text{NH}^+\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3^-$	L8 [35]	6.10
$\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C—CH}_2\text{—NH}_2^+\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3^- \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	L9 [9]	6.90
	L9 [23]	6.81
$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \\ \text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N} \\ \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2 \end{matrix} \text{NH}^+\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3^-$	L10 [9]	7.55
	L10 [22]	7.41

соединений возможно и с ионами переходных металлов, и с так называемыми Б-катионами (катионами с 10 или $(10 + 2)$ электронами в валентной оболочке) [29]. На основании полученных значений констант диссоциации согласно [20] рассчитаны значения констант устойчивости комплексов, образуемых исследуемыми производными с ионами переходных и щелочноземельных металлов.

В ряду производных, содержащих две сульфогруппы, наиболее устойчивые комплексные соединения с ионами металлов образует лиганд L1 как наиболее основной реагент. Лиганды L2 и L3, аминогруппа в составе которых обладает наименьшей донорностью, образуют комплексы только с ионами меди(II). Обращает на себя внимание тот факт, что L1 образует устойчивые монокомплексы только с серебром(I). В комплексных соединениях такого состава потенциально тетрадентатный лиганд L1 способен полностью заполнить координационную сферу серебра(I), для которого, в отличие от остальных ионов, характерно $KЧ = 2$.

В ряду производных, содержащих одну сульфогруппу, понижение основности аминогруппы также приводит к уменьшению устойчивости комплексов L5 по сравнению с L4 и L6. Однако помимо кислотно-основных свойств устойчивость комплексов исследуемых лигандов в значительной степени определяется их строением. Так, обращает на себя внимание тот факт, что менее основной L1 по сравнению с L5 образует более устойчивые комплексы с кобальтом(II), никелем(II) и серебром(I). Это можно объяснить участием в комплексообразовании 3-гидроксипропильной группы. Ранее [26] на примере N,N-бис(2-гидроксиэтил)таурина нами показано, что в бис-комплексах никель(II) связывается в том числе с четырьмя атомами кислорода гидроксиэтильных групп двух лигандов, формируя хелатные пятичленные циклы.

Кроме того, нельзя исключать и участия в хелатообразовании дополнительной по сравнению с L5 сульфогруппы. Так, в [30] показано, что при взаимодействии таурина и никеля(II) образуется шестичленный хелатный цикл с участием всех функциональных групп лиганда и иона металла. Методом РСА установлено, что в случае оснований Шиффа, являющихся производными таурина, сульфогруппа также принимает участие в координации [14]. На основании данных УФ-спектроскопии авторы [25] предположили, что в случае N-(2-ацетамидо)-2-аминоэтансульфоновой кислоты также вероятно участие сульфогруппы в комплексообразовании с медью(II). Однако при взаимодействии N,N-бис(2-гидроксиэтил)таурина с никелем образуется октаэдрический комплекс, экваториальную плоскость которого образуют

четыре атома кислорода гидроксильных групп двух лигандов L7, на аксиальной оси находятся два атома азота [26]. Сульфогруппы при этом в координации не участвуют. Таким образом, возможность участия сульфогруппы в комплексообразовании в значительной степени определяется строением конкретного производного, что является еще одной особенностью соединений рассматриваемого ряда.

Полученные значения констант устойчивости коррелируют с литературными данными для других производных таурина (табл. 2). Обращает на себя внимание тот факт, что для лигандов L5 и L9, в некоторой степени различающихся по основности, реализуются близкие значения констант устойчивости комплексов с ионами переходных металлов (медью(II), никелем(II) и кобальтом(II)). Это объясняется тем, что в случае менее основного L9, согласно предположению авторов [23, 25], в координации может принимать участие атом азота ацетамидной группы.

При сравнении лигандов L4 и L6 с их β -аланиновыми аналогами [28] можно выявить общее понижение устойчивости металлокомплексов при переходе от β -аланиновых к тауриновым производным. Из общей закономерности выбиваются комплексы серебра(I) — устойчивость бис-комплекса с L4 значительно выше, чем с N-[1,1-бис(гидроксиметил)этил]- β -аланином. Данное обстоятельство согласуется с принципом ЖМКО Пирсона [31]: поскольку катион серебра(I) является мягкой кислотой Льюиса, для него предпочтительнее взаимодействие с более мягким основанием, т.е. с менее основной аминогруппой лиганда L4.

В целом полученные значения констант устойчивости комплексов ионов переходных и щелочноземельных металлов с исследуемыми реагентами коррелируют с аналогичными значениями, полученными ранее для таурина [19]. Так, наиболее устойчивые комплексы исследуемые лиганды в большинстве случаев образуют с ионами меди(II). Кроме того, по устойчивости комплексных соединений ионов переходных металлов с L4, L5 и L6 их можно расположить в следующей последовательности: $Zn(II) < Cu(II) > Ni(II) \geq Co(II)$, которая соответствует известному ряду Ирвинга—Вильямса [32].

Результаты, полученные при исследовании комплексообразующих свойств производных таурина, наглядно иллюстрируют известный принцип достижения высокой селективности [33]. Так, при понижении устойчивости комплексных соединений в рядах $L1 > L2$, $L3$ и $L4 > L6 > L5$ свойства реагентов по отношению к ионам металлов в значительной степени дифференцируются. Например, лиганды L2 и L3 селективно взаимодействуют с ионами меди(II), L5 — с ионами меди(II), серебра(I), никеля(II) и кобальта(II). Лиганд L3 может быть рекомендован для пригото-

Таблица 2. Логарифмы общих констант устойчивости комплексов, образуемых таурином и его производными с ионами металлов ($I = 0.1$ моль/л, $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Лиганд	Логарифм	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
L0 [19]	lgβ ₁	3.56	2.77	2.09	н. д.	2.78
	lgβ ₂	6.52	5.52	5.37	5.00	5.28
		Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
	lgβ ₁	3.05	2.80	2.78	2.57	2.46
	lgβ ₂	6.41	6.28	6.25	6.18	6.17
L1		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Ag ⁺	—
	lgβ ₁	н. д.	н. д.	н. д.	6.57 ± 0.22	
	lgβ ₂	4.29 ± 0.28	7.14 ± 0.52	4.24 ± 0.34	н. д.	
L2		Cu ²⁺	—			
	lgβ ₂	5.03 ± 0.10				
L3		Cu ²⁺	—			
	lgβ ₂	4.21 ± 0.30				
L4		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
	lgβ ₁	н. д.	3.77 ± 0.01	3.91 ± 0.06	4.61 ± 0.14	4.27 ± 0.13
	lgβ ₂	7.86 ± 0.05	6.24 ± 0.05	6.58 ± 0.15	7.16 ± 0.40	6.82 ± 0.40
		Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	—
	lgβ ₁	н. д.	3.59 ± 0.09	3.39 ± 0.10	3.34 ± 0.11	
	lgβ ₂	4.30 ± 0.49	6.05 ± 0.20	н. д.	н. д.	
L5		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Ag ⁺	—
	lgβ ₁	н. д.	3.30 ± 0.10	3.20 ± 0.15	4.27 ± 0.13	
	lgβ ₂	7.30 ± 0.07	н. д.	н. д.	н. д.	
L6		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺
	lgβ ₁	4.52 ± 0.19	3.41 ± 0.14	2.88 ± 0.12	2.70 ± 0.26	3.32 ± 0.16
	lgβ ₂	8.14 ± 0.38	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.
L6 [34]		Cu ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	—	
	lgβ ₁	3.90	2.07	2.08		
L9 [24, 25]		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Mg ²⁺
	lgβ ₁	4.38	3.61	3.49	3.78	0.4
	lgβ ₂	8.04	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.
L9 [23]		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Mg ²⁺
	lgβ ₁	4.32	3.12	2.21	2.34	0
	lgβ ₂	7.77	5.43	3.62	3.74	н. д.
L10 [22]		Cu ²⁺	—			
	lgβ ₁	3.22				

Примечание. н. д. — нет данных.

ления буферных растворов в тех случаях, когда необходимо минимизировать комплексообразование с ионами металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены значения показателей констант диссоциации и констант устойчивости комплексов, образуемых N-производными таурина с ионами переходных и щелочноземельных металлов. Показано, что лиганды, содержащие две сульфэтильные группы, характеризуются наименьшей основностью аминогруппы в своем составе и, как следствие, относительно низкой устойчивостью образуемых комплексных соединений. Гидроксиалкильные производные таурина, содержащие одну сульфогруппу, образуют устойчивые комплексы с более широким кругом ионов металлов. В целом используемый подход к исследованию свойств реагентов демонстрирует широкие возможности по варьированию их протолитических, комплексообразующих и, следовательно, селективных свойств. Полученные результаты могут способствовать расширению областей применения известных лигандов, а также лечь в основу формирования принципов направленного синтеза производных таурина с заданными свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00052 (<https://rscf.ru/project/21-73-00052/>) с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений".

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haque A., Ilmi R., Al-Busaidi I.J. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 350. P. 320. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.07.008>
2. *Jain A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 401. P. 213067. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213067>
3. *Gridchin S.N., Nikol'skii V.M.* // *Russ. J. Physic. Chem. A.* 2021. V. 95. № 10. P. 2174. <https://doi.org/10.1134/S0036024421100095>
4. *Gridchin S.N., Nikol'skii V.M.* // *Russ. J. Physic. Chem. A.* 2021. V. 95. № 1. P. 80. <https://doi.org/10.1134/S0036024421010106>
5. *Gridchin S.N.* // *Russ. J. Physic. Chem. A.* 2022. V. 96. № 4. P. 732. <https://doi.org/10.1134/S0036024422040100>
6. *Chen C., Xia S., He J. et al.* // *Life. Sci.* 2019. V. 231. P. 116584. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2019.116584>
7. *Jakaria M., Azam S., Haque Md.E. et al.* // *Redox. Biol.* 2019. V. 24. P. 101223. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2019.101223>
8. *Grygorenko O.O., Biitseva A.V., Zherish S.* // *Tetrahedron.* 2018. V. 74. № 13. P. 1355. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.01.033>
9. *Good N.E., Winget G.D., Winter W. et al.* // *Biochemistry.* 1966. V. 5. № 2. P. 467. <https://doi.org/10.1021/bi00866a011>
10. *Good N.E., Izawa S.* // *Methods in Enzymology* 1972. V. 24. P. 53. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(72\)24054-X](https://doi.org/10.1016/0076-6879(72)24054-X)
11. *Huang M., Song J., Lu B. et al.* // *Acta Pharm. Sin. B.* 2014. V. 4. № 6. P. 447. <https://doi.org/10.1016/j.apsb.2014.10.006>
12. *Wang T., Ma H., Padelford J.W. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 282. P. 369. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.067>
13. *Elemike E.E., Dare E.O., Samuel I.D. et al.* // *J. Appl. Res. Technol.* 2016. V. 14. № 1. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.jart.2015.12.001>
14. *Wang H., Meng X., Fan C. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1107. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.035>
15. *Anwar Z.M., Azab H.A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2001. V. 46. № 1. P. 34. <https://doi.org/10.1021/je0000625>
16. *Azab H.A., Abou El-Nour K.M., Sorrow S.H.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2007. V. 52. № 2. P. 381. <https://doi.org/10.1021/je060319k>
17. *Kirillov A.M., Coelho J.A.S., Kirillova M.V. et al.* // *J. Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 14. P. 6390. <https://doi.org/10.1021/ic1007999>
18. *Kirillova M.V., Kirillov A.M., Martins A.N.C. et al.* // *J. Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 9. P. 5224. <https://doi.org/10.1021/ic300123d>
19. *Petrova Yu.S., Neudachina L.K.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 5. P. 617. <https://doi.org/10.1134/S0036023613050173>
20. *EL-Gahami M.A., Al-Bogami A.S., Albishri H.M.* // *J. Mol. Liq.* 2014. V. 193. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.12.016>
21. *Taha M., Gupta B.S., Lee M.-J.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2011. V. 56. № 9. P. 3541. <https://doi.org/10.1021/je200345a>
22. *Sokołowska M., Bal W.* // *J. Inorg. Biochem.* 2005. V. 99. № 8. P. 1653. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.05.007>
23. *Pope J.M., Stevens P.R., Angotti M.T. et al.* // *Anal. Biochem.* 1980. V. 103. № 1. P. 214. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(80\)90258-4](https://doi.org/10.1016/0003-2697(80)90258-4)
24. *Taha M., Saqr R.A., Ahmed A.T.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2007. V. 39. № 2. P. 304. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.06.012>
25. *Zawisza I., Różga M., Poznański J. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2013. V. 129. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.08.012>

26. *Zemlyakova E.O., Pestov A.V., Slepukhin P.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 11. P. 667.
<https://doi.org/10.1134/S107032841811009X>
27. *Solov'ev V.P., Baulin V.E., Strakhova N.N. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1998. № 6. P. 1489.
<https://doi.org/10.1039/a708245b>
28. *Zharkov G.P., Filimonova O.V., Petrova Yu.S. et al.* // Russ. Chem. Bul. 2022. V. 71. № 1. P. 152.
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3389-2>
29. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д. и др. // Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975.
30. *Jiang Y.-M., Cai J.-H., Liu Z.-M. et al.* // Acta Crystallogr Sect. E. Struct. Rep. Online. 2005. V. 61. № 5. P. M878.
<https://doi.org/10.1107/S1600536805010846>
31. *Pearson R.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 22. P. 3533.
<https://doi.org/10.1021/ja00905a001>
32. *Irving H., Williams R.J.P.* // J. Chem. Soc. 1953. P. 3192.
<https://doi.org/10.1039/jr9530003192>
33. *Kotov A.V.* // J. Anal. Chem. 1988. V. 43. № 5. P. 937.
34. *Nakon R., Krishnamoorthy C.R.* // Science. 1983. V. 221. № 4612. P. 749.
<https://doi.org/10.1126/science.6879173>
35. *Wyzykowski D., Pilarski B., Jacewicz D. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 111. № 3. P. 1829.
<https://doi.org/10.1007/s10973-012-2593-y>

ФИЗИКОХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 66.061.35,661.863/.868

ЭКСТРАКЦИЯ СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
АЛКИЛФОСФИНОКСИДАМИ ГЕКСИЛ-ОКТИЛОВОГО РЯДА

© 2023 г. В. В. Туманов^а*, П. А. Стороженко^б, А. А. Грачёв^б, О. И. Федин^а

^аАО «Научно-исследовательский институт научно-производственное объединение «ЛУЧ»,
ул. Железнодорожная, 24, Подольск, 142100 Россия

^бГосударственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
ш. Энтузиастов, 38б, Москва, 105118 Россия

*e-mail: neijivlad@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Ранее методом Гриньяра были синтезированы образцы моно- и разнорадикальных фосфиноксидов гексил-октилового ряда. Изучена экстракция суммы редкоземельных металлов (РЗМ) при их одновременном присутствии из среды азотной кислоты. Получены изотермы экстракции всей суммы РЗМ, скандия и тория из среды азотной кислоты. Наибольшую эффективность в данных условиях проявляет тригексилфосфиноксид, наилучшую селективность относительно тяжелых РЗМ — триоктилфосфиноксид, что позволяет использовать его для выделения тяжелой фракции РЗМ. Кроме того, полностью экстрагируются скандий и торий, что свидетельствует о перспективах применения фосфиноксидов для их извлечения. Определены факторы разделения для всего ряда РЗМ.

Ключевые слова: нейтральные экстрагенты, редкоземельные металлы, жидкостная экстракция, азотная кислота, факторы разделения

DOI: 10.31857/S0044457X2260178X, EDN: FLMGBT

ВВЕДЕНИЕ

Широко известно, что в мире имеется большой недостаток редкоземельных элементов ввиду интенсивного развития наукоемких технологий. Современная геополитическая обстановка вынуждает страны к поиску импортозамещающих технологий для выделения, очистки и рекуперирования редкоземельных металлов (РЗМ). Одним из основных методов переработки редкоземельных металлов является жидкостная экстракция [1]. Наиболее широко применяемыми экстрагентами в настоящее время являются фосфорорганические соединения: трибутилфосфат, разнорадикальные фосфиноксиды (ФОР), фосфорорганические кислоты и т.д., которые используются в промышленных и лабораторных экстракционных процессах [2].

Однако перечень используемых в экстракционных процессах алкилфосфиноксидов крайне мал. В большей степени рынок представлен зарубежными образцами экстрагентов: Суанех 921, Суанех 923 и Суанех 925 компании СУТЕС [3].

Авторами исследован процесс экстракции РЗМ с использованием Суанех 925 в нитратной среде [4]. Экстрагируемость металлов усиливается с увеличением атомного номера элемента

(уменьшение радиуса иона), кроме того, виден явный тетрадный эффект.

Большое количество работ посвящено экстракции различных металлов (как широко используемых в промышленности [5–12], так и редкоземельных [13–20] и актинидов в радиохимии [21–27]) фосфиноксидами. Однако в указанных работах исследуется экстракция преимущественно известными экстрагентами: триоктилфосфиноксидом (ТОФО), Суанех 921, Суанех 923, Суанех 925, трибутилфосфиноксидом, трифенилфосфиноксидом.

Представленные литературные данные и полученные в работе [28] результаты позволяют расценивать алкилфосфиноксиды как перспективные экстрагенты, однако стоит вопрос об экстракции отдельных элементов или групп элементов, в частности редкоземельных металлов при их совместном присутствии, чему и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфиноксидов проводили методом Гриньяра, который подробно описан нами в работе [28].

Таблица 1. Средний состав используемых образцов экстракционных смесей алкилфосфиноксидов [28]

Образец	Содержание компонентов, мас. %				$M_{\text{ср}}$, г/моль
	(Hex) ₃ PO	(Hex) ₂ (Oct)PO	(Hex)(Oct) ₂ PO	(Oct) ₃ PO	
ТГФО	96.6	—	—	—	302.50
ДГОФО	27.3	38.2	21.2	5.4	331.96
ГОФО	10.8	33.0	33.9	11.6	345.10
ГДОФО	2.9	17.8	38.6	28.6	360.22
ТОФО	—	—	—	89.3	386.64
Cyanex 923 [29]	8.5	30.4	37.4	16.1	354.16

Основными примесями в синтезированных образцах являются непрореагировавшие алкилглогениды, тетрагидрофуран, толуол, следы магния и соляная кислота. Очистку от соляной кислоты и магния проводили отмывкой органической смеси 5%-ным раствором карбоната натрия, затем трехкратной промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции и отсутствия следов хлора. Анализ выполняли титриметрически с использованием автоматического титратора 906 Titrando с ионоселективными электродами.

Далее осуществляли отгонку растворителя и воды на вакуумном ротационном испарителе. Анализ состава полученных алкилфосфиноксидов проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл 2000” на колонках из нержавеющей стали длиной 1 м с внутренним диаметром 3 мм, наполненных 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0.25–0.315 мм). Газ-носитель — гелий. Детектор — катарометр.

В качестве экстрагентов использовали тригексилфосфиноксид (ТГФО), дигексилотилфосфиноксид (ДГОФО), гексилотилфосфиноксид (ГОФО), гексилдиотилфосфиноксид (ГДОФО) и триотилфосфиноксид (ТОФО) синтезированные ранее [28]. Состав экстрагентов приведен в табл. 1.

В ходе исследований по экстракции использовали азотную кислоту (HNO₃) марки “ос. ч. 18-4” (ГОСТ 11125-84), нефрас С2 80/120 (высший сорт, ГОСТ 443-76), мультиэлементный стандарт-1 Agilent (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb) в среде 5%-ной азотной кислоты (~0.8 М). Для экстракции РЗМ, скандия, иттрия и тория применяли мультиэлементный стандарт С_{РЗЭ} = 10 мг/л каждого металла (выбранная концентрация металлов обусловлена усредненным фракционным составом, схожим с составами растворов переработки отработавшего ядерного топлива и других техногенных объектов (фосфогипс, красный шлам и т.д.)), раствор экстрагента в нефрасе (С_{экстрагента} = 0.25 М).

Процесс экстракции проводили следующим образом. Эквивалентные объемы водной и органической фаз (по 10 мл каждой) контактировали

в делительной воронке в течение 5 мин. После разделения фаз и центрифугирования водную фазу анализировали на остаточное содержание металлов. Концентрация азотной кислоты для проведения экстракции, равная 0.8 М, была выбрана на основании данных, полученных нами ранее [28]. Коэффициент распределения (D) находили как отношение концентрации металла в органической фазе к его концентрации в водной фазе. Содержание металла в органической фазе принимали как разницу концентрации металла в водной фазе до и после экстракции. Концентрацию определяли на масс-спектрометре Agilent 7900 с индуктивно связанной плазмой с относительной погрешностью 1% и доверительной вероятностью 0.95.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы нами получены данные по экстракции всего ряда редкоземельных элементов, иттрия, скандия и тория. Кривые распределения в процессе экстракции представлены на рис. 1 (за исключением тория). Данные по экстракции и коэффициентам распределения приведены в табл. 2.

На рис. 1 видно, что наибольшие значения коэффициента распределения достигаются при экстракции РЗМ ТГФО. В то же время селективность относительно тяжелой подгруппы РЗМ (Tm, Yb, Lu) выше при экстракции ТОФО. Такая степень селективности позволяет выделить наиболее востребованные тяжелые РЗМ из концентратов РЗМ, а применение ТГФО дает возможность количественно отделить легкие РЗМ (La, Ce, Pr, Nd) на стадии получения этого концентрата. Данную зависимость можно, по-видимому, объяснить малым радиусом ионов ТРЗМ, меньшей стереодоступностью ТОФО и, как следствие, более прочными комплексами в органической фазе, поскольку ионы с меньшим радиусом проще связываются с более массивными молекулами ТОФО, в то время как для ТГФО коэффициенты распределения ТРЗМ ниже.

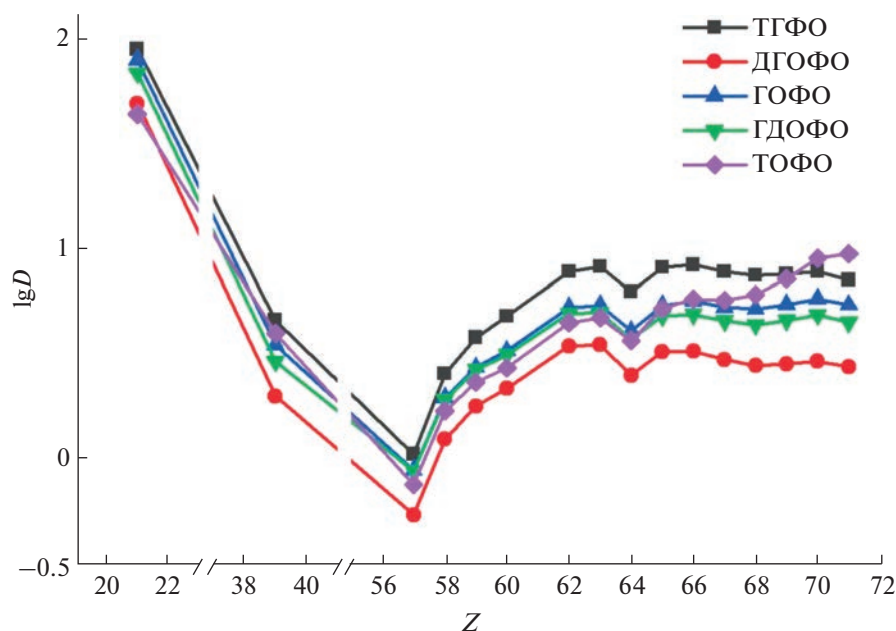


Рис. 1. Сравнительные кривые распределения экстракции скандия, иттрия и РЗМ моно- и разнорадикальными фосфиноксидами гексил-октилового ряда. $C_M = 10$ мг/л каждого, $C_{\text{экстрагента}} = 0.25$ М в нефрасе, $C_{\text{HNO}_3} = 0.8$ М.

Обнаружен факт высокой степени экстракции скандия (рис. 1) и тория. В ходе эксперимента торий был количественно экстрагирован каждой экстракционной смесью, что указывает на высокую степень сродства представленных фосфи-

ноксидов по отношению к торью (и, предположительно, к подгруппе актиноидов) и может быть использовано в технологиях переработки невосстановленного ядерного материала, ядерных отходов и отработавшего топлива. В данных системах

Таблица 2. Коэффициенты распределения (D) редкоземельных металлов, иттрия, скандия и тория при экстракции алкилфосфиноксидами. $C_M = 10$ мг/л каждого, $C_{\text{HNO}_3 \text{ вод}} = 0.8$ М, $C_{\text{экстрагента}} = 0.25$ М в нефрасе

Элемент	$D_{\text{ТГФО}}$	$D_{\text{ДГОФО}}$	$D_{\text{ГОФО}}$	$D_{\text{ГДОФО}}$	$D_{\text{ТОФО}}$
Sc	89.9	49.5	79.6	68.9	43.8
Y	4.6	2.0	3.5	2.9	4.0
La	1.1	0.5	0.9	0.9	0.8
Ce	2.5	1.2	2.0	1.9	1.7
Pr	3.9	1.8	2.7	2.7	2.3
Nd	4.8	2.2	3.3	3.1	2.7
Sm	7.8	3.4	5.3	4.9	4.5
Eu	8.2	3.5	5.4	5.0	4.7
Gd	6.3	2.5	4.1	3.7	3.7
Tb	8.2	3.2	5.4	4.8	5.2
Dy	8.4	3.3	5.6	4.9	5.8
Ho	7.8	3.0	5.3	4.6	5.7
Er	7.5	2.8	5.2	4.4	6.1
Tm	7.6	2.8	5.4	4.6	7.2
Yb	7.8	2.9	5.8	4.9	9.0
Lu	7.1	2.7	5.4	4.5	9.5
Th	99750.0	9815.0	9901.0	5014.0	50.3

иттрий экстрагируется аналогично неодиму. Наилучший результат при экстракции скандия показал ТГФО, что может быть использовано в технологиях извлечения скандия из природных и техногенных объектов. Полученные данные подтверждают выдвинутое ранее предположение о влиянии стереодоступности и радиуса ионов металлов на процесс экстракции, а также свидетельствуют о том, что наибольшую эффективность проявляет ТГФО. При экстракции этим соединением наблюдается высокая селективность в отношении среднетяжелой подгруппы РЗЭ, что в дальнейшем может позволить использовать его в технологиях фракционирования. В свою очередь, ТОФО проявляет высокую селективность в отношении тяжелой подгруппы РЗЭ, этот факт позволяет предположить, что при комбинировании экстракционных систем на базе данных фосфиноксидов возможно фракционирование суммы РЗЭ на легкую, среднюю и тяжелую фракции.

Кроме того, наблюдается ярко выраженный тетрадный эффект, характерный для лантаноидов, с минимумом коэффициентов распределения на ЛРЗЭ и гадолинии. Данный факт можно объяснить с точки зрения уменьшения ионных радиусов лантаноидов с ростом атомного номера (так называемое лантаноидное сжатие) с максимальными ионными радиусами у ЛРЗЭ (0.117–0.109 нм) и особенно у гадолиния (0.115 нм) по сравнению с СРЗЭ и ТРЗЭ (0.106–0.100 нм), что способствует образованию более прочных сольватных комплексов в органической фазе. Высокая экстрагируемость иттрия и особенно скандия также объясняется их малыми ионными радиусами (Y^{3+} – 0.104 нм, Sc^{3+} – 0.089 нм). Данный факт подтверждается и крайне высокой экстрагируемостью иона Th^{4+} , ионный радиус которого равен 0.098 нм [30]. Нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС), в свою очередь, имеют высокую степень сродства к урану, плутонию, торью (особенно трибутилфосфат). Известно, что торий экстрагируется три-изо-амилфосфиноксидом с весьма высокими коэффициентами распределения (на уровне с ураном), что говорит о высоком сродстве НФОС к актиноидам, прочности их комплексов в органической фазе, в особенности с металлами в степенях окисления от +4 до +6.

Ранее полагали, что большее сродство фосфиноксидов по отношению к ТРЗМ и актиноидам объясняется донорными свойствами кислорода фосфорильной группы с учетом заместителей при атоме фосфора [31–33]. Однако в работе [34] проанализировано комплексообразование с редкоземельными металлами для нейтральных фосфорорганических соединений и установлено, что увеличение экстракционных свойств в ряду фосфаты < фосфонаты < фосфинаты < фосфиноксиды обусловлено в первую очередь стерическим эффектом

нежели снижением основности фосфорильной группы. Полученные в нашей работе данные указывают на справедливость такого объяснения изменения экстракционных свойств в ряду ДГОФО < ТОФО < ГДОФО < ГОФО < ТГФО для легких и средних РЗМ с учетом их большого ионного радиуса. С другой стороны, для ТРЗМ и актиноидов наблюдается иная зависимость изменения экстракционных свойств в ряду ДГОФО < ГДОФО < ГОФО < ТОФО < ТГФО. Выдвинутые предположения также подтверждаются в работе [35].

Не до конца понятна и высокая степень экстракции РЗМ тригексилфосфиноксидом с учетом имеющихся современных данных о влиянии длины линейных алкильных радикалов на степень экстракции, а также стерического эффекта и степени основности фосфорильной группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены коэффициенты распределения при экстракции всей суммы редкоземельных металлов, скандия, иттрия и тория из азотнокислого раствора при их совместном присутствии, получены коэффициенты распределения и факторы разделения для всего ряда РЗМ. Обнаружено, что наибольшей эффективностью обладает ТГФО, позволяя отделить ЛРЗМ от общей группы металлов, а наибольшей селективностью по отношению к ТРЗМ обладает ТОФО. Полученные результаты указывают на возможность применения алкилфосфиноксидов для фракционирования РЗМ.

Установлено, что алкилфосфиноксиды крайне эффективно экстрагируют скандий, что может быть использовано для его выделения из природных и техногенных объектов. Кроме того, алкилфосфиноксидами количественно экстрагируется торий, что позволяет предположить их сродство с актиноидами, что, в свою очередь, можно использовать в технологиях переработки отработавшего ядерного топлива и его фракционирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
2. Zhang J., Zhao B., Schreiner B. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. Springer London, 2016. P. 259.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0>
3. Rickelton W.A., Robertson A.J. Process for solvent extraction using phosphine oxide mixtures. US4909939A USA. 1990. Int. Cl. B01D 11/04.
4. Li W., Wang X., Zhang H. et al. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2007. V. 82. № 4. P. 376.
<https://doi.org/10.1002/jctb.1680>

5. *Fleitlikh I.Yu., Grigorieva N.A., Nikiforova L.K. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2017. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1291682>
6. *Navarro R., Saucedo I., Ávila M. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. V. 25. № 2. P. 273.
<https://doi.org/10.1080/0736629060116938>
7. *Kašpárek F., Trávníček Z., Posolda M. et al.* // J. Coord. Chem. 1998. V. 44. P. 61.
<https://doi.org/10.1080/00958979808022880>
8. *Huang T., Huang C., Chen D.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1997. V. 15. № 5. P. 837.
<https://doi.org/10.1080/07366299708934509>
9. *Fleitlikh I.Yu., Grigorieva N.A., Nikiforova L.K. et al.* // Hydrometallurgy. 2017. V. 169. P. 585.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.04.004>
10. *Zhang L., Ji L., Li L. et al.* // Hydrometallurgy. 2021. V. 204. № 105718.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105718>
11. *Xia X., Zhang G., Guan W. et al.* // Hydrometallurgy. 2022. V. 208. № 105818.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105818>
12. *Zou D., Chen J., Li D.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 277. № 119470.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119470>
13. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.V.* // Solv. Ext. Ion Exch. 1999. V. 17. № 6. P. 1423.
14. *Chhatre M.H., Shinde V.M.* // Solv. Ext. Ion Exch. 2000. V. 18. № 1. P. 41.
<https://doi.org/10.1080/07366290008934671>
15. *Aly H.F., Khalifa S.M., Zakareia N.* // Solv. Ext. Ion Exch. 1984. V. 2. № 6. P. 887.
<https://doi.org/10.1080/07366298408918480>
16. *Padhan E., Sarangi K.* // Miner. Process. Extr. Metall. 2017. V. 128. № 3. P. 168.
<https://doi.org/10.1080/03719553.2017.1381815>
17. *Ali A.* // Radichim. Acta. 2004. V. 92. № 12. P. 925.
<https://doi.org/10.1524/ract.92.12.925.55102>
18. *Batchu N.K., Li Z., Verbelen B. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 205. № 117711.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117711>
19. *Jesus K.D., Rodriguez R., Baek D.L. et al.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 333. № 116006.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116006>
20. *Alcaraz L., Largo O.R., Alguacil F.J. et al.* // Metals. 2022. V. 12. P. 378.
<https://doi.org/10.3390/met12030378>
21. *Harmon H.D., Peterson J.R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 155.
22. *Mishra S., Chakravorty V., Vasudeva Rao P.R.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1995. V. 201. № 4. P. 325.
23. *Jianchen W., Chongli S.* // Solv. Ext. Ion Exch. 2001. V. 19. № 2. P. 231.
<https://doi.org/10.1081/SEI-100102693>
24. *Wang J., Song C., Liu B.* // J. Nucl. Radiochem. 1995. V. 17. № 3. P. 129.
25. *Mitrofanov A., Andreadi N., Matveev P. et al.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 325. № 115098.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115098>
26. *Annam S., Gopakumar G., Rao C.V.S.B.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 256. P. 416.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.063>
27. *Donat R., Tavsan E.* // Heliyon. 2022. V. 8. № e09258.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09258>
28. *Tumanov V.V., Storozhenko P.A., Magdeev K.D. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 6. P. 1327.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422060279>
29. *Dziwinski E., Szymanowski J.* // Solv. Ext. Ion Exch. 1998. V. 16. P. 1515.
<https://doi.org/10.1080/07366299808934592>
30. *Кнунянц И.Л.* Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 4: Полимерные материалы — Трипсин. М.: Большая Рос. энцикл., 1995. 639 с.
31. *Rydberg J., Musikas C., Choppin G.R.* Complexation of Metal Ions in Principles of Solvent Extraction. N.Y.: M. Dekker, 1992. P. 71.
32. *Mastryukova T.A., Kabachnik M.I.* // J. Org. Chem. 1971. V. 336. P. 1201.
33. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. Вып. 11. С. 1052.
34. *Schurhammer A., Erhart V., Troxler L. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1999. V. 2. P. 2423.
35. *Nagaphani Kumar B., Zheng L., Bram V.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 225. P. 117711.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117711>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.261:28+546.832:27

ВОЗДЕЙСТВИЕ СВЕРХЗВУКОВОГО ПОТОКА АЗОТА НА КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ $\text{Ta}_4\text{HfC}_5\text{—SiC}$

© 2023 г. Е. П. Симоненко^{a, *}, Н. П. Симоненко^a, А. Ф. Колесников^b, А. В. Чаплыгин^b,
Е. К. Папынов^c, О. О. Шичалин^c, А. А. Белов^c, И. А. Нагорнов^a,
А. С. Мокрушин^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

^bИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, пр-т Вернадского, 101, корп. 1, Москва, 119526 Россия

^cДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 25.12.2022 г.

Изучено поведение керамического материала $\text{Ta}_4\text{HfC}_5\text{—}30 \text{ об. } \% \text{ SiC}$ под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного азота, что необходимо для оценки перспектив применения подобных материалов в бескислородных газовых средах при температурах $>1800^\circ\text{C}$. Установлено, что в результате нагрева поверхности до $\sim 2020^\circ\text{C}$ через несколько минут наблюдается уменьшение температуры до $\sim 1915^\circ\text{C}$ с последующим медленным снижением до 1881°C . Вероятно, это связано с протекающими на поверхности химическими процессами и формированием чрезвычайно шероховатой микроструктуры. Определена скорость уноса, показано, что ни при вводе образца в высокоэнтальпийную струю азота, ни при резком охлаждении (падение температуры на $\sim 880^\circ\text{C}$ за 9–10 с) не наблюдается растрескивания образца или отслоения приповерхностной области. Данные РФА и Раман-спектроскопии позволяют говорить о полном удалении из поверхностного слоя карбида кремния и преобразовании сложного карбида тантала-гафния в соответствующий нитрид.

Ключевые слова: сверхтугоплавкий карбид, TaC , HfC , SiC , высокоэнтальпийный поток азота, индукционный плазмотрон

DOI: 10.31857/S0044457X22602358, **EDN:** FNAYSC

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы вновь растет интерес к созданию керамических материалов на основе сверхтугоплавких карбидов, преимущественно монокарбидов (МС) элементов IV и VB-групп [1–7]. Вероятно, это связано с возможностью повысить трещиностойкость за счет образования так называемых “керамических высокоэнтальпийных сплавов” — твердых растворов изоструктурных монокарбидов металлов, число компонентов в которых должно быть $>4\text{—}5$ [8–16]. Тем не менее, высокая практическая значимость для использования в бескислородной среде наблюдается для менее многокомпонентной системы TaC—HfC [17–24], для которой свойственны рекордно высокие температуры плавления [25–28]. В связи с высокими температурами плавления МС (преимущественно в интервале $3000\text{—}4000^\circ\text{C}$ [29, 30]) и особенностями химической связи в структуре кубических карбидов для получения достаточно плотных образцов требуется использовать повышенные температуры консолидации

($2000\text{—}2200^\circ\text{C}$), что приводит к негативному явлению роста зерен формирующейся керамики. Данное обстоятельство ведет к разработке методов более низкотемпературной реакционной консолидации [22, 31], а также к использованию высокодисперсных спекающих или модифицирующих компонентов, например, нанокристаллического карбида кремния.

Помимо положительного влияния на протекание процесса консолидации [32, 33], введение SiC может способствовать улучшению механических свойств керамических материалов на основе карбидов тантала-гафния [34–38], а также в некоторой мере повысить стойкость такого рода материалов к окислению. Например, в исследовании [34] для материалов Ta_4HfC_5 показано, что введение в их состав 10 об. $\% \text{ SiC}$ позволяет повысить относительную плотность с 98.8 до 99.6% при их изготовлении методом свободного спекания при температуре 2100°C . Модифицирование же 30 об. $\% \text{ карбида кремния}$ позволяет в 2.2 раза повысить теплопроводность и на 21% — вязкость разруше-

ния. Для образцов состава Ta_4HfC_5 —27 об. % SiC, полученных методом реакционного спекания, отмечено увеличение на 45.9% трещиностойкости и на 23.5% прочности на изгиб [35].

Применение искрового плазменного спекания для изготовления столь тугоплавкой керамики имеет неоспоримые преимущества благодаря высоким скоростям нагрева и свойственному для данного метода механизму спекания [8, 39–42]. Сочетание подходов реакционного искрового плазменного спекания и введения в состав керамики Ta_4HfC_5 30 об. % нанокристаллического карбида кремния позволило в нашей предыдущей работе улучшить процесс консолидации материала и его стойкость к окислению в потоке воздуха в интервале температур 25–1400°C, а также под воздействием лазерного излучения в воздушной атмосфере [33]. Однако основное применение материалов на основе сверхтугоплавких карбидов металлов системы TaC–HfC предполагается под воздействием высоких температур (>1800–2000°C) в бескислородных газовых средах, включая высокоскоростные газовые потоки. В связи с этим крайне важной является разработка экспериментальных подходов моделирования поведения полученных материалов в результате нагрева сверхзвуковыми потоками условно химически нейтральных газов, например, в потоке частично диссоциированного азота. Особенно перспективными такие исследования выглядят в плане разработки материалов для авиакосмической техники, поскольку состав атмосферы на различных космических телах существенно отличается от атмосферы Земли, например, атмосфера Титана, являющегося спутником Сатурна, на 98.4% состоит из азота [43, 44].

Целью настоящей работы является изучение химических процессов, протекающих на поверхности керамического материала Ta_4HfC_5 —30 об. % SiC под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: пентахлорид тантала $TaCl_5$ (99.99%, Ланхит, Россия), тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$ марки “ос. ч.” (ЭКОС-1, Россия), бакелитовый лак ЛБС-1 (Карболит, Россия), муравьиную кислоту CH_2O_2 (>99%, Спектр-Хим, Россия), 1-бутанол C_4H_9OH (>98%, Химмед, Россия), изоамиловый спирт $C_5H_{11}OH$ (>98%, ЭКОС-1, Россия).

Керамический материал Ta_4HfC_5 —30 об. % SiC получали с помощью реакционного искрового плазменного спекания композиционного порошка Ta_2O_5 —HfO₂—C—SiC, методики получения исходного порошка и керамических образцов подробно описаны в [33]. Контролируемый гидро-

лиз синтезированных прекурсоров $(Ta(OC_4H_9)_4$ и $[Hf(O_2C_3H_7)(OC_5H_{11})_3])$ осуществляли в присутствии в растворе диспергированного порошка SiC и полимерного источника углерода (фенол-формальдегидная смола — бакелитовый лак). После гелеобразования, сушки и карбонизации ксерогеля (600°C, 2 ч, динамический вакуум) полученный высокодисперсный порошок Ta_2O_5 —HfO₂—C—SiC загружали в графитовые пресс-формы и направляли на искровое плазменное спекание (ступенчатый нагрев, максимальная температура спекания 1800°C, время выдержки 5 мин, давление 20.7 МПа, динамический вакуум). Относительная плотность керамического материала Ta_4HfC_5 —30 об. % SiC составляла $73 \pm 1\%$.

Реакционное искровое плазменное спекание композиционного порошка проводили на установке SPS-515S фирмы Dr.Sinter-LABTM (Япония).

Рентгенограммы полученного керамического материала и его поверхности после воздействия сверхзвукового потока диссоциированного азота записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_α , разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с применением программы MATCH! — Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), база данных Crystallography Open Database (COD).

Раман-спектры регистрировали на спектрометре комбинационного рассеяния SOL Instruments Confotec NR500 (объектив 40×/0.75, лазер 532 нм). Во избежание окислительных процессов мощность на образцах не превышала 2 мВт.

Исследование поведения керамики при воздействии на нее высокоэнтальпийного сверхзвукового потока азота выполняли на 100-киловаттном высокочастотном индукционном плазмотроне ВГУ-4. Для этого применяли водоохлаждаемое коническое сопло с диаметром выходного сечения 50 мм; расстояние от выходного сечения сопла до образца составляло 30 мм, массовый расход азота — 3.6 г/с. Давление в камере находилось в интервале 8.5 – 8.8×10^2 Па. Образец, представляющий собой цилиндр диаметром 15 мм и толщиной 2.6 мм, закрепляли в водоохлаждаемой модели, геометрия которой подробно описана в работах [45–48]. Образцы устанавливали на трении в гнезде водоохлаждаемого калориметра, зазор заполняли гибкой теплоизоляцией на основе SiC и углеволокна с целью минимизации тепловых потерь.

Измерение усредненной температуры поверхности нагретого образца в его центральной области (диаметр области визирования ~5 мм) проводили с применением инфракрасного пирометра Mikron M770S в режиме пирометра спектрального отношения (температурный интервал 1000–

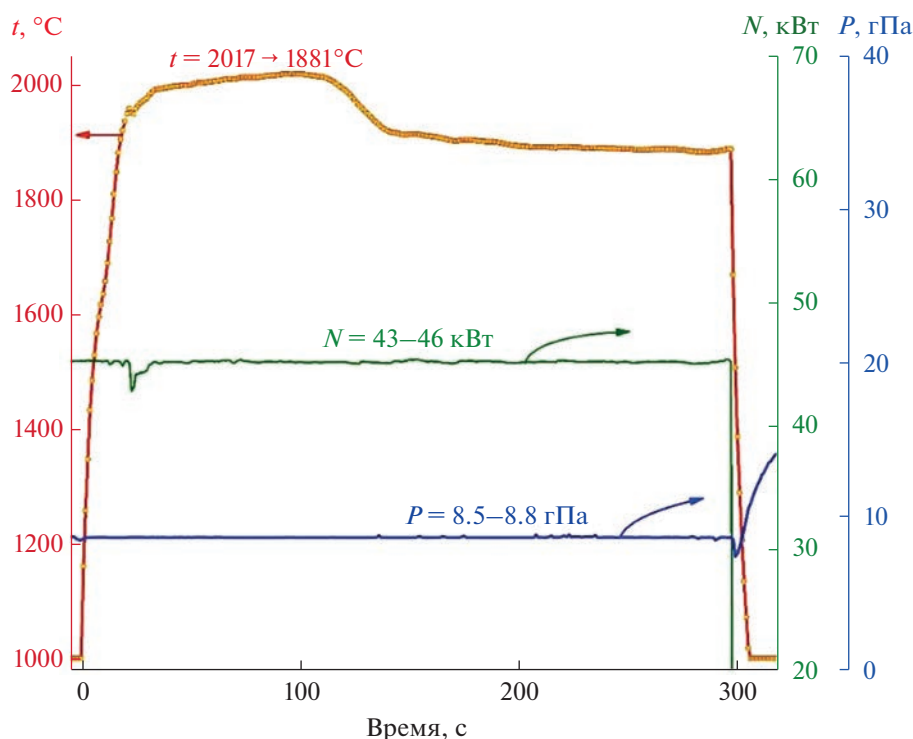


Рис. 1. Изменение средней температуры поверхности образца (t) в ходе термохимического воздействия при фиксированных мощности анодного питания (N) и давлении (P) в барокамере плазмотрона.

3000°C). Точность измерений пирометра в этом диапазоне температур составляла $\pm 15^\circ\text{C}$. Изучение распределения температур по поверхности образца в ходе воздействия на него высокоэнтальпийных струй азота проводили с использованием термовизора Тандем VS-415U. Запись термоизображений выполняли при установленном значении спектрального коэффициента излучения ϵ_λ (на длине волны 0.9 мкм), равном 1, поскольку в ходе воздействия предполагали изменение ϵ_λ . Коррекция к реальным значениям средних температур центральной области, определенная с использованием пирометра спектрального отношения, позволила оценить значения спектрального коэффициента излучения и его изменение в ходе воздействия. Методика определения теплового потока к лицевой поверхности образца подробно описана в [46].

Исследование особенностей микроструктуры поверхности полученных материалов до и после воздействия сверхзвукового потока диссоциированного азота осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40 Carl Zeiss с ускоряющим напряжением 1 и 20 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Закрепленный в водоохлаждаемой модели керамический образец вводили в высокоэнтальпийную струю при мощности анодного питания плазмотрона (N) 45 кВт и далее выдерживали при фиксированных условиях в течение 5 мин (300 с). На рис. 1 показано изменение средней температуры поверхности образца (по данным пирометра спектрального отношения) в ходе воздействия сверхзвуковой струи диссоциированного азота. Видно, что на начальном этапе нагрева (>35 – 38 с) отмечается установление температуры порядка 1990–2017°C (с небольшой тенденцией к росту), в то время как во временном интервале 100–143 с происходит достаточно резкое уменьшение температуры на 100 град до $\sim 1915^\circ\text{C}$ с последующим медленным снижением до 1881°C (на 300 с воздействия).

Изучение распределения температуры по поверхности керамического образца (рис. 2) с использованием термовизора показало, что на первых секундах воздействия отмечается большое различие данного параметра в центре и в периферических регионах. Так, на 14 с после введения образца в струю диссоциированного азота перепад температур достигает $\sim 350^\circ\text{C}$. Однако уже на 22–23 с происходит некоторое выравнивание температурного поля: разница температур между

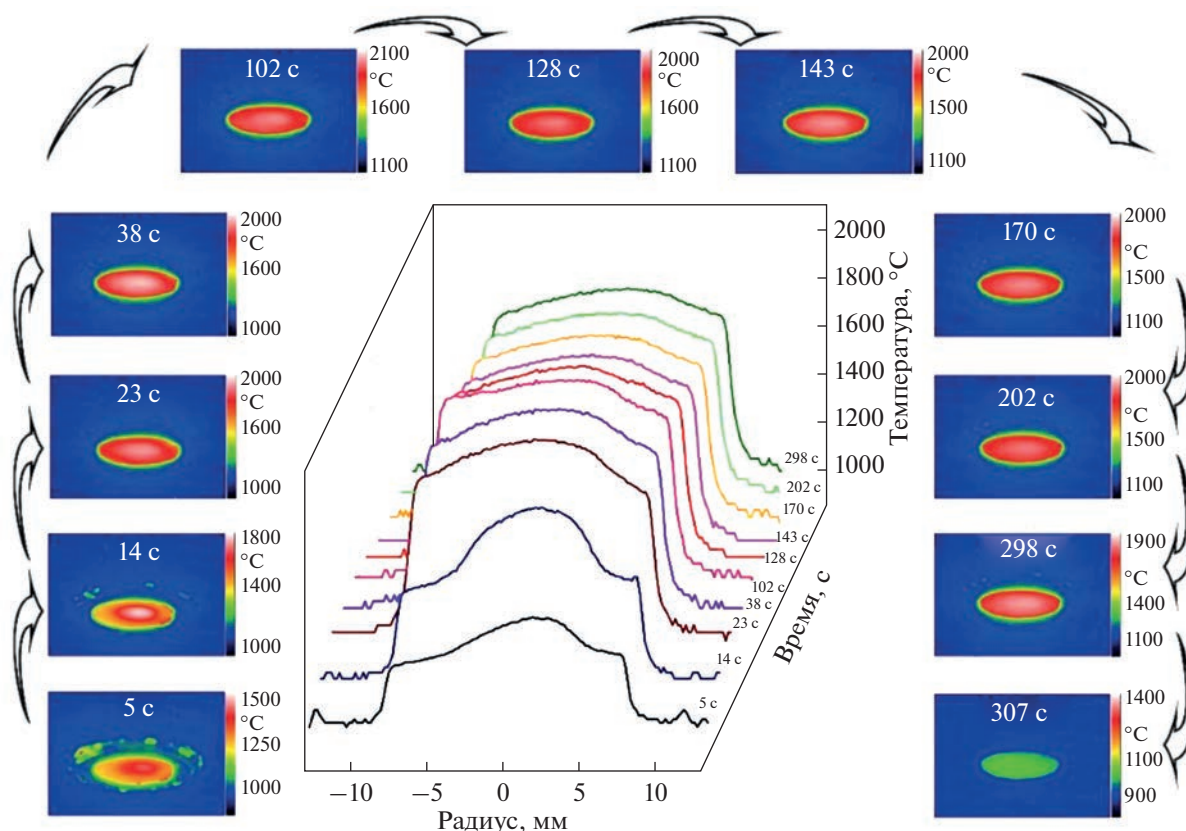


Рис. 2. Распределение температуры вдоль диаметра образца и соответствующие тепловые изображения в различные моменты воздействия.

центром и краями образца не превышает 220°C , а на 300 с данный параметр снижается до 145°C .

Сопоставление данных по средним температурам в центральной части образца, полученных с применением ИК-пирометра спектрального отношения и термовизора, позволило оценить изменение спектрального коэффициента излучения в ходе воздействия. Установлено, что в начале воздействия (ориентировочно до 100–120 с) значение данного параметра находится в интервале 0.75–0.83, а далее наблюдается рост ϵ_{λ} выше 0.9. Вероятно, это связано с протекающими на поверхности химическими процессами и абляцией.

Тепловой поток к поверхности образца, измеренный с помощью калориметра [47], в момент выключения установки (300 с) составляет 172 Вт/см^2 , а интегральный коэффициент излучения, полученный из сопоставления данных пирометра полного излучения “Кельвин” и пирометра спектрального отношения Mikron M770S, равен $\epsilon_t = 0.72$. Тепловой поток к поверхности образца в момент достижения максимальной температуры 2017°C (106 с) составляет 168 Вт/см^2 , при этом интегральный коэффициент излучения равен $\epsilon_t = 0.52$. Таким образом, тепловой поток к поверх-

ности образца при постоянной мощности ВЧ-генератора плазмотрона также практически постоянен для характерных точек эксперимента. Аналогично спектральному коэффициенту излучения отмечается тенденция к росту интегрального коэффициента излучения поверхности в ходе воздействия высокоэнтальпийного потока азота.

После завершения процесса нагрева при нате-
кании в барокамеру воздуха происходит охлаждение образца: снижение средней температуры поверхности с 1881 до значения $<1000^{\circ}\text{C}$ происходит в течение 9–10 с. Потеря массы образца в результате воздействия на него сверхзвукового потока диссоциированного азота составляет $\sim 1\%$, соответствующая скорость уноса — $3.7 \times 10^{-3} \text{ г см}^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Рентгенофазовый анализ поверхности образца после термохимического воздействия на нее показал (рис. 3), что в результате эксперимента происходит значительное изменение химического и фазового состава. В частности, отсутствуют рефлексы исходных фаз сложного карбида тантала-гафния состава Ta_4HfC_5 [20, 49, 50] и карбида кремния [51]. Основной фазой на поверхности керамики Ta_4HfC_5 –30 об. % SiC является нитрид тантала-гафния (на основе высокотемпературной гексагональной фазы TaN [52]). Полнопрофиль-

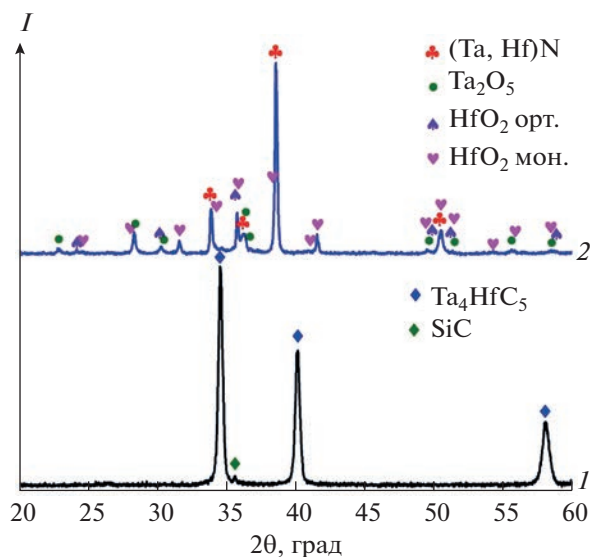


Рис. 3. Рентгенограммы поверхности исходного образца состава Ta_4HfC_5 –30 об. % SiC (1) и после воздействия на него потока диссоциированного азота (2).

ным методом Ритвельда с применением программного обеспечения TOPAS рассчитаны значения параметров кристаллической решетки TaN на базе пр. гр. симметрии $R\bar{3}m$ гексагональной сингонии. Значения составили: $a = 3.0523$ и $c = 4.9523$ Å, что несколько отличается от справочных величин ($a = 3.0500$ и $c = 4.9400$ Å). Следует отметить, что расчетное значение параметра a отличается незначительно, в то время как параметр c гораздо больше приведенного в литературе. Данный факт может быть связан с частичной заменой атомов тантала в кристаллической решетке TaN атомами гафния и формированием дефектной структуры по оси c , что подтверждается смещением самого интенсивного рефлекса к рефлексу (200) кубической фазы HfN ($\sim 39^\circ$). Рефлексов кубических фаз HfN [53], Hf_3N_4 [54] и сложного нитрида TaHfN_2 [55] на рентгенограмме не найдено. Помимо гексагонального (Ta, Hf)N после воздействия на образец потока диссоциированного азота при температуре ~ 1880 – 2020°C на поверхности присутствуют примеси оксидов тантала(V) [56] и гафния, причем для HfO_2 характерно одновременное присутствие двух кристаллических модификаций — моноклинной [57] и орторомбической [58]. Наличие на поверхности керамического материала Ta_2O_5 и HfO_2 , вероятно, связано со взаимодействием не остывшего до конца материала с натекающим в барокамеру плазматрона воздухом после завершения эксперимента.

Поскольку внешний вид поверхности образца после воздействия существенно меняется (бронзовый цвет изменился на бархатно-черный), для проверки гипотезы существования на поверхно-

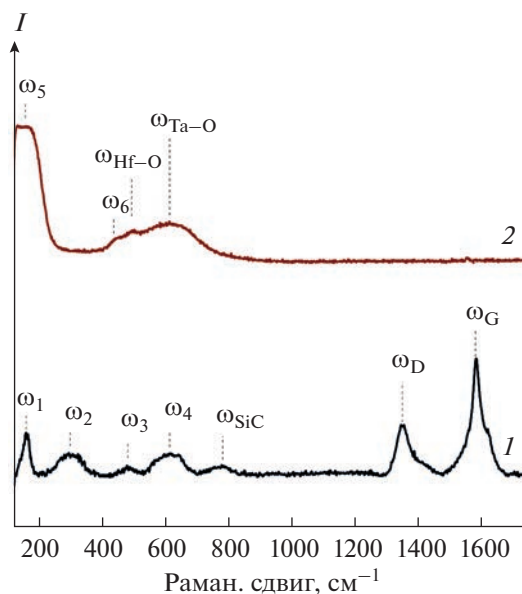


Рис. 4. Раман-спектры поверхности исходного образца Ta_4HfC_5 –30 об. % SiC (1) и после воздействия на него сверхзвукового потока диссоциированного азота (2).

сти аморфного углерода, образовавшегося при деструкции карбидов металлов, состав поверхностного слоя был изучен также с помощью Раман-спектроскопии (рис. 4). Исходный образец керамического материала Ta_4HfC_5 –30 об. % SiC имеет характерные Раман-моды карбидов тантала и гафния ω_1 – ω_4 , максимумы которых находятся при $\sim 162, 305, 484$ и 615 cm^{-1} соответственно, что хорошо согласуется с представленными в [59] данными по характерным наборам мод первого порядка для карбидов тантала и гафния. Дополнительно в Раман-спектрах присутствует мода ω_{SiC} (TO) при 783 cm^{-1} , относящаяся к SiC, а также моды ω_D и ω_G при 1348 и 1583 cm^{-1} , отвечающие различным формам углерода [60]. Полученные D- и G-моды могут относиться как к остаточному аморфному углероду, так и к углероду в составе карбидов кремния, гафния и тантала.

После воздействия на образец струи диссоциированного азота Раман-спектр поверхности претерпевает значительные изменения. Характерные для исходного спектра моды ω_1 – $\omega_4, \omega_{\text{SiC}}, \omega_D$ и ω_G , соответствующие карбидам тантала-гафния, кремния и углероду, отсутствуют. Мода ω_1 для керамики Ta_4HfC_5 –30 об. % SiC становится уширенной и трансформируется в моду ω_5 с размытым максимумом при 136 – 177 cm^{-1} . Подобные изменения, вероятно, связаны с образованием нитрида тантала-гафния на поверхности образца, для которого характерны моды с максимумами, попадающими в этот диапазон, а также мода ω_6 при ~ 440 cm^{-1} [54, 61, 62]. Дополнительно

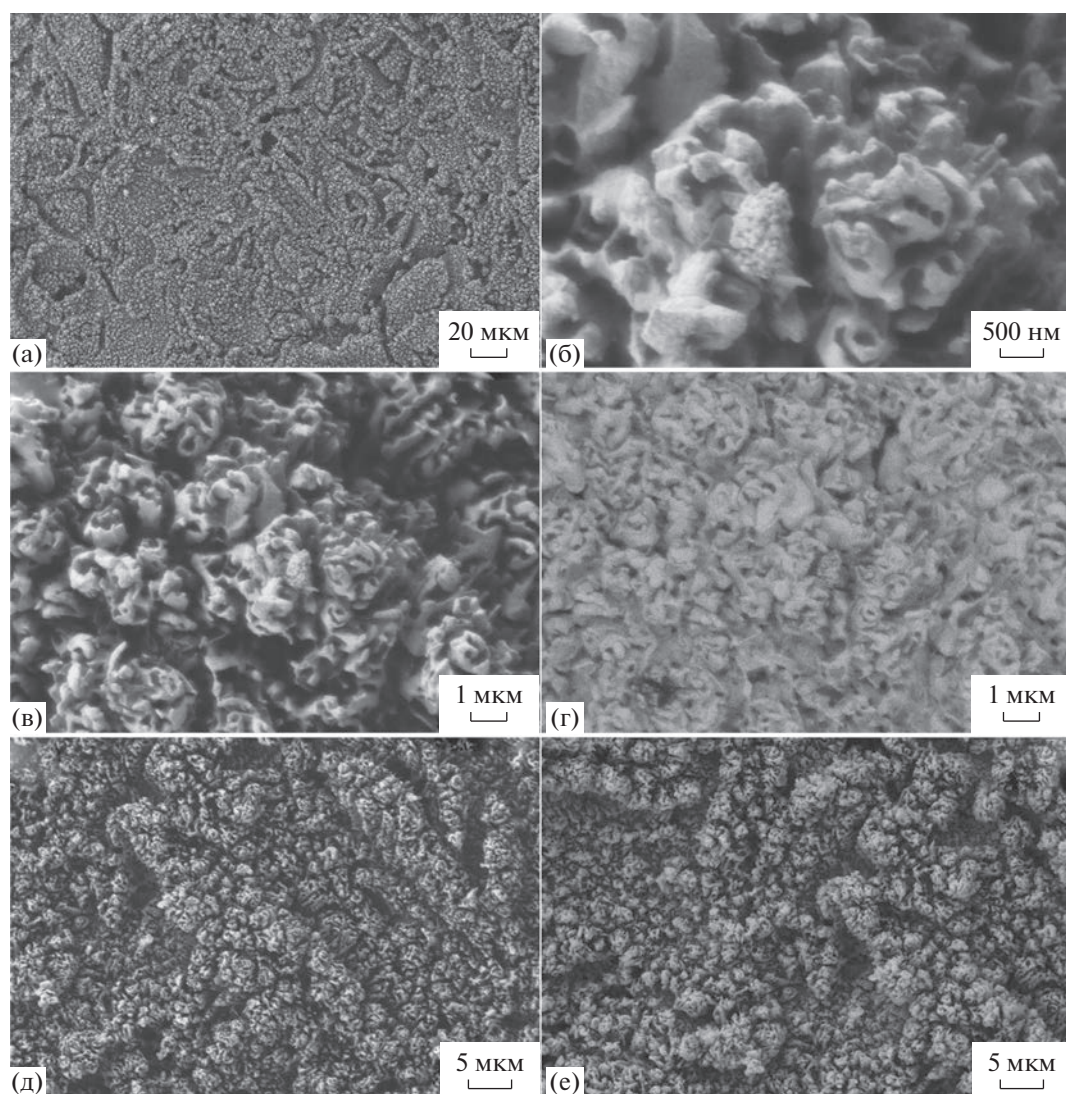


Рис. 5. Микроструктура поверхности керамического образца Ta_4HfC_5 –30 об. % SiC после воздействия на него потока диссоциированного азота по данным РЭМ: а–в, д, е – по данным детектора вторичных электронов, г – в режиме контраста по среднему атомному номеру; а–д – ускоряющее напряжение 1 кВ, е – 20 кВ.

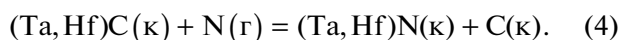
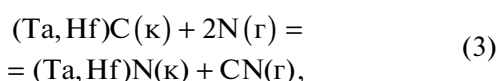
в спектре присутствуют моды $\omega_{\text{Hf-O}}$ и $\omega_{\text{Ta-O}}$ с максимумами при ~ 501 и 614 см^{-1} , относящиеся к моноклинному HfO_2 [63] и $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ [64]. Наличие большого уширенного гало в диапазоне $400\text{--}750 \text{ см}^{-1}$ может быть также связано с образованием нитрида тантала-гафния, для которого характерна уширенная оптическая полоса (О) в указанном диапазоне [61, 62]. Полное отсутствие в спектрах D- и G-мод углерода может свидетельствовать об отсутствии на поверхности аморфного углерода (как продукта взаимодействия карбидов металлов с атомарным азотом).

Исследование микроструктуры поверхности образца Ta_4HfC_5 –30 об. % SiC после воздействия на него сверхзвукового потока диссоциированного азота выполнено с применением растровой

электронной микроскопии (рис. 5). Видно, что поверхность претерпела существенные изменения: она полностью покрыта очень пористыми агрегатами, по структуре схожими с кораллами. Размер агрегата можно оценить в интервале $2\text{--}5 \text{ мкм}$, что касается пор, то их размер различается от $200\text{--}400$ до $50\text{--}80 \text{ нм}$. Такое увеличение удельной площади поверхности по сравнению с исходным образцом, который при общей пористости $27 \pm 1\%$ состоит из плотных спеченных непористых зерен размером $<1 \text{ мкм}$, может приводить к значимому изменению оптических свойств, включая и коэффициент излучения.

Резюмируя полученные данные, необходимо констатировать, что под воздействием высокоскоростного потока диссоциированного азота, хоть и с низкой скоростью, происходит деграда-

ция ультравысокотемпературного керамического материала, связанная не только с абляцией под воздействием плазмы, но и с протекающими химическими процессами. Наиболее вероятные реакции карбида кремния с атомарным азотом (уравнения (1), (2)) отвечают образованию газообразного кремнийсодержащего продукта SiN (присутствие на поверхности твердого Si₃N₄ не установлено ни с применением РФА, ни с помощью Раман-спектроскопии) и газообразного CN (уравнение (1)). При этом протекание реакции (2) с образованием в конденсированной фазе углерода экспериментально не доказано.



Взаимодействие сверхтугоплавкого карбида тантала-гафния с атомарным азотом, судя по данным РФА, также связано с формированием нитридной фазы в конденсированном состоянии (уравнения (3), (4)). При этом более вероятно протекание реакции с образованием газообразного циана (уравнение (3)), т. к. на поверхности использованными методами анализа не удалось установить присутствие углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено поведение керамического материала на основе сверхтугоплавкого карбида тантала-гафния Ta₄HfC₅, модифицированного 30 об. % высокодисперсного карбида кремния, под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного азота с помощью высокочастотного индукционного плазмотрона ВГУ-4. Показано, что на второй–третьей минуте воздействия происходит относительно быстрое (в течение 45 с) уменьшение средней температуры поверхности с 2017 до ~1915°C с последующим медленным снижением до 1881°C, что может быть связано с изменением химического состава поверхности.

Изучение фазового состава методами РФА и Раман-спектроскопии позволяет констатировать удаление карбида кремния из поверхностного слоя керамики Ta₄HfC₅–30 об. % SiC и превращение кубического сложного карбида тантала-гафния в гексагональную фазу нитрида (Ta, Hf)N благодаря воздействию химически активного атомарного азота при температуре ~1880–2020°C. Формирование в результате такого воздействия на поверхности образца высокопористого слоя продуктов реакции с кораллоподобной микроструктурой может также способствовать повыше-

нию спектральной и интегральной излучательной способности, что наблюдалось на третьей минуте эксперимента.

Выполненное исследование показало перспективность полученного керамического материала Ta₄HfC₅–30 об. % SiC для применения при температурах >1800°C в бескислородных газовых средах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00502). Эксперимент на ВЧ-плазмотроне ВГУ-4 частично поддержан государственным заданием Института проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (грант № АААА-А20-120011690135-5, модифицирование измерительных систем плазмотрона). Изучение микроструктуры и фазового состава образцов выполнено с применением 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

1. *He R., Fang L., Han T. et al. // J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. V. 42. № 13. P. 5220.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.039>
2. *Calzolari A., Oses C., Toher C. et al. // Nat. Commun.* 2022. V. 13. № 1. P. 5993.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-33497-1>
3. *Esmaili M.M., Mahmoodi M., Mokhtarzade A. et al. // J. Mater. Eng. Perform.* 2022. V. 31. № 9. P. 7719.
<https://doi.org/10.1007/s11665-022-06766-9>
4. *Kelly J.P., Vakharia V.S., Novitskaya E. et al. // Adv. Eng. Mater.* 2022. V. 24. № 8. P. 2200026.
<https://doi.org/10.1002/adem.202200026>
5. *Geng X., Xu W., Huang X. et al. // J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. № 7. P. 4942.
<https://doi.org/10.1111/jace.18416>
6. *Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Valyano G.V. et al. // Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 14. P. 19655.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.102>
7. *Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Semenchuk I.E. et al. // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth.* 2022. V. 31. № 2. P. 57.
<https://doi.org/10.3103/S1061386222020091>
8. *Jin X., Hou C., Zhao Y. et al. // Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 23. P. 35445.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.147>
9. *Wang P., Xu Z., Qin B. et al. // Vacuum.* 2022. V. 205. P. 111464.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111464>

10. *Cheng Z., Lu W., Chen L. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 13. P. 5280.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.068>
11. *Zhao S.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 13. P. 5290.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.046>
12. *Li Z., Chen L., Chang F. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 20. P. 30826.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.036>
13. *Xia M., Lu N., Chen Y. et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2022. V. 107. P. 105859.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105859>
14. *Mao H.-R., Dong E.-T., Jin S.-B. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 10. P. 4053.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.03.054>
15. *Schwind E.C., Reece M.J., Castle E. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. № 6. P. 4426.
<https://doi.org/10.1111/jace.18400>
16. *Guo W., Hu J., Ye Y. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 9. P. 12790.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.149>
17. *Wolfe D.E., Albert P.E., Ryan C.J. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 2. P. 327.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.014>
18. *Zou X., Ni D., Chen B. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 12. P. 6601.
<https://doi.org/10.1111/jace.18007>
19. *Zhang Y., Li S., Li N. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 884. P. 161040.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161040>
20. *Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 11. P. 1681.
<https://doi.org/10.1134/S0036023611110258>
21. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Petrichko M.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 1317.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110196>
22. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lysenkov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 446.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620030146>
23. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 2. P. 1088.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.001>
24. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1887.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120172>
25. *Agte C., Alterthum H.* // Z. Techn. Phys. 1930. V. 6. P. 182.
26. *Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I. et al.* // Powder Met. Ceram. 1967. V. 6. № 1. P. 65.
<https://doi.org/10.1007/BF00773385>
27. *Cedillos-Barraza O., Manara D., Boboridis K. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 37962.
<https://doi.org/10.1038/srep37962>
28. *Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 4. P. 907.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.030>
29. *Pierson H.O.* // Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications, Park Ridge: Noyes Publications, 1996.
30. *Самсонов Г.В.* // Тугоплавкие соединения. Справочник по свойствам и применению. М.: Металлургия, 1963.
31. *Shapkin N.P., Papynov E.K., Shichalin O.O. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 629.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050168>
32. *Sun J., Zhao J., Chen Y. et al.* // Composites, Part B: Eng. 2022. V. 231. P. 109586.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109586>
33. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al.* // Ceramics Int. 2023. V. 49. № 6. P. 9691–9701.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.140>
34. *Zhang B., Yin J., Chen J. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 4. P. 1227.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.025>
35. *Zhang B., Yin J., Huang Y. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 16. P. 5610.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.021>
36. *Zhang H., Akhtar F.* // Ceramics. 2020. V. 3. № 3. P. 359.
<https://doi.org/10.3390/ceramics3030032>
37. *Vinci A., Zoli L., Sciti D. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 4. P. 780.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.017>
38. *Zhang C., Zhang Y., Cao K. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 5. P. 6463.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.229>
39. *Rana D., Balani K.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2023. V. 110. P. 106024.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.106024>
40. *Xu J., Zhao F., He S. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. № 6. P. 3838.
<https://doi.org/10.1111/jace.18380>
41. *Sharma S.K., Chaudhary K., Gupta Y. et al.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2022. V. 19. № 3. P. 1691.
<https://doi.org/10.1111/ijac.13993>
42. *Liu C., Wang A., Tian T. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 15. P. 7469.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.047>
43. *Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Sakharov V.I.* // Fluid Dyn. 2017. V. 52. № 6. P. 786.
<https://doi.org/10.1134/S0015462817060076>
44. *Carandente V., Savino R., Esposito A. et al.* // Exp. Therm. Fluid Sci. 2013. V. 48. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2013.02.012>
45. *Kolesnikov A.F., Lukomskii I.V., Sakharov V.I. et al.* // Fluid Dyn. 2021. V. 56. № 6. P. 897.
<https://doi.org/10.1134/S0015462821060070>
46. *Kolesnikov A.F., Kuznetsov N.T., Murav'eva T.I. et al.* // Fluid Dyn. 2022. V. 57. № 4. P. 513.
<https://doi.org/10.1134/S0015462822040061>
47. *Lukomskii I.V., Chaplygin A.V., Kolesnikov A.F.* // A device for measuring the heat flux to the surface of a material heated in a jet of high-enthalpy gas to a high temperature, Patent RU 205572, 2021.
48. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // Materials (Basel). 2022. V. 15. № 23. P. 8507.
<https://doi.org/10.3390/ma15238507>
49. *Feng L., Kim J.-M., Lee S.-H. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 4. P. 1129.
<https://doi.org/10.1111/jace.14144>

50. Jiang J., Wang S., Li W. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 10. P. 3198.
<https://doi.org/10.1111/jace.14436>
51. Burdick C.L., Owen E.A. // J. Am. Chem. Soc. 1918. V. 40. № 12. P. 1749.
<https://doi.org/10.1021/ja02245a001>
52. Wyckoff R.W.G. // Cryst. Struct. 1963. V. 1. P. 85.
53. Rudy E. // Metall. Mater. Trans. B. 1970. V. 1. № 5. P. 1249.
<https://doi.org/10.1007/BF02900238>
54. Zerr A., Miehe G., Riedel R. // Nat. Mater. 2003. V. 2. № 3. P. 185.
<https://doi.org/10.1038/nmat836>
55. Gatterer J., Dufek G., Ettmayer P. et al. // Monatsh. Chem. – Chem. Mon. 1975. V. 106. № 5. P. 1137.
<https://doi.org/10.1007/BF00906226>
56. Aleshina L.A., Loginova S.V. // Crystallogr. Reports. 2002. V. 47. № 3. P. 415.
<https://doi.org/10.1134/1.1481927>
57. Whittle K.R., Lumpkin G.R., Ashbrook S.E. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 2. P. 512.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.011>
58. Ohtaka O., Yamanaka T., Kume S. // J. Ceram. Soc. Japan. 1991. V. 99. № 1153. P. 826.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.99.826>
59. Wipf H., Klein M.V., Williams W.S. // Phys. Status Solid. 1981. V. 108. № 2. P. 489.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221080225>
60. Tallo I., Thomborg T., Kurig H. et al. // Carbon. 2014. V. 67. P. 607.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.10.034>
61. Stoehr M., Shin C.-S., Petrov I. et al. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. № 12. P. 123509.
<https://doi.org/10.1063/1.2748354>
62. Valletti K. // J. Vac. Sci. Technol., A: Vacuum. Surfaces. Film. 2009. V. 27. № 4. P. 626.
<https://doi.org/10.1116/1.3136858>
63. Wu R., Zhou B., Li Q. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2012. V. 45. № 12. P. 125304.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/12/125304>
64. Devan R.S., Ho W.-D., Wu S.Y. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. № 3. P. 498.
<https://doi.org/10.1107/S002188981000796X>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.47

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА И ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2023 г. Ю. В. Иони^{а, *}, И. В. Сапков^{а, b}, С. И. Ченцов^с, Е. И. Ефремова^{а, d, e}, С. П. Губин^а

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

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

^сФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

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

^eМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия

*e-mail: Acidladj@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 01.12.2022 г.

Предложен новый способ получения композита на основе оксида графена и монтмориллонита. Дана сравнительная характеристика скорости адсорбции для монтмориллонита, оксида графена и композита на их основе. Показано, что композит обладает лучшими адсорбционными свойствами по отношению к метиленовому голубому. Образцы исследованы при помощи ИК- и КР-спектроскопии, СЭМ, РФА, ТГА–ДТА. Полученный композиционный материал может найти широкое применение в качестве сорбентов для органических красителей в водной среде и органических растворителях.

Ключевые слова: адсорбционная емкость, композиционный материал

DOI: 10.31857/S0044457X2260195X, **EDN:** FMUOZM

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с возросшей нагрузкой на экологию, в частности сильными загрязнениями рек и озер, находящихся вблизи крупных промышленных предприятий и городов, проблема очистки бытовых и промышленных стоков является актуальной [1–5]. Рост наукоемких производств приводит к усложнению состава сточных вод, которые могут содержать эмульсии и суспензии частиц и взвесей в субмикронном и наноразмерном диапазоне, органические растворители, масла, что усложняет их очистку в городских очистных сооружениях, работа которых заключается в основном в механических и биологических методах очистки [6–9].

К химическим способам очистки сточных вод относятся методы осаждения и соосаждения, основанные на принципах химической адсорбции [10–12]. В литературе представлен большой объем работ, направленных на разработку адсорбентов нового поколения [13–16] и исследование процессов, сопровождающих адсорбцию [15, 16]. Так, в работе [17] описан механизм получения на-

норазмерного игольчатого порошка бемита (AlOOH) путем его рекристаллизации в докритической водной среде. Синтезированный игольчатый бемит обладает развитой удельной площадью поверхности (136 м²/г), что позволяет рекомендовать его в качестве адсорбента для извлечения металлов из сточных вод промышленных предприятий [5, 18], вирусов и бактерий из жидких сред [19, 20]. Следует отметить, что предложенный авторами [17] способ является хоть и интересным с научной точки зрения, но довольно сложным для реализации в промышленности, так как требует последовательной термической и гидротермальной обработки.

Интерес представляют адсорбенты на основе различных глин и глинистых материалов [21–23] за счет их дешевизны, высокой реакционной удельной площади поверхности, гидрофобности, потенциала к обменным процессам, высокого содержания катионов и др. Подобным материалом является монтмориллонит, имеющий структуру сэндвича и состоящий из двух слоев кремнекислородных тетраэдров и одного слоя алюмокисло-

Таблица 1. Способ получения и состав образцов

Образец	Способ получения	Состав
1	Окисление коммерческого графита по методу Хаммерса с последующим удалением воды	Оксид графена (GO)
2	Коммерческий	Монтмориллонит (Mt)
3	Смешение суспензий на основе оксида графена (GO) и монтмориллонита (Mt) в соотношении 1 : 1 с последующим удалением воды	Композит на основе GO и Mt
4	Смешение суспензий на основе оксида графена (GO) и монтмориллонита (Mt) в соотношении 10 : 1 с последующим удалением воды	Композит на основе GO и Mt

родных октаэдров с катионами, внедренными в структуру между слоями. В ряде работ [24–26] рассмотрена возможность самостоятельного применения монтмориллонита в качестве адсорбента.

Для решения проблем адсорбции из жидких сред интересна возможность применения композитов на основе монтмориллонита и оксида графена. Высокая адсорбционная емкость оксида графена достигается за счет большой удельной площади поверхности и наличия кислородсодержащих функциональных групп, благодаря которым можно повысить селективную адсорбционную способность [27, 28]. Однако для пленок на основе оксида графена характерны следующие процессы: изменение структуры поверхности с течением времени и слипание монослоев с образованием крупных блоков, что приводит к ухудшению адсорбционной емкости материала.

Цель настоящей работы — разработка нового способа получения композита на основе оксида графена и монтмориллонита и сравнительная характеристика адсорбционной емкости для органических красителей на примере метиленового голубого как для отдельных компонентов (оксид графена, монтмориллонит), так и для композита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образцов

Получение дисперсии оксида графена (GO) — образец 1. Получение дисперсии GO проводили путем окисления коммерческого графита производства Sigma Aldrich (фракция 200 мкм) по модифицированному методу Хаммерса с дальнейшей обработкой ультразвуком (22 кГц, 1 Вт/см³) в воде в течение 30 мин [29, 30]. В результате получена водная дисперсия GO с концентрацией 5 мг/мл. Дальнейшее удаление воды из водной дисперсии GO приводит к формированию образца **1**. В качестве образца **2** использовали очищенный Na-монтмориллонит производства Kunimine Industries Co. Ltd., содержащий почти 100% монтмориллонит.

Получение композитов на основе оксида графена (GO) и монтмориллонита (Mt) — образцы 3, 4.

Для получения композитов на основе оксида графена и монтмориллонита были приготовлены однородные водные суспензии каждого компонента в отдельности. Для приготовления суспензии GO использовали дисперсию GO объемом 8 мл с концентрацией 5 мг/мл, предварительно обработанную ультразвуком в течение 30 мин. Для приготовления суспензии на основе Mt к 40 мл дистиллированной воды добавляли 40 мг Mt в случае образца **3** и 4 мг Mt в случае образца **4**. Суспензии на основе Mt обрабатывали с помощью ультразвука в течение 30 мин. Последующее смешение компонентов также проводили при помощи УЗ-обработки в течение 10 мин. Полученную гомогенную суспензию помещали на 42 сут в темное помещение без доступа ультрафиолетовых лучей с постоянной температурой 25°C для медленного испарения воды.

В табл. 1 представлен способ получения и фазовый состав образцов, использованных в работе.

Исследование образцов

Идентификация фазового состава полученных образцов была выполнена на установке Bruker D8 Advance, работающей в режиме отражения на CuK_α-излучении (40 кВ, 40 мА, λ = 1.54056 Å) с шагом сканирования 4 град/мин.

Исследование морфологии поверхности проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Supra 40 (Германия). Образцы размещали на держателе, который помещали внутрь камеры с вакуумом ~6–10 мбар. Ускоряющее напряжение при получении изображений во вторичных рассеянных электронах составляло 1–10 кВ, апертура 30 мкм.

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили на приборе JEOL Jem-1011 при ускоряющем напряжении 80 кВ. Образцы наносили на медные сетки, покрытые углеродной пленкой, путем распыления ультразвуком, а затем помещали внутрь камеры с вакуумом ~6–10 мбар.

Для измерения спектров КР использовали портативный раман-спектрометр Инспектр R532 (Россия) в составе микроскопа Olympus CX-41

(Япония). Лазерный пучок (длина волны 532 нм) фокусировался с помощью объектива на образец, помещенный на регулируемом столике. Спектрограф обеспечивал запись спектров КР в диапазоне 150–4000 см^{-1} при спектральном разрешении 4 см^{-1} . Снимки были получены с помощью цифровой камеры TourCam 5.1 MP (Китай), встроенной в установку. ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR в диапазоне 400–4000 см^{-1} , шаг сканирования 4 см^{-1} . Анализ полученных КР- и ИК-спектров проводили на основании литературных и справочных данных. Видимый УФ-спектр регистрировали на спектрофотометре Hitachi U-5100 (Japan) в стандартной кварцевой кювете диаметром 1 см.

Синхронный термический анализ порошков проводили на совмещенном ТГА/ДТА/ДСК-термоанализаторе Netzsch STA 449 TGA/DSC с масс-спектрометрическим детектором в платинородиевых открытых тиглях со скоростью нагрева 10 град/мин в температурном интервале 20–1000°C в токе кондиционированного воздуха (60 мл/мин). В качестве эталона использовали Al_2O_3 .

Исследование адсорбции метиленового голубого

В мерный стакан помещали 10 мг исследуемого адсорбента (оксид графена, монтмориллонит, композит на их основе (образцы 1–3)), затем добавляли 100 мл 10 ppm водного раствора метиленового голубого. Систему непрерывно перемешивали при скорости 1000 об./мин. В определенный временной интервал отбирали аликвоты по 3 мл. Отобранные пробы центрифугировали (15000 об./мин, 5 мин) для отделения частичек сорбента и далее регистрировали УФ-vis-спектры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, монтмориллонит представляет собой силикатсодержащую структуру слоистого типа, состоящую из центрального октаэдрического слоя оксида алюминия, расположенного между двумя тетраэдрическими слоями оксида кремния. Параметры кристаллической ячейки монтмориллонита: $a_0 = 0.523$, $b_0 = 0.906$, $c_0 = 0.96$ – 2.05 нм, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \sim 100^\circ$, $Z = 2$ [24, 25, 31]. Между слоями монтмориллонита внутри структуры происходят изоморфные замещения, которые индуцируют отрицательный заряд, что естественным образом уравнивается присутствием неорганических катионов (Na^+ , Ca^{2+} и др.) или воды в межслоевом пространстве и приводит к гидрофильному характеру вещества [31].

Оксид графена является нестехиометрическим углеродным материалом со слоистой структурой, обладающим гидрофильными свойствами [32,

33], что позволяет смешивать суспензии Mt и GO до однородного состояния, которое достигается проникновением частиц Mt в слои GO. Ультразвуковая обработка полученной однородной гомогенной суспензии Mt и GO за счет кавитации приводит к координационному взаимодействию между кислородсодержащими функциональными группами GO и Mt. Удаление воды из структуры и с поверхности Mt и GO является сложным физико-химическим процессом. Особенно стоит отметить образование поверхностно-связанной и внутренней кластерной воды в структуре дисперсных материалов, удаление которой сопровождается уменьшением энтальпии испарения воды [34–36].

Правильная последовательность описанных манипуляций позволяет синтезировать композит на основе Mt и GO толщиной не более 30 мкм.

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов 1–4. На дифрактограмме образца 1 присутствует рефлекс, соответствующий GO, в области $2\theta = 11.58^\circ$ с рассчитанным по формуле Брэгга ($\lambda = 2\sin\theta$) межслоевым расстоянием 7.64 Å. Согласно [37], рефлекс для образца 2 в области $2\theta = 7.47^\circ$ соответствует $d(001)$ и указывает на расстояние ~ 11.83 Å между слоями Mt, которые могут быть заполнены, в том числе молекулами воды. Рефлексы в более широких областях $2\theta = 28.50^\circ$ являются отражением рефлекса 001 и совпадают для образцов 2–4. Для образцов 3 и 4 характерно уширение рефлексов при $2\theta = 7.76^\circ$ и 7.35° , что указывает на активное включение молекул воды в структуру синтезированного композита. Для образца 3 характерно отсутствие рефлексов, соответствующих фазе GO, что указывает на разупорядочение структуры GO при совместном соосаждении Mt и GO и вероятное проникновение монослоев GO между слоями Mt, что приводит к уширению рефлексов Mt на дифрактограммах. В случае образца 4 на дифрактограмме фиксируется рефлекс GO в области $2\theta = 14^\circ$ при формировании композита на основе оксида графена и монтмориллонита в соотношении 10 : 1, что свидетельствует о формировании плотной слоистой структуры GO на поверхности частиц Mt с уменьшенным межслоевым расстоянием для GO, составляющим 7 Å. На основании рентгенофазового анализа (РФА) образец 3 выбран как наиболее перспективный для проведения исследований адсорбционной емкости по органическим красителям.

Данные ИК-спектроскопии (рис. 2а) подтверждают результаты РФА. ИК-спектр оксида графена (образец 1) содержит полосы: в области 1036 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям C–O, при 1219 см^{-1} – валентным колебаниям связей C–O–C, при 1362 см^{-1} – колебаниям C–OH, при 1610 см^{-1} – валентным колебаниям C=C, при

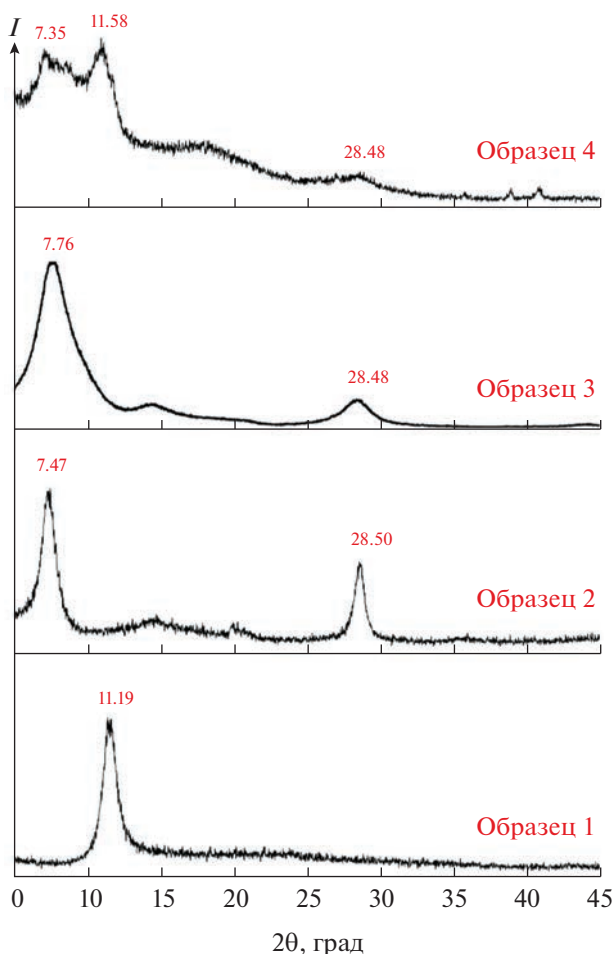


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов оксида графена, коммерческого монтмориллонита и композитов на их основе (образцы 1–4).

1722 см^{-1} — валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$, присутствующим на краях листов GO в виде карбоксильных групп, а также в лактонных группировках на базальной плоскости GO, широкую полосу в диапазоне $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, соответствующую валентным колебаниям $\text{O}-\text{H}$, в том числе от колебаний адсорбированных молекул воды [32, 38, 39]. В спектре образца 2 (Mt) присутствуют рефлексы при 520 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$; при 600 , 976 и 1119 см^{-1} — валентным колебаниям связей $\text{Si}-\text{O}$, при 905 см^{-1} — валентным колебаниям $\text{Al}-\text{OH}$, при 1637 и 3618 см^{-1} — валентным колебаниям OH -групп, в том числе с учетом колебаний адсорбированных молекул воды [24, 34–36]. В ИК-спектре образца 3 присутствуют полосы, характерные как для структуры GO, так и Mt. Спектры образцов 3 и 4 практически полностью совпадают, для удобства рассмотрения приведен ИК-спектр образца 3.

Спектроскопия КР дополняет данные РФА и ИК-спектроскопии при исследовании углеродсодержащих материалов. Спектр КР образца 1 (рис. 2б) характеризуется наличием ярко выраженных полос D (1358 см^{-1}) и G (1589 см^{-1}). Как известно, D-полоса отображает степень разупорядоченности кристаллической структуры и понижение симметрии при искажении кристаллической решетки [39]. G-полоса обусловлена плоскостными тангенциальными валентными колебаниями атомов углерода в плоскости и наблюдается в спектре КР для всех углеродных материалов с sp^2 -связями. Неориентированный КР-спектр чистого монтмориллонита (образец 2) на лазерном излучении 532 нм подавляется флуоресценцией. Полосы G и D в спектре образца 3 совпадают с таковыми в спектре исходного образца 1, что свидетельствует о неизменности оксида графена в синтезированных композитах. КР-спектры образцов 3 и 4, содержащие различное количество монтмориллонита, совпадают.

Для исследования термической стабильности до 1000°C для GO (образец 1) и композита на основе GO и Mt (образец 3) проведены исследования методом совмещенного ТГА/ДТА/ДСК-анализа с масс-спектрометрическим исследованием выделяемых газообразных продуктов. На рис. 3 представлены кривые ДТА/ТГ/ДСК образца 1 с экзотермическими эффектами: в диапазоне $100\text{--}280^\circ\text{C}$ с максимумом при 178°C , которому соответствует удаление функциональных кислородсодержащих групп [32] с потерей массы 30.7% ; в диапазоне $420\text{--}700^\circ\text{C}$ с максимумом при 563°C , соответствующий окислительному пиролизу углеродного каркаса GO с потерей массы 50.67% . Вывод об удалении функциональных кислородсодержащих групп на всем промежутке нагрева до 1000°C подтверждается данными масс-спектрометрии — наблюдается значительное выделение газообразного вещества с молекулярной массой 44 г/моль (CO_2). Для образца 3 (рис. 4) на кривых ТГА/ДТА/ДСК присутствуют три широких экзотермических эффекта. Эффект в диапазоне $120\text{--}300^\circ\text{C}$ с максимумом при 201°C связан с удалением функциональных кислородсодержащих групп [32] и поверхностно-связанных молекул воды из структуры композита [34–36] с потерей массы 14.7% , о чем свидетельствует присутствие на кривых ионного тока удаления газообразных веществ с молекулярной массой 44 г/моль (CO_2) и 18 г/моль (H_2O) рефлексов при 173 и 201°C . Эффект в диапазоне $500\text{--}650^\circ\text{C}$ с максимумом при 585°C отвечает окислительному пиролизу углеродного каркаса GO с потерей массы 14.36% , что находит отражение на кривой ионного тока удаления газообразного вещества с молекулярной массой 44 г/моль (CO_2). Эффект в диапазоне температур $850\text{--}950^\circ\text{C}$ с максимумом при 899°C со-

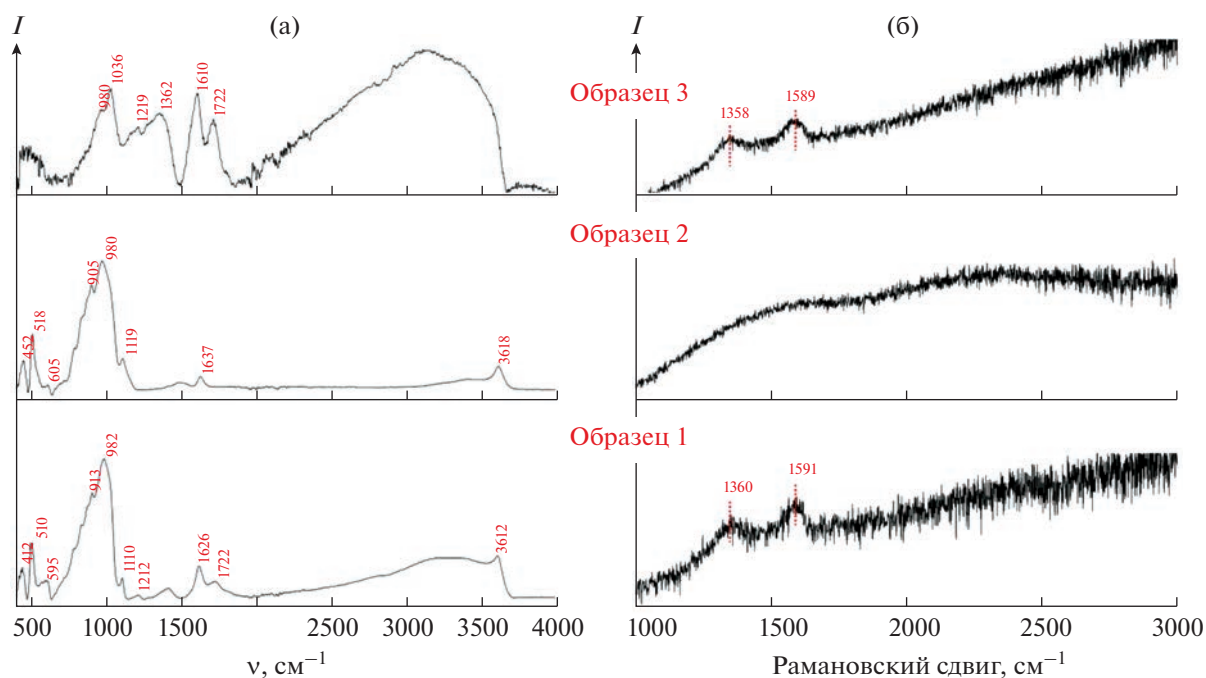


Рис. 2. ИК- и КР-спектры образцов 1–3.

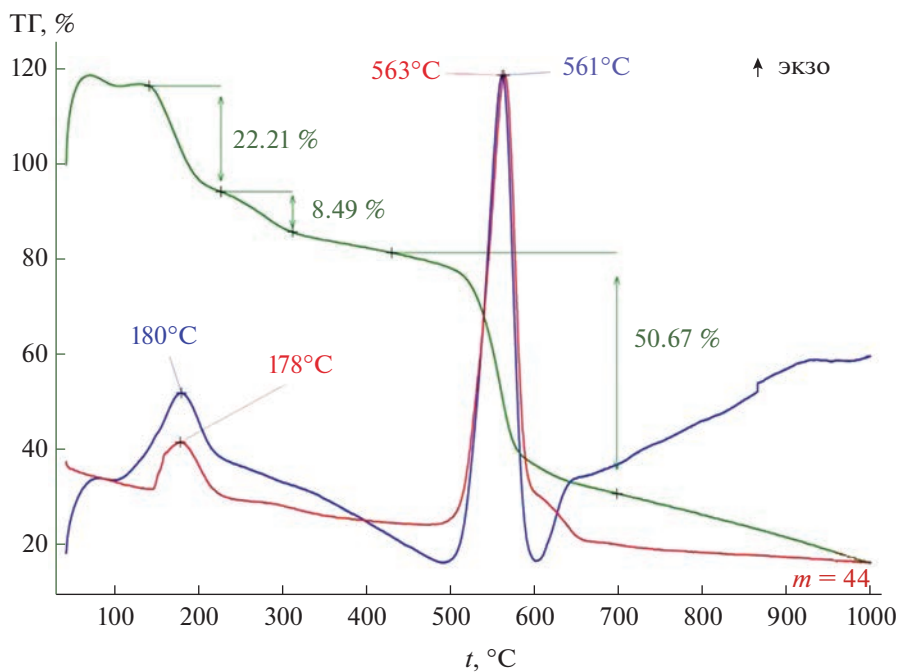


Рис. 3. Кривые ДТА/ТГ/ДСК образца 1.

ответствует разрушению углеродного каркаса композита GO и Mt с потерей массы 7.01%, что также находит отражение на кривой ионного тока удаления газообразного вещества с молекулярной массой 44 г/моль (CO_2). При этом особое

внимание стоит обратить на наличие эффекта при 645 $^{\circ}\text{C}$ на кривой ионного тока удаления газообразного вещества с молекулярной массой 18 г/моль (H_2O), который указывает на удаление из структуры композита образца 3 молекул H_2O ,

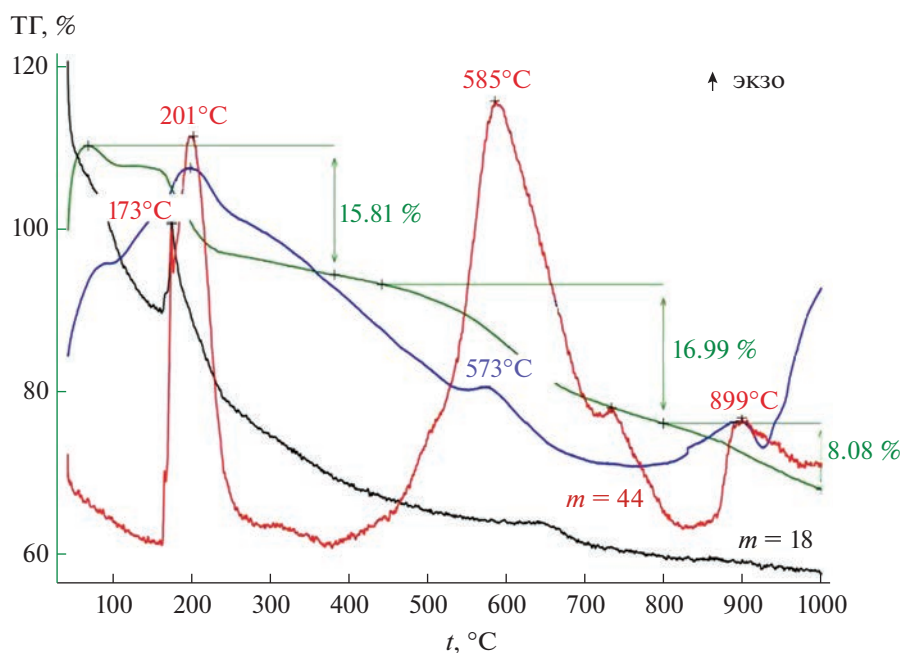


Рис. 4. Кривые ДТА/ТГ/ДСК образца 3.

представленных одиночными сильно связанными ОН-группами, расположенными хаотично в структуре образца [34–36].

На рис. 5 представлены СЭМ- и ПЭМ-изображения образца 3. При обработке ультразвуком гомогенной суспензии на основе GO и Mt происходит разрушение исходных слоистых компонентов вплоть до наноразмерного диапазона, о чем свидетельствует ПЭМ-изображение (рис. 5а). После совместного осаждения GO и Mt на СЭМ-изображении видны закристаллизованные частицы Mt размером 200 нм–3 мкм, покрытые листами GO (рис. 5б, 5в). Следует отметить, что взаимодействие между GO и Mt достаточно сильное, так как не наблюдается разрушения структуры при последующей обработке ультразвуком. Такое взаимодействие можно объяснить возникающими ван-дер-ваальсовыми силами и образованием координационных связей между поверхностью GO и Mt.

Для исследования адсорбционной емкости органических красителей как отдельными компонентами — оксидом графена (образец 1) и монтмориллонитом (образец 2), так и композитом на их основе (образец 3) была выбрана сорбция метиленового голубого из водного раствора (рис. 6).

Как известно [27, 40–42], оксид графена и материалы на его основе являются хорошими сорбентами для катионных красителей за счет поверхности, богатой кислородсодержащими функциональными группами. На рис. 6 показано, что оксид графена (образец 1) способен удалять до 90% красителя метиленового голубого с концентрацией 10 ppm в течение 5 мин интенсивного пе-

ремешивания. Однако полного удаления красителя из водной системы при интенсивном перемешивании в течение 60 мин не происходит. Монтмориллонит (образец 2) проявляет аналогичную сорбционную способность по отношению к метиленовому голубому. Согласно полученным данным и представленным сорбционными кривым (рис. 6), композит на основе GO и Mt (образец 3) обладает более высокой сорбирующей способностью по отношению к метиленовому голубому, чем ранее исследованные образцы 1 и 2. Более 90% красителя композит удаляет менее чем за 2.5 мин интенсивного перемешивания метиленового голубого в водном растворе, и в течение 45 мин образец 3 полностью его адсорбирует из раствора. Стоит отметить, что синтезированный композит имеет очевидное преимущество перед коммерческим Mt, который является сильно гидрофильным веществом, и после сорбции необходимо центрифугирование для удаления сорбента. Синтезированный композит на основе GO и Mt (образец 3) обладает меньшей диспергируемостью в воде за счет частичного закрытия кислородсодержащих групп, что позволяет отделить раствор после сорбции простым фильтрованием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен новый способ получения композита на основе оксида графена и монтмориллонита, способного выступать в качестве эффективно-го сорбента для удаления из водного раствора ме-

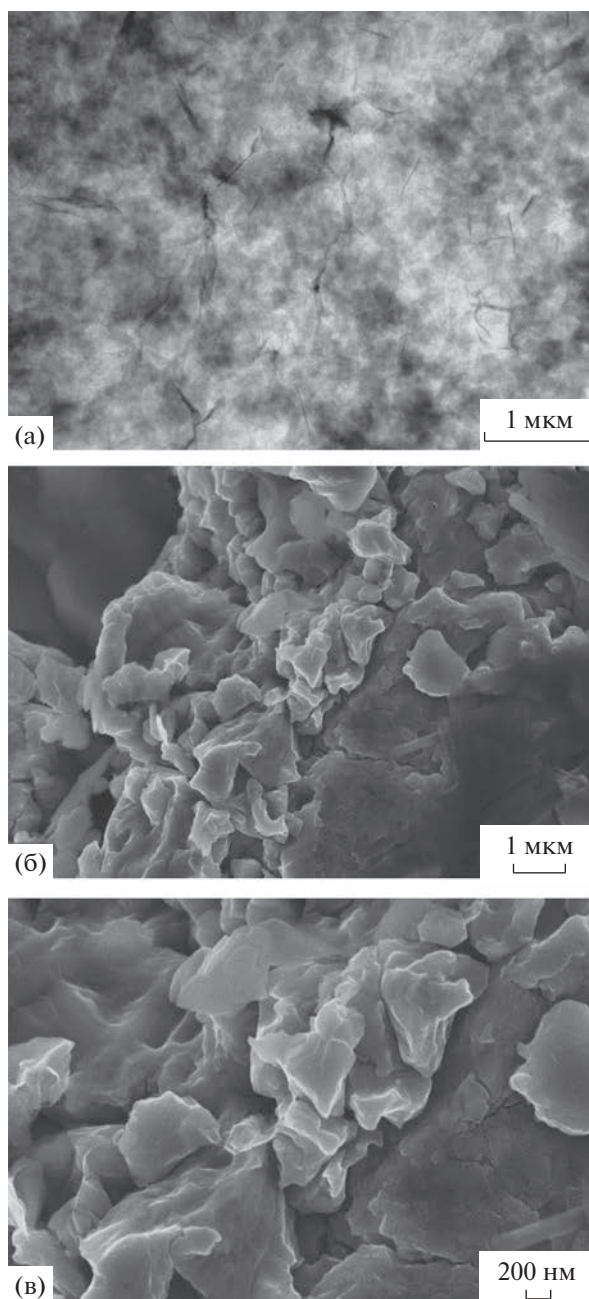


Рис. 5. СЭМ- (а) и ПЭМ-изображения (б, в) образца 3.

тиленового голубого. Композит изучен методами РФА, ИК- и КР-спектроскопии, СЭМ, указывающими на присутствие в структуре композита связей между монтмориллонитом и оксидом графена. Приведенные кривые ДТА/ТГ/ДСК показывают удаление внутренней межслоевой воды и кислородсодержащих групп в широком диапазоне температур при нагревании до 1000°C. Выполнено сравнительное исследование адсорбции метиленового голубого (10 ppm) в присутствии образца композита, а также исходных компонентов.

Показано, что скорость адсорбции красителя на композите на основе ГО и Mt выше, чем на образцах оксида графена или монтмориллонита, что может быть использовано при разработке новых материалов и покрытий для сорбции вредных веществ в различных отраслях промышленности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят А.Ф. Короткова за помощь в проведении синтетических экспериментов. Исследо-

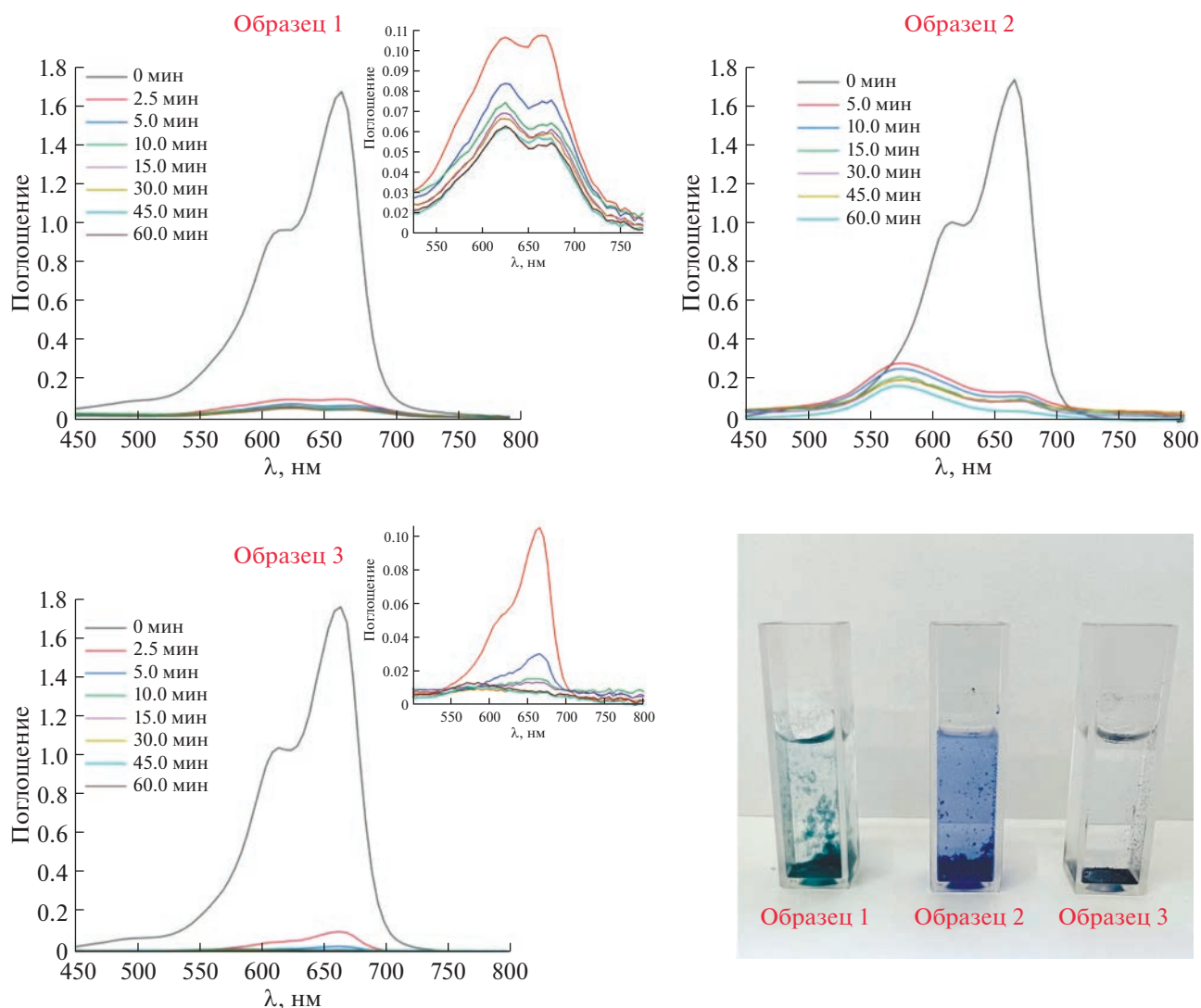


Рис. 6. Результаты исследования сорбции метиленового голубого GO (образец 1), Mt (образец 2), композитом на их основе (образец 3) и фотография результатов эксперимента.

вания методом рентгенофазового анализа выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Для проведения сканирующей электронной микроскопии использовали оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luo P., Liu W., Zhu D. et al. // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 2022. V. 655. № 130216. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130216>
2. Alkenani A., Saleh T.A. // J. Mol. Liq. 2022. V. 367. № 120291. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120291>
3. Mustafa B., Mehmood T., Wang Z. et al. // Chemosphere. 2022. V. 308. № 136333. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136333>
4. Lakshmy K.S., Lal D., Nair A. et al. // Polymers. 2022. V. 14. № 1604. <https://doi.org/10.3390/polym14081604>
5. Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // Inorg. Mater. 2022. V. 55. № 9. P. 929. <https://doi.org/10.1134/S0020168519090139>

6. *Tarasova A.N.* // J. Int. Pharm. Res. 2020. V. 12. P. 1169.
<https://doi.org/10.31838/ijpr/2020.SP2.142>
7. *Makisha N.* // Membranes. 2022. V. 12. № 9. P. 819.
<https://doi.org/10.3390/membranes12090819>
8. *Kiselev A., Magaril E., Panepinto D. et al.* // Sustainability. 2022. V. 13. № 12885.
<https://doi.org/10.3390/su132212885>
9. *Ali M.E.A., Shahat A., Ayoub T.I. et al.* // Biointerface Res. Appl. Chem. 2022. V. 12. № 6. P. 7556.
<https://doi.org/10.33263/BRIAC126.75567572>
10. *Butusova O.A.* // J. Int. Pharm. Res. 2020. V. 12. P. 1156.
<https://doi.org/10.31838/ijpr/2020.SP2.140>
11. *Raj S., Singh H., Bhattacharya J.* // Sci. Total Environ. 2023. V. 857. № 159464.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159464>
12. *Chow M.K., Jee C.E., Yeap S.P.* // Results in Engineering. 2022. V. 16. № 100682.
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100682>
13. *Bulychev N.A.* // Nanosci. Technol. 2021. V. 12. № 3. P. 91.
<https://doi.org/10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2021038033>
14. *Memetova A., Tyagi I., Singh P. et al.* // J. Clean. Prod. 2022. V. 379. № 134770.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134770>
15. *Liu R., Gao S., Peng Q. et al.* // Fuel. 2022. V. 330. № 125567.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125567>
16. *Jahan N., Roy H., Reaz A.H. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 6. № 100239.
<https://doi.org/10.1016/j.cesce.2022.100239>
17. *Kozerozhets I., Panasyuk G., Semenov A. et al.* // Powder Technol. 2023. V. 413. № 118030.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118030>
18. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 920.
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090127>
19. *Senkina E.I., Buyakov A.S., Kazantsev S.O. et al.* // Coatings. 2022. V. 12. № 1107.
<https://doi.org/10.3390/coatings12081107>
20. *Bakina O.V., Glazkova E.A., Lozhkomoiev A.S. et al.* // Cellulose. 2018. V. 25. № 8. P. 4487.
<https://doi.org/10.1007/s10570-018-1895-z>
21. *Zhang A., Liu J., Yang Y. et al.* // Chem. Eng. J. 2023. V. 451. P. 138762.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138762>
22. *Nkwoada A., Oyedika G., Oguzie E. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2022. V. 143. P. 109768.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109768>
23. *Yang H., Li M., Pan L. et al.* // Environ. Res. 2023. V. 216. № 114423.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114423>
24. *Akpotu S.O., Diagboya P.N., Lawal I.A. et al.* // Chem. Eng. J. 2023. V. 216. № 114423.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139771>
25. *Nehra S., Dhillon A., Sharma R. et al.* // Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2022. V. 18. № 100690.
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100690>
26. *Song J., Zhang S., Li G. et al.* // J. Hazard. Mater. 2020. V. 391.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121692>
27. *Molla A., Li Y., Mandal B. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 464. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.003>
28. *Reynosa-Martínez A.C., Tovar G.N., Gallegos W.R. et al.* // J. Hazard. Mater. 2020. V. 384.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121440>
29. *Ioni Y.V., Chentsov S.I., Sapkov I.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1711.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601076>
30. *Hummers W.S., Offeman R.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 6.
<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
31. *Zhang X., Yi H., Bai H. et al.* // RSC Advances. 2017. V. 7. № 66. P. 41471.
<https://doi.org/10.1039/c7ra07816a>
32. *Ioni Y.V., Groshkova Y.A., Gubin S.P. et al.* // Nanotechnol. Russ. 2020. V. 15. P. 163.
<https://doi.org/10.1134/S1995078020020111>
33. *Yang Z., Yuan Z., Shang Z. et al.* // Appl. Clay Sci. 2020. V. 197. P. 105781.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105781>
34. *Kozerozhets I., Panasyuk G., Semenov E. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 6. P. 7522.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.296>
35. *Kozerozhets I., Panasyuk G., Semenov E. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 18. P. 28961.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.067>
36. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1384.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090090>
37. *Block K.A., Trusiak A., Katz A. et al.* // Appl. Clay Sci. 2015. V. 107. P. 173.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.021>
38. *Ioni Y.V., Groshkova Y.A., Buslaeva E.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 950.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621060115>
39. *Yang S., Chen Q., Shi M. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 4. P. 770.
<https://doi.org/10.3390/nano10040770>
40. *Danková Z., Mockovčáková A., Dolinská S.* // Desalination Water Treat. 2014. V. 52. P. 28.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2013.814006>
41. *Kuzenkova A.S., Romanchuk A.Y., Trigub A.L. et al.* // Carbon. 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.003>
42. *Yan H., Tao X., Yang Z. et al.* // J. Hazard. Mater. 2014. V. 268. P. 191.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.015>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.73

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ ХАЛЬКОПИРИТОВ CuGaSe_2

© 2023 г. М. А. Зыкин^a, *, С. В. Голодухина^a, Н. Н. Ефимов^a

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

*e-mail: mzykin@gmail.com

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 30.12.2022 г.

Принята к публикации 15.01.2023 г.

Получены две серии допированных кобальтом халькопиритов $\text{CuGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}_2$ и $\text{Cu}_{1-x/2}\text{Ga}_{1-x/2}\text{Co}_x\text{Se}_2$. Кобальт частично встраивается в структуру халькопирита, обеспечивая возникновение парамагнитных свойств, а частично остается в составе примесей селенидов кобальта. Применение высокотемпературной закалки позволяет добиться практически полного встраивания кобальта в образцах серии $\text{Cu}_{1-x/2}\text{Ga}_{1-x/2}\text{Co}_x\text{Se}_2$. В наиболее концентрированном образце $\text{Cu}_{0.9}\text{Ga}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Se}_2$ наблюдается возникновение значимого ферромагнетизма, в том числе при комнатной температуре.

Ключевые слова: халькопириты, кобальт, CuGaSe_2 , магнитные свойства, разбавленные магнитные полупроводники

DOI: 10.31857/S0044457X22601845, EDN: FLSFPM

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые соединения CuGaSe_2 и CuInSe_2 со структурой халькопирита, а также твердый раствор на их основе (известный как CIGS) в настоящее время активно исследуются как потенциальные материалы для фотовольтаики [1–3]. Эти материалы являются прямозонными полупроводниками с подходящей шириной запрещенной зоны около 1.5 эВ [4, 5] и высоким коэффициентом оптического поглощения, что делает их крайне востребованными для тонкопленочных солнечных батарей. Более того, варьируя соотношение Ga/In в твердом растворе CIGS, можно эффективно менять ширину запрещенной зоны [6] и создавать структуры с двухградиентным профилем запрещенной зоны, существенно повышая таким образом эффективность итогового устройства [7]. На данный момент устройства на основе CIGS являются одними из наиболее эффективных среди тонкопленочных поликристаллических солнечных батарей.

С другой стороны, материалы со структурой халькопирита вызывают интерес в области полупроводниковой электроники и спинтроники. Они характеризуются алмазоподобной структурой, производной от кубической структуры сфалерита, но с удвоенной элементарной ячейкой, поскольку позиции металла (цинка в сфалерите) упорядоченно занимают два типа катионов (например, галлий и медь). При допировании алмазоподобных полупроводников (арсенида галлия

[8–12], германия [13] и др.) катионами переходных металлов возможно возникновение ферромагнитного упорядочения введенных магнитных спинов, при этом дальний магнитный порядок появляется за счет взаимодействия локализованных на 3d-оболочках неспаренных электронов со свободными носителями заряда самого материала [14]. Таким образом реализуется сочетание магнитных и полупроводниковых свойств в одном материале (такие материалы получили название разбавленных магнитных полупроводников) [15, 16].

Для соединений со структурой халькопирита было теоретически предсказано возникновение ферромагнитных свойств при допировании катионами переходных металлов [17–20]. Таким образом, CuGaSe_2 и CuInSe_2 , являясь перспективными материалами для фотовольтаики, потенциально могут сочетать в себе полупроводниковые и ферромагнитные свойства. Впоследствии были исследованы магнитные свойства CuInSe_2 [21] и CuGaSe_2 [22], допированных марганцем, которые характеризовались парамагнитным поведением. В то же время высокотемпературная закалка допированных марганцем образцов CuGaSe_2 позволила обнаружить небольшой ферромагнитный сигнал [23], что было связано с увеличением растворимости марганца в халькопирите.

Недавно был охарактеризован CuInSe_2 , допированный кобальтом, для которого было обнаружено появление слабого ферромагнитного сигнала

Таблица 1. Маркировка, состав, параметры a и c , объем элементарной ячейки V , остаточная намагниченность в расчете на моль халькопирита M_r , а также обнаруживаемые на рентгенограмме примесные фазы (в скобках указана интенсивность максимального пика этой фазы в процентах относительно максимального пика, соответствующего фазе халькопирита CuGaSe_2) для всех полученных образцов

Образец	Состав	a , Å	c , Å	V , Å ³	M_r , э.м.е./моль	Примеси
00	CuGaSe_2	5.61863(23)	11.0266(5)	348.10(3)		
d02	$\text{Cu}_{0.99}\text{Ga}_{0.99}\text{Co}_{0.02}\text{Se}_2$	5.6191(5)	11.0279(9)	348.19(7)	0.054*	
d04	$\text{Cu}_{0.98}\text{Ga}_{0.98}\text{Co}_{0.04}\text{Se}_2$	5.6183(4)	11.0278(9)	348.09(6)	0.056*	
d08	$\text{Cu}_{0.96}\text{Ga}_{0.96}\text{Co}_{0.08}\text{Se}_2$	5.6183(4)	11.0323(7)	348.24(5)	0.04*	Co_3Se_4 (0.36)
d20	$\text{Cu}_{0.9}\text{Ga}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Se}_2$	5.61605(17)	11.0341(4)	348.02(3)	0.14*	Co_3Se_4 (0.8)
m02	$\text{CuGa}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Se}_2$	5.6201(5)	11.0285(10)	348.35(7)	0.046*	Se (0.3)
m05	$\text{CuGa}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Se}_2$	5.6183(7)	11.0264(15)	348.05(10)	0*	Se (0.7)
m10	$\text{CuGa}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Se}_2$	5.6204(4)	11.0332(7)	348.53(5)	0*	Cu_7Se_4 (1.86), CoSe_2 (0.59)
00q	CuGaSe_2	5.61632(17)	11.0250(3)	347.761(24)		
d02q	$\text{Cu}_{0.99}\text{Ga}_{0.99}\text{Co}_{0.02}\text{Se}_2$	5.61761(22)	11.0235(4)	347.87(3)	0.18	
d04q	$\text{Cu}_{0.98}\text{Ga}_{0.98}\text{Co}_{0.04}\text{Se}_2$	5.61818(23)	11.0250(5)	347.99(3)	0.16	
d08q	$\text{Cu}_{0.96}\text{Ga}_{0.96}\text{Co}_{0.08}\text{Se}_2$	5.61822(9)	11.03562(19)	348.333(13)	0.15	
d20q	$\text{Cu}_{0.9}\text{Ga}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Se}_2$	5.6085(4)	11.0456(7)	347.44(6)	12.8	
m02q	$\text{CuGa}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Se}_2$	5.6184(5)	11.0199(10)	347.86(7)	0.14	
m05q	$\text{CuGa}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Se}_2$	5.6175(9)	11.0239(19)	347.87(14)	0.19	
m10q	$\text{CuGa}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Se}_2$	5.6142(4)	11.0254(9)	347.52(6)	0.275	Cu_7Se_4 (1.22), CoSe_2 (0.5)

* Данные получены при температуре 4 К, для остальных образцов данные получены при 2 К.

ла [24]. Целью данной работы является получение и исследование магнитных свойств, возникающих при допировании кобальтом CuGaSe_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе работы получены две серии образцов (полные составы приведены в табл. 1), обозначенные далее **mXX** ($\text{CuGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}_2$) и **dXX** ($\text{Cu}_{1-x/2}\text{Ga}_{1-x/2}\text{Co}_x\text{Se}_2$). При этом предполагалось, что в серии **mXX** будет происходить встраивание кобальта в позиции галлия, а в серии **dXX** кобальт будет встраиваться одновременно в позиции меди и галлия с сохранением зарядового баланса при замещении. Кроме того, в качестве образца сравнения был получен незамещенный образец **00** состава CuGaSe_2 . Все образцы были получены вакуумно-ампульным методом. Стехиометрические навески меди “х. ч.”, галлия (Sigma Aldrich, 99.999%), селена (Sigma Aldrich, 99.5%), кобальта “х. ч.” (стружка) в количествах, соответствующих 2 г получаемого продукта, смешивали и запаивали в кварцевых ампулах, предварительно откачанных до остаточного давления не более 0.3 Па. Ампулы помещали в вертикально расположенную трубчатую печь сопротивления и подвергали ступенчатому отжигу: нагрев до 200°C

в течение 2 ч, нагрев до 250°C в течение 8 ч, выдержка 20 ч, нагрев до 600°C в течение 12 ч, выдержка 20 ч, нагрев до 1000°C в течение 4 ч, выдержка 4 ч, нагрев до 1100°C в течение 1 ч, выдержка 1 ч, охлаждение до 800°C в течение 4 ч, выдержка 72 ч, охлаждение до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Нагревание проводили выше температуры плавления целевой фазы CuGaSe_2 (~1040–1090°C), после чего завершали длительным отжигом при высокой температуре в твердом состоянии для достижения равновесия и кристалличности образцов. Как правило, все образцы одной серии отжигали одновременно в одной печи, т.е. условия отжига в пределах одной серии были полностью идентичными.

Приблизительно половину каждого полученного образца после извлечения из ампулы перетирали в агатовой ступке, вновь помещали в откачанную (остаточное давление не более 0.3 Па) кварцевую ампулу и повторно подвергали ступенчатому отжигу в аналогичном режиме с чуть укороченным временем: нагрев до 200°C 2 ч, нагрев до 250°C 8 ч, выдержка 12 ч, нагрев до 600°C 8 ч, выдержка 8 ч, нагрев до 1000°C 4 ч, выдержка 4 ч, нагрев до 1100°C 1 ч, выдержка 1 ч, остывание до 1000°C 4 ч, выдержка 50 ч. Отжиг заканчивали за-

калкой ампул с 1000°C в воду. Такие образцы обозначены **mXXq**, **dXXq** и **00q**.

После остывания печи или закалки ампулы вскрывали, полученные поликристаллические порошки перетирали и исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии и магнитометрии. В процессе вскрытия ампул в образцы иногда попадали мелкие частицы кварца, которые обнаруживали себя на рентгенограммах и микрофотографиях, но, являясь диамагнитными, не вносили никакого значимого вклада в магнитные свойства исследуемых образцов.

РФА проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_{α} -излучение, съемка в геометрии Брэгга–Брентано). Элементный состав наиболее концентрированных образцов всех четырех серий (**m10**, **m10q**, **d20** и **d20q**) исследовали на растровом электронном микроскопе высокого разрешения Carl Zeiss NVision 40 с опцией локального рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). При этом сначала проводили картирование, чтобы оценить равномерность распределения элементов по образцу, а затем исследовали элементный состав как на выбранной площади (чтобы оценить суммарное соотношение элементов в образце), так и в выбранных точках. Точки при этом выбирали как из основной фазы, так и из обнаруженных неоднородностей элементного распределения, что соответствовало определенным примесям. Из различных частей каждого образца исследовали по три площадки, в каждой из которых выбирали порядка десяти точек для исследования.

Магнитные измерения проводили на магнитометре Quantum Design PPMS-9. Для всех образцов получали зависимость намагниченности от температуры $M(T)$, которую в дальнейшем пересчитывали в зависимость произведения магнитной восприимчивости на температуру от температуры $\chi T(T)$ или обратной магнитной восприимчивости от температуры $\chi^{-1}(T)$. Как правило, эти измерения проводили в магнитном поле с напряженностью $H = 5$ кЭ (для образца **d04** в поле $H = 1.5$ кЭ). Кроме того, для всех образцов были получены зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля $M(H)$ в интервале полей ± 50 кЭ при температуре 2 или 4 К, а для образца **d20q** — также при температурах 35 и 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, все полученные образцы представляют собой практически чистую фазу халькопирита (на рис. 1а приведена для примера рентгенограмма наиболее интересного образца **d20q** в сравнении с референсной рентгенограммой CuGaSe_2 (карточка ICSD 75-104), пик $\sim 30^{\circ}$ относится к SiO_2 ампулы).

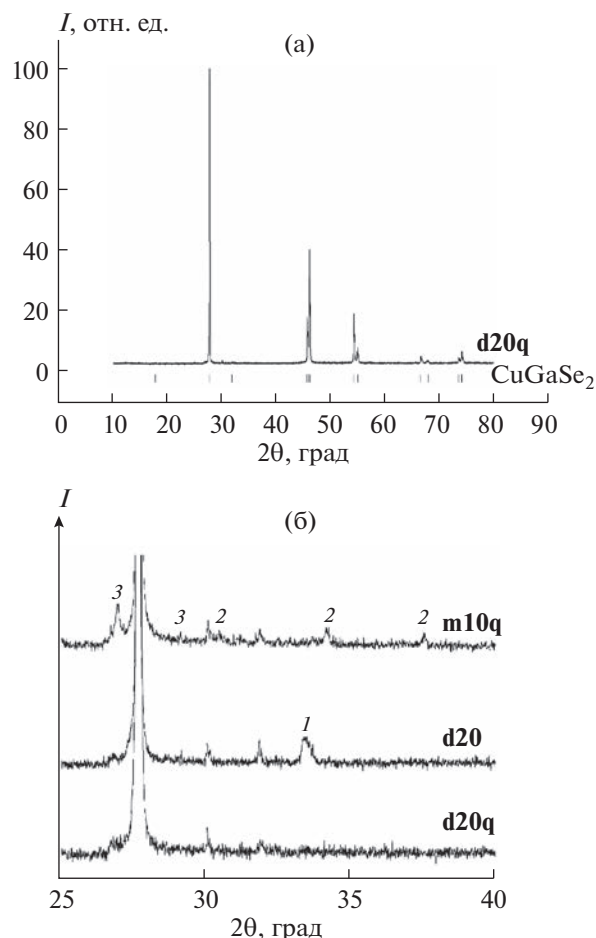


Рис. 1. Рентгенограмма образца **d20q** (а), штрихами отмечены рефлексы чистого CuGaSe_2 ; фрагменты рентгенограмм образцов **m10q**, **d20** и **d20q** в интервале углов 2θ 25° – 40° (б). Цифрами обозначены пики, соответствующие примесным фазам: 1 – Co_3Se_4 , 2 – CoSe_2 , 3 – Cu_7Se_4 .

Возникновение примесей (рис. 1б, табл. 1) наблюдается во всех незакаленных образцах **m**-серии и наиболее концентрированных образцах **d**-серии, при этом максимальная интенсивность рефлексов, относящихся к кобальтсодержащим примесям, не превышает 1%. Закалка образцов приводит к исчезновению всех примесей в образцах, за исключением образца **m10q**, где их все же становится меньше по сравнению с **m10** (необходимо отметить, что фоновый сигнал на рентгенограммах закаленных образцов не отличается от такового для незакаленных, хотя, по данным РФА, нельзя полностью исключать образование рентгеноаморфных примесей).

Таким образом, закалка, по-видимому, способствует большей степени встраивания кобальта в решетку CuGaSe_2 . Кроме того, встраивание облегчено в образцах **d**-серии по сравнению с образцами **m**-серии (аналогичный эффект наблюдался

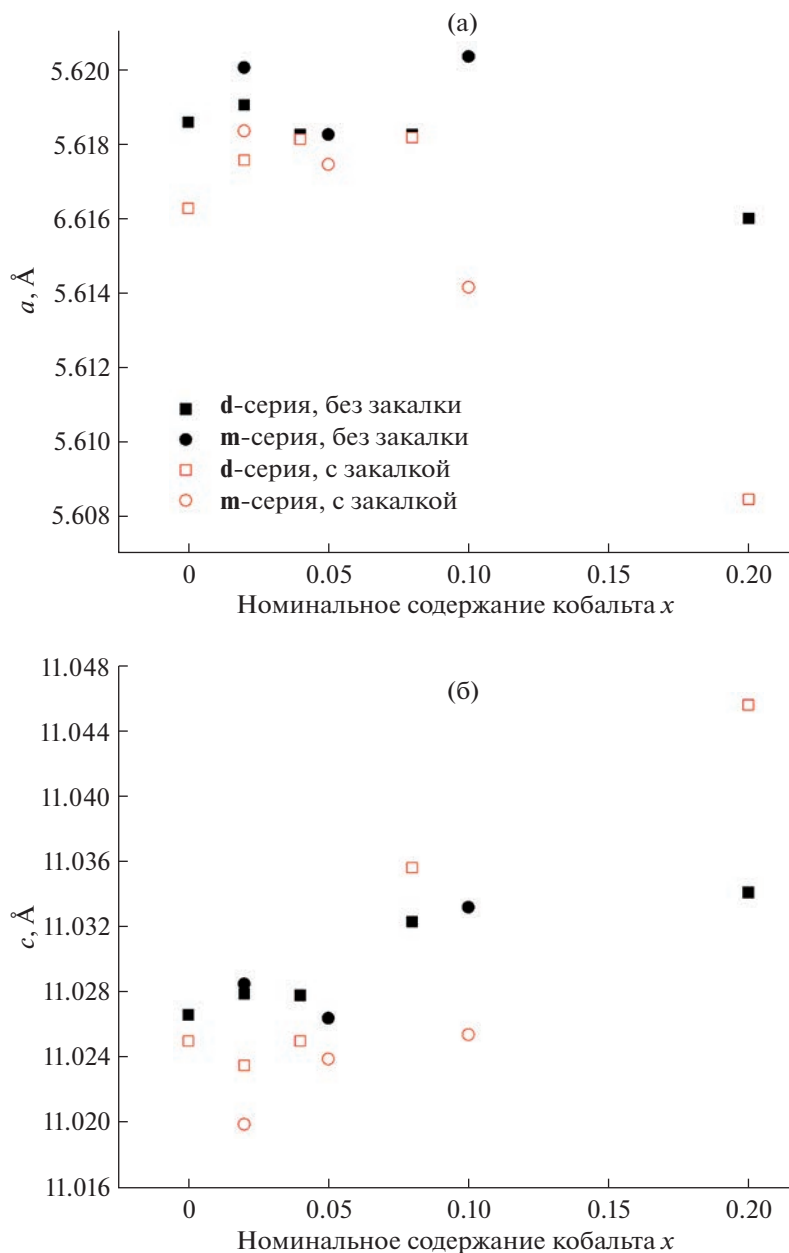


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки a (а) и c (б) от номинального содержания кобальта x .

ранее при встраивании кобальта в кристаллическую решетку CuInSe_2 [24]). Характер изменения параметров элементарной ячейки халькопирита (табл. 1) коррелирует с фазовым составом: параметры очень слабо изменяются в незакаленных образцах (чуть больше для образцов **d**-серии) и более значительно после закалки, особенно это заметно для образца **d20q** (рис. 2).

При этом наблюдается уменьшение параметра a и увеличение параметра c . По размеру кобальт занимает промежуточное положение между медью и галлием (для КЧ 4 ионный радиус Co^{2+} составляет 0.56 Å, для Cu^+ – 0.6 Å, для Ga^{3+} – 0.47 Å

[25]), поэтому для образцов **d**-серии можно было ожидать наблюдаемое разнонаправленное изменение параметров, при этом реализуется тенденция к уменьшению тетрагонального искажения (для CuGaSe_2 $c/2a < 1$, при росте c и уменьшении a это отношение будет приближаться к 1), что также объяснимо в условиях увеличения количества разновидностей ионов, занимающих тетраэдрические позиции. В то же время для образцов **m**-серии можно было ожидать рост обоих параметров, в то время как характер их изменения аналогичен образцам **d**-серии (для наиболее концентрированных образцов). Это может косвенно

свидетельствовать о том, что кобальт предпочитает встраиваться в кристаллическую решетку CuGaSe_2 , замещая одновременно медь и галлий, а не только галлий. В пользу этого предположения говорит и появление примеси селенида меди в образцах **m**-серии. Данные микроскопического исследования наиболее концентрированных образцов подтверждают выводы РФА. На рис. 3 приведены характерные данные элементного картирования наиболее отличающихся из исследованных образцов: **d20** и **d20q** (для каждого образца исследовали три различные площадки, при этом характер полученных данных оказался идентичен). В незакаленном образце **d20** наблюдается довольно большое содержание примесных частиц селенида кобальта (на рисунке хорошо видна одна крупная и ряд более мелких частиц, в которых отсутствует галлий и медь, но есть кобальт и селен), кроме того обнаруживаются редкие очень мелкие частицы, по-видимому, металлического галлия. Согласно данным РСМА для частиц селенида кобальта, соотношение элементов в них соответствует составу $\text{Co}_{1.00(9)}\text{Se}_{1.24(9)}$, что удовлетворительно совпадает с фазой Co_3Se_4 , обнаруживаемой на рентгенограмме. После закалки в образце **d20q** наблюдается гораздо более равномерное распределение элементов и резкое уменьшение (на порядки) содержания примеси селенида кобальта: обнаруживаются лишь очень редкие и мелкие неоднородности в распределении галлия и кобальта. Картина для образца **m10** качественно похожа на незакаленный образец **d20**: наблюдается довольно большое количество примеси селенида кобальта, а также некоторое количество примеси селенида меди, надежно определить соотношение элементов в которых не удалось. В образце **m10q** по-прежнему наблюдается некоторое количество примеси селенида кобальта, но существенно меньшее по сравнению с незакаленным образцом **m10**.

Суммарное соотношение элементов в исследованных образцах, а также состав основной фазы, полученные с помощью РСМА, приведены в табл. 2.

Суммарное соотношение элементов во всех образцах близко к заложенному в процессе синтеза. При этом только в образце **d20q** количество кобальта в основной фазе совпадает с общим его содержанием в образце. Таким образом, в образце **d20q** практически весь кобальт встраивается в решетку халькопирита, тогда как в остальных образцах значительная часть кобальта оказывается в виде примесей селенида кобальта, которые наблюдаются как на рентгенограммах, так и на микрофотографиях (по данным РСМА). Можно также отметить, что различие между содержанием кобальта в основной фазе и его суммарным содержанием меньше для образца **m10q** и наиболее

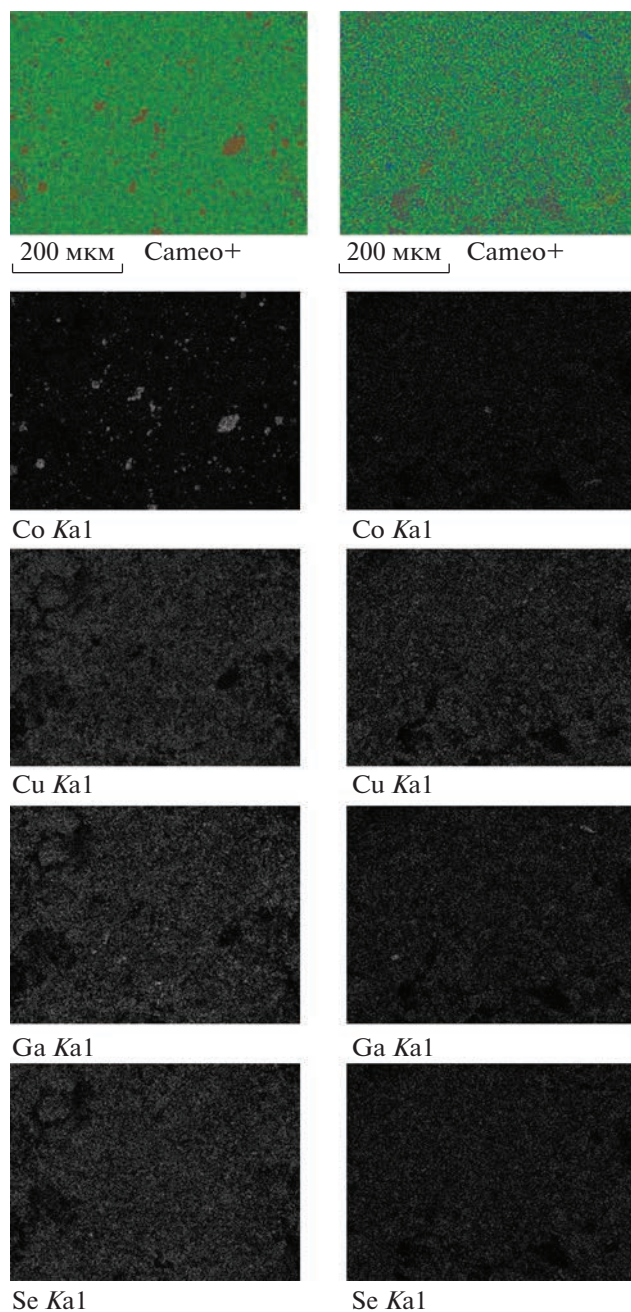


Рис. 3. Распределение элементов (согласно данным РСМА) для образцов **d20** (слева) и **d20q** (справа). Сверху вниз: суммарное, кобальта, меди, галлия, селена.

существенно для образца **m10**. Таким образом, закалка способствует встраиванию кобальта в решетку халькопирита, при этом кобальт лучше встраивается в образцах **d**-серии, чем **m**-серии.

Следует также отметить небольшое занижение содержания меди по отношению к галлию в основной фазе (особенно для образцов **m**-серии), что может говорить о некотором предпочтении

Таблица 2. Суммарное соотношение элементов в образце, соотношение элементов в основной фазе, а также обнаруженные (по данным РСМА) примеси для исследованных образцов

Образец	Суммарное соотношение элементов в образце				Основная фаза				Примесь
	Cu	Ga	Se	Co	Cu	Ga	Se	Co	
Номинальный состав d20	0.9	0.9	2	0.2					Co ₃ Se ₄ , Ga
Без закалки d20	0.844(11)	0.900(6)	1.629(8)	0.166(18)	0.84(6)	0.90(6)	1.96(12)	0.082(15)	
С закалкой d20q	0.840(6)	0.900(13)	1.75(2)	0.179(3)	0.83(6)	0.90(7)	2.11(14)	0.184(14)	
Номинальный состав m10	1	0.9	2	0.1					
Без закалки m10	0.92(3)	0.900(17)	1.77(3)	0.081(5)	0.86(4)	0.90(5)	2.00(10)	0.033(7)	Co–Se, Cu–Se
С закалкой m10q	0.93(2)	0.90(2)	1.73(4)	0.097(11)	0.84(6)	0.90(7)	2.18(13)	0.079(13)	Co–Se, Ga

кобальтом позиции меди при встраивании в решетку халькопирита.

В суммарном соотношении элементов в образцах наблюдается занижение содержания селена, который, вероятно, частично не вступает в реакцию и остается на стенках ампулы. Этим, в частности, можно объяснить факт обнаружения небольшого количества примеси металлического галлия и селенида меди (с повышенным содержанием меди). В то же время состав основной фазы близок к заложенному с чуть-чуть завышенным содержанием селена, что может соответствовать некоторому количеству вакансий в подрешетке меди-галлия.

Таким образом, комбинация методов РФА и РСМА позволяет сделать вывод, что во всех образцах, кроме закаленных образцов **d**-серии, значительная часть кобальта остается в составе примесных фаз селенидов кобальта, а часть встраивается в решетку халькопирита. В наиболее концентрированном образце **d**-серии **d20q**, по-видимому, весь кобальт встраивается в решетку халькопирита и наличие кобальтсодержащих примесей практически не наблюдается. Это позволяет предположить, что в менее концентрированных закаленных образцах **dq**-серии также весь кобальт встраивается в решетку халькопирита.

Перед изучением магнитных свойств полученных допированных образцов были измерены свойства образца сравнения **00q**. Образец **00q** характеризуется диамагнитным откликом вплоть до температуры 20 К, ниже которой становится слабопарамагнитным. После вычитания температурно-независимой диамагнитной поправки парамагнетизм образца **00q** оказывается на два порядка слабее, чем у всех исследованных образцов, т.е. матрица CuGaSe₂ фактически не вносит вклада в магнитные свойства образцов.

Магнитные свойства всех допированных образцов, кроме **d20q**, который рассмотрен ниже,

схожи (на рис. 4 показаны характерные данные для некоторых образцов, для остальных они выглядят аналогично). Зависимости $\chi T(T)$ демонстрируют линейный рост с увеличением температуры от 50 до 300 К (рис. 4а), что соответствует наличию температурно-независимого вклада магнитной восприимчивости χ_{const} . После аппроксимации высокотемпературных данных линейной зависимостью и вычитания полученного значения χ_{const} температурная зависимость оставшейся части магнитной восприимчивости хорошо подчиняется закону Кюри–Вейса (рис. 4б) с близкими к нулю константами Вейса Θ , что соответствует парамагнитному поведению.

Таким образом, магнитное поведение всех образцов, кроме **d20q**, можно описать суммой парамагнитного вклада, связанного, вероятнее всего, с ионами кобальта, встроившимися в структуру халькопирита, и температурно-независимого парамагнетизма, который может быть связан с кобальтсодержащими примесями CoSe₂ или Co₃Se₄, наблюдаемыми в наиболее концентрированных образцах, в том числе по данным РФА (CoSe₂ [26] и гексагональный CoSe [27] со структурой NiAs являются парамагнетиками Паули со слабо зависящим от температуры значением магнитной восприимчивости; Co₃Se₄ является дефектным селенидом кобальта со структурой, аналогичной гексагональному CoSe [28]), а также с вкладом свободных носителей заряда.

На рис. 4в приведены полученные зависимости $M(H)$ при низкой температуре, на которых видно практически полное отсутствие гистерезиса для всех составов, кроме образца **d20q**. Отметим, что очень небольшие значения остаточной намагниченности (наличие небольшого гистерезиса) появляются в закаленных образцах серий **mq** и **dq**, а также в незакаленном образце **d20** (табл. 1), в которые, по-видимому, встраивается чуть большее количество кобальта по сравнению

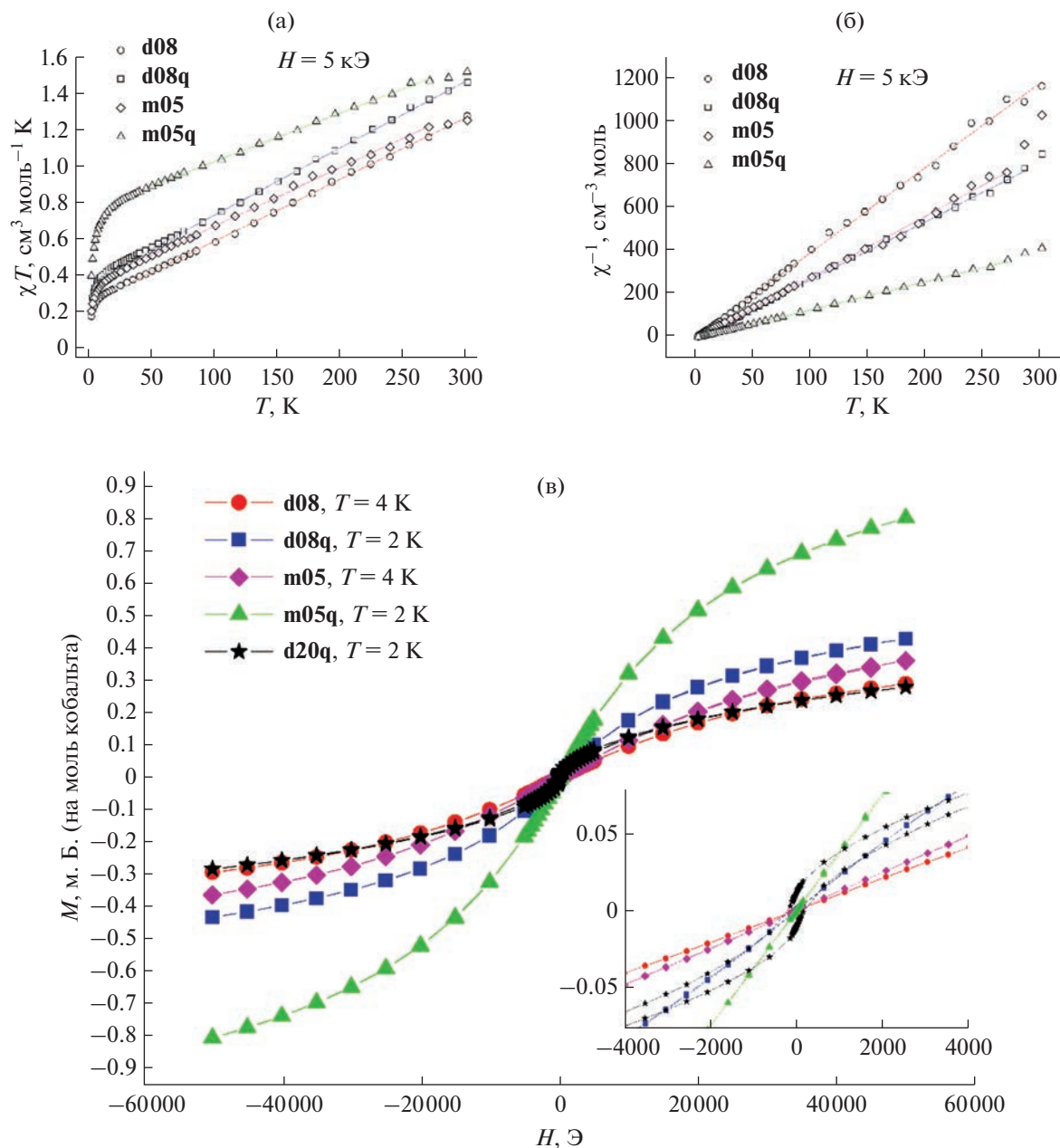


Рис. 4. Зависимости $\chi T(T)$ в расчете на моль кобальта для выбранных образцов (а); символы — экспериментальные точки, линии — аппроксимации линейной зависимостью высокотемпературных участков; зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры в расчете на моль кобальта для выбранных образцов (б); символы — экспериментальные точки после вычитания χ_{const} , линии — аппроксимации линейной зависимостью, т.е. законом Кюри–Вейсса; зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля в расчете на моль кобальта для выбранных образцов (в), на врезке показан участок в области малых магнитных полей.

с другими незакаленными образцами. Значимый гистерезис наблюдается только для образца **d20q** (в нем практически весь кобальт встраивается в решетку халькопирита и, таким образом, количество встроенного кобальта наибольшее), поэтому он охарактеризован подробнее. Зависимость $\chi T(T)$ для него (рис. 5) значительно отличается от рассмотренных выше и не демонстрирует ни ли-

нейного роста при увеличении температуры (в отличие от остальных образцов), ни выхода на насыщение, что можно было бы ожидать для парамагнетика. Наибольший вклад в эту величину вносит ферромагнетизм (особенно при высоких температурах), что резко повышает абсолютные значения χT и не позволяет проанализировать саму температурную зависимость.

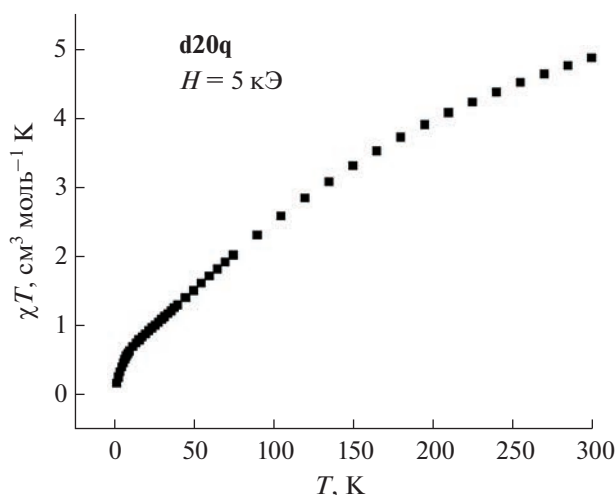


Рис. 5. Зависимость $\chi T(T)$ для образца **d20q** в расчете на моль кобальта.

Зависимости $M(H)$ для образца **d20q**, полученные при температурах 2, 35 и 300 К (рис. 6а), демонстрируют наличие существенного по сравнению с остальными образцами гистерезиса при всех трех температурах и представляют собой сумму ферромагнитного сигнала, довольно быстро выходящего на насыщение, и парамагнитного сигнала, что видно по линейному росту намагниченности в больших полях. При температурах 35 и 300 К удается разделить парамагнитный и ферромагнитный сигналы, поскольку парамагнитный сигнал является линейным с постоянным значением магнитной восприимчивости χ_{para} . При 2 К парамагнитный сигнал уже должен описываться функцией Бриллюэна и поэтому просто разделить их не получается.

Вычитанием линейного парамагнитного вклада из зависимостей $M(H)$ при 35 и 300 К были получены зависимости, соответствующие ферромагнитному сигналу (рис. 6б). Определенные из полученных кривых намагниченность насыщения M_S , остаточная намагниченность M_r и коэрцитивная сила H_C приведены в табл. 3.

Наблюдается очевидный рост магнитных характеристик с понижением температуры, однако соотношение M_r/M_S остается неизменным ($\sim 1/6$), т.е. форма петель гистерезиса имеет схожий вид,

хотя с повышением температуры уменьшается намагниченность насыщения M_S , т.е. количество ферромагнитной фазы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что ферромагнетизм возникает при встраивании кобальта в решетку. Так, он отсутствует в образцах, содержащих различные примеси селенидов кобальта, а в образце **d20q**, в котором, согласно данным РФА и РСМА, практически весь кобальт встраивается в решетку, он появляется. В закаленных образцах серий **dq** и **mq** с меньшим содержанием кобальта в решетке халькопирита наблюдаются лишь еле заметные признаки ферромагнетизма, т.е. для его возникновения необходимо достижение определенной концентрации допанта. Причина возникновения ферромагнетизма в наиболее концентрированном образце **d20q** после закалки остается неясной и может быть связана, например, с достижением определенной концентрации свободных носителей заряда, обеспечивающих возникновение дальнего магнитного порядка. В то же время величина ферромагнитного сигнала достаточно мала и соответствует лишь 1% введенного кобальта при 35 К (согласно величине намагниченности насыщения, рис. 6б), поэтому нельзя полностью исключать (хотя нет никаких свидетельств в пользу такого предположения) его обусловленность возникновением кобальтсодер-

Таблица 3. Ферромагнитные характеристики образца **d20q**, полученные при различных температурах: остаточная намагниченность M_r , намагниченность насыщения M_S , их соотношение M_r/M_S , магнитная восприимчивость парамагнитной части χ_{para} в расчете на моль кобальта, коэрцитивная сила H_C

T , К	M_r , э.м.е./моль	M_S , э.м.е./моль	M_r/M_S	χ_{para} , см ³ /моль	H_C , Э
300	2	12	0.167	0.0043	32
35	4.8	30	0.16	0.0120	94
2	13				220

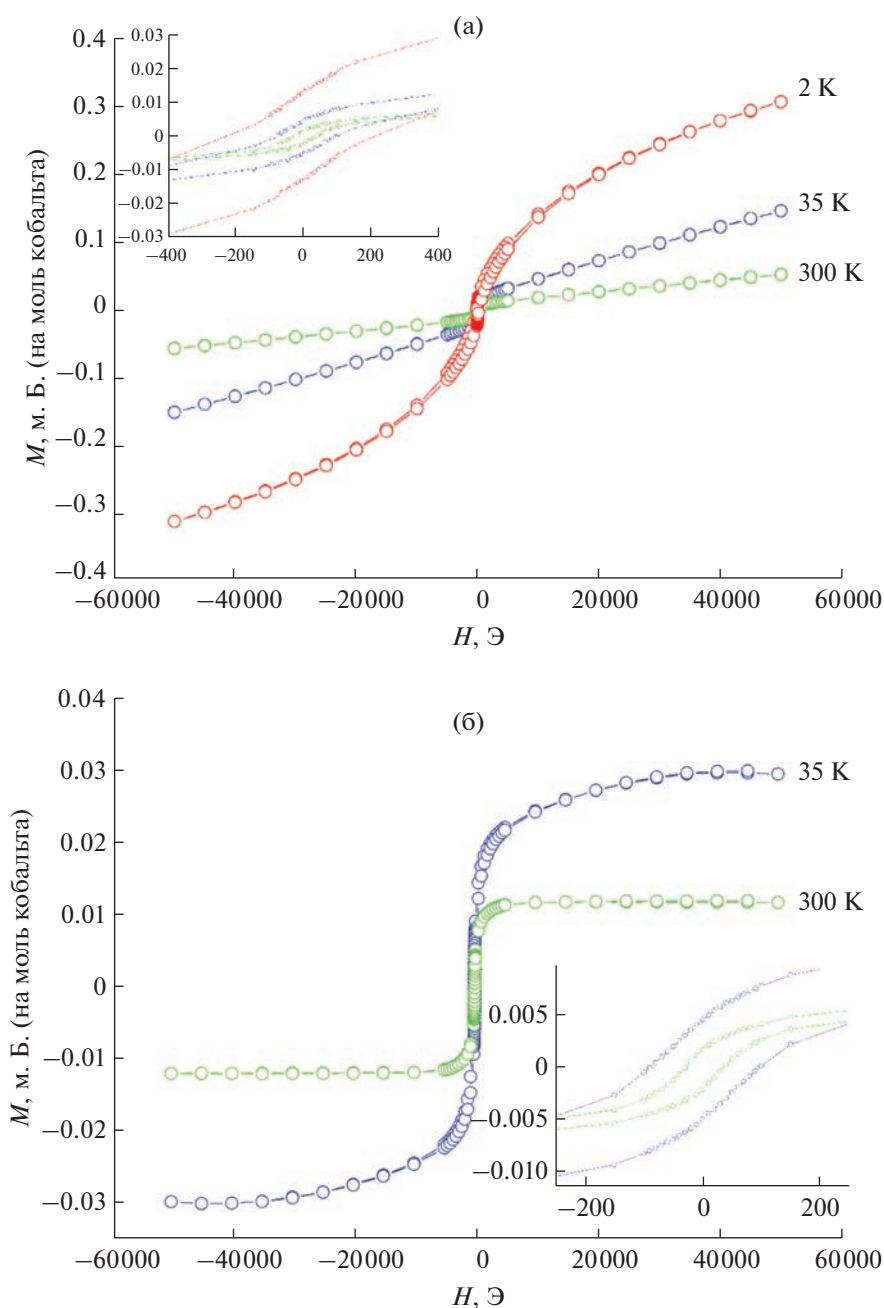


Рис. 6. Зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля для образца **d20q** в расчете на моль кобальта, полученные при температурах 2, 35 и 300 К (слева сверху показан участок в области малых магнитных полей) (а); зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля для образца **d20q** после вычитания линейного (парамагнитного) вклада (справа внизу показан участок в области малых магнитных полей) (б).

жащей ферромагнитной примеси, термодинамически стабильной выше определенной температуры и не появляющейся в менее концентрированных образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе получены и изучены две серии кобальтзамещенных халькопиритов на

основе CuGaSe_2 . Согласно результатам исследования методами РФА и РСМА, для встраивания значимого количества кобальта в решетку халькопирита необходимо проведение высокотемпературной закалки. В наиболее концентрированном образце $\text{Cu}_{0.9}\text{Ga}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Se}_2$, в котором практически весь кобальт встраивается в решетку халькопирита, возникает ферромагнетизм, сохраняющийся и при комнатной температуре.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИОНХ РАН (дифрактометр Bruker D8 Advance и магнетометр PPMS-9 Quantum Design).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №19-33-60080.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polman A., Knight M., Garnett E.C. et al. // Science. 2016. V. 352. № 6283. P. Aad4424. <https://doi.org/10.1126/science.aad4424>
2. Lee T.D., Ebong A.U. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 70. № September 2015. P. 1286. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.028>
3. Regmi G., Ashok A., Chawla P. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2020. V. 31. № 10. P. 7286. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03338-2>
4. Jaffe J.E., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 10. P. 5822. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.5822>
5. Shaukat A. // J. Phys. Chem. Solids. 1990. V. 51. № 12. P. 1413. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90024-A](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90024-A)
6. Turcu M., Kötschau I.M., Rau U. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 3. P. 1391. <https://doi.org/10.1063/1.1432126>
7. Nakada T. // Electron. Mater. Lett. 2012. V. 8. № 2. P. 179. <https://doi.org/10.1007/s13391-012-2034-x>
8. Ohno H. // Science. 1998. V. 281. № 5379. P. 951. <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951>
9. Ohno H., Chiba D., Matsukura F. et al. // Nature. 2000. V. 408. № 6815. P. 944. <https://doi.org/10.1038/35050040>
10. Chiba D., Yamanouchi H., Hatsukura F. et al. // Science. 2003. V. 301. № 5635. P. 943. <https://doi.org/10.1126/science.1086608>
11. Yamanouchi M., Chiba D., Matsukura F. et al. // Nature. 2004. V. 428. № 6982. P. 539. <https://doi.org/10.1038/nature02441>
12. Ohno H. // Phys. B: Condens. Matter. 2006. V. 376–377. № 1. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.12.007>
13. Park Y.D., Hanbicki A.T., Erwin S.C. et al. // Science. 2002. V. 295. № 5555. P. 651. <https://doi.org/10.1126/science.1066348>
14. Dietl T., Ohno H., Matsukura F. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 19. P. 195205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.195205>
15. Dietl T., Ohno H. // Rev. Mod. Phys. 2014. V. 86. № 1. P. 187. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.187>
16. Dietl T., Bonanni A., Ohno H. // J. Semicond. 2019. V. 40. № 8. P. 080301. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/40/8/080301>
17. Zhao Y.J., Freeman A.J. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 246. № 1–2. P. 145. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00042-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00042-2)
18. Freeman A.J., Zhao Y.J. // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. № 9–10. P. 1453. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00120-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00120-3)
19. Zhao Y.J., Zunger A. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys. 2004. V. 69. № 10. P. 1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.104422>
20. Kamatani T., Akai H. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2003. V. 6. № 5–6. P. 389. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2003.08.005>
21. Yao J., Kline C.N., Gu H. et al. // J. Solid. State. Chem. 2009. V. 182. № 9. P. 2579. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.014>
22. Зыкин М.А., Бушева Е.В., Аминов Т.Г. и др. // Журн. неорганич. химии. 2022. Т. 67. № 2. С. 168. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22020180>
23. Зыкин М.А., Ефимов Н.Н. // Неорганич. материалы. 2022. Т. 58. № 1. С. 21. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22010158>
24. Зыкин М.А., Ефимов Н.Н. // Изв. АН Сер. хим. 2022. № 4. P. 701.
25. Lide D.R. (ed.) // CRC Handbook of Chemistry and Physics. 84th ed. CRC Press, 2003.
26. Teruya A., Suzuki F., Aoki D. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 807. № 1. P. 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/807/1/012001>
27. Umeyama N., Tokumoto M., Yagi S. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2012. V. 51. № 5. Part 1. P. 053001. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.053001>
28. García-García F.J., Larsson A.-K., Norén L. et al. // Solid State Sci. 2004. V. 6. № 7. P. 725. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.03.030>