

ВЕСТНИК

ISSN 0869–7698

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО
ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ
НАУК

5
2021

Научный журнал

Учредители
ФГБУ ДВО РАН
ФГБУНО ЦНБ ДВО РАН

Журнал основан в 1932 г.
Издание прекращено в 1939 г.,
возобновлено в 1990 г.

ВЕСТНИК

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО
ОТДЕЛЕНИЯ

РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ
НАУК

5 (219). 2021

СОДЕРЖАНИЕ

50 лет Институту химии ДВО РАН

От Отдела химии ДВФ СО АН СССР до Института химии ДВО РАН 5

Синтез, структура и свойства комплексных соединений

Р.Л. ДАВИДОВИЧ. Координационные фторидные соединения металлов с аминокислотами – новый класс комплексных фторидов металлов 9

Р.Л. ДАВИДОВИЧ, В.Б. ЛОГВИНОВА, Е.И. ВОЙТ, Е.Б. МЕРКУЛОВ, Т.А. КАЙДАЛОВА. Комплексные фториды галлия(III) с аминокислотой глицином: синтез и исследование 33

Физикохимия поверхности и наноразмерных систем

А.Б. ПОДГОРБУНСКИЙ, И.М. ИМШИНЕЦКИЙ, Д.В. МАШТАЛЯР, А.С. ГНЕДЕНКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Использование синтетического наноразмерного гидроксипатита для формирования биоактивных антикоррозионных покрытий на магнии 43

А.С. ГНЕДЕНКОВ, В.С. ФИЛОНИНА, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, В.И. СЕРГИЕНКО, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Гибридные полимерсодержащие покрытия, импрегнированные ингибитором коррозии, для защиты био-резорбируемых магниевых имплантатов 56

Перспективные материалы

Д.П. ОПРА, А.К. ЦВЕТНИКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, В.И. СЕРГИЕНКО, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Электродные материалы с улучшенными характеристиками для литиевых и натриевых электрохимических источников тока: результаты и перспективы (Обзор) 65

А.К. ЦВЕТНИКОВ. Энерго- и ресурсосберегающие материалы на основе ультрадисперсного низкомолекулярного политетрафторэтилена 79

А.Б. СЛОБОДЮК, М.М. ПОЛЯНЦЕВ, В.К. ГОНЧАРУК, В.Я. КАВУН. Функциональные материалы с высокой ионной проводимостью на основе трифторида висмута 95

Н.А. ДИДЕНКО, Е.И. ВОЙТ, К.А. САЯНКИНА, А.Б. СЛОБОДЮК, А.В. ГЕРАСИМЕНКО. Влияние гидратного числа на строение, термические свойства и характер ионной подвижности в кристаллогидратах фторидоцирконатов с катионами цинка 107

Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ, М.В. БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ, М.А. МЕДКОВ. Экстракционно-пиролитический метод получения функциональных материалов на основе оксидов металлов: возможности и перспективы 123

Химия окружающей среды и химическая технология

С.В. СУХОВЕРХОВ, П.А. ЗАДОРОЖНЫЙ, Н.В. ПОЛЯКОВА. Применение инструментальных методов для анализа объектов нефтепромысловых химии 134

М.А. МЕДКОВ, Г.Ф. КРЫСЕНКО, Д.Г. ЭПОВ, Е.Э. ДМИТРИЕВА, П.В. СИТНИК. Очистка флотационных графитовых концентратов с использованием бифторида и сульфата аммония 144

Ученые Дальнего Востока

На первое место он ставил человеческие отношения. (К 85-летию со дня рождения Виктора Юрьевича Глущенко). В.И. СЕРГИЕНКО, Т.Ю. БУТЕНКО 152

Главный редактор вице-президент РАН академик РАН В.И. СЕРГИЕНКО

Заместитель главного редактора В.С. ЖЕРДЕВ

Ответственный секретарь Л.А. РУСОВА

Редакционная коллегия:

- | | |
|---|---|
| акад. РАН А.В. АДРИАНОВ | – научный руководитель (президент) Национального научного центра морской биологии им. А.В. Жирмунского ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН В.А. АКУЛИЧЕВ | – научный руководитель Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН Д.Л. АМИНИН | – зав. лабораторией Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН П.Я. БАКЛАНОВ | – научный руководитель Тихоокеанского института географии ДВО РАН, Владивосток |
| д-р биол. наук В.Ю. БАРКАЛОВ | – главный научный сотрудник Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН В.В. БОГАТОВ
(зам. главного редактора) | – главный ученый секретарь ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН С.Ю. БРАТСКАЯ | – зав. лабораторией Института химии ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН Б.А. ВОРОНОВ | – научный руководитель Института водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск |
| чл.-корр. РАН С.В. ГНЕДЕНКОВ | – директор Института химии ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН А.А. ГОНЧАРОВ | – директор Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН Е.И. ГОРДЕЕВ | – научный руководитель Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский |
| акад. РАН М.А. ГУЗЕВ | – директор Института прикладной математики ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН Г.И. ДОЛГИХ | – зав. отделом Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток |
| д.г.-м.н. О.В. ДУДАРЕВ | – главный научный сотрудник Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН Ю.Н. ЖУРАВЛЁВ | – научный руководитель Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток |
| д.х.н. А.И. КАЛИНОВСКИЙ | – главный научный сотрудник Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН А.Г. КЛЫКОВ | – зав. отделом Федерального научного центра агробиотехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки, Уссурийск |
| чл.-корр. РАН П.В. КРЕСТОВ | – директор Ботанического сада-института ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН Ю.Н. КУЛЬЧИН | – научный руководитель Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН В.Л. ЛАРИН | – научный руководитель Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН, Владивосток |
| д.б.н. А.С. ЛЕЛЕЙ | – зав. лабораторией Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток |
| д.г.-м.н. Ю.А. МАРТЫНОВ | – зав. лабораторией Дальневосточного геологического института ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН П.А. МИНАКИР | – научный руководитель Института экономических исследований ДВО РАН, Хабаровск |
| д.х.н. А.Г. МИРОЧНИК | – зав. лабораторией Института химии ДВО РАН, Владивосток |
| д.г.-м.н. А.Ю. ОЗЕРОВ | – директор Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский |
| чл.-корр. РАН Ю.М. ПЕРЕЛЬМАН | – зам. директора по научной работе Дальневосточного научного центра физиологии и патологии дыхания, Благовещенск |
| д.ф.-м.н. С.В. ПРАНЦ | – зав. отделом Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН В.А. СТОНИК | – научный руководитель Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН Е.Я. ФРИСМАН | – научный руководитель Института комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН, Биробиджан |
| акад. РАН А.И. ХАНЧУК | – научный руководитель Дальневосточного геологического института ДВО РАН, Владивосток |
| д.г.-м.н. Р.Б. ШАКИРОВ | – зам. директора по научной работе Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток |

Scientific journal

Founders

Far East Branch of RAS

Central Scientific Library, FEB RAS

The journal was found in 1932

The publication was discontinued in 1939,
was resumed in 1990

VESTNIK

OF THE FAR EAST BRANCH

OF THE RUSSIAN
ACADEMY
OF SCIENCES

5 (219). 2021

CONTENTS

50 years of the Institute of Chemistry, FEB RAS

From Chemistry Department of the Far Eastern Division of the Siberian Branch of USSR Academy of Sciences to the Institute of Chemistry, FEB RAS 5

Synthesis, structure and properties of complex compounds

R.L. DAVIDOVICH. Fluoride coordination compounds of metals with amino acids – a new class of fluoride metal complexes 9

R.L. DAVIDOVICH, V.B. LOGVINOVA, E.I. VOIT, E.B. MERKULOV, T.A. KAIDALOVA. Fluoride complexes of gallium(III) with glycine amine acid: synthesis and investigation 33

Physicochemistry of surface and nanosized systems

A.B. PODGORBUNSKY, I.M. IMSHINETSKIY, D.V. MASHTALYAR, A.S. GNEDENKOV, S.L. SINEBRUKHOV, S.V. GNEDENKOV. Anticorrosive bioactive coatings with synthetic nanosized hydroxyapatite prepared on magnesium 43

A.S. GNEDENKOV, V.S. FILONINA, S.L. SINEBRYUKHOV, V.I. SERGIENKO, S.V. GNEDENKOV. Hybrid polymer-containing coatings, impregnated with a corrosion inhibitor, formed for protection of biodegradable magnesium alloys 56

Advanced materials

D.P. OPRA, A.K. TSVETNIKOV, S.L. SINEBRYUKHOV, V.I. SERGIENKO, S.V. GNEDENKOV. Electrode materials with improved characteristics for lithium and sodium electrochemical power sources: progress and prospects (A review) 65

A.K. TSVETNIKOV. Energy- and resource-saving materials based on ultrafine low molecular weight polytetrafluoroethylene 79

A.B. SLOBODYUK, M.M. POLYANTSEV, V.K. GONCHARUK, V.Ya. KAVUN. Functional materials with high ionic conductivity based on bismuth trifluoride 95

N.A. DIDENKO, E.I. VOIT, K.A. SAYANKINA, A.B. SLOBODYUK, A.V. GERASIMENKO. Effect of the hydration number on the structure, thermal properties and ionic mobility in fluoridezirconates crystallohydrates with zinc cations 107

N.I. STEBLEVSKAYA, M.V. BELOBELETSKAYA, M.A. MEDKOV. Extraction-pyrolytic method for obtaining functional materials based on metal oxides: possibilities and prospects 123

Environmental chemistry

S.V. SUKHOVERKHOV, P.A. ZADOROZHNY, N.V. POLYAKOVA. Application of instrumental methods for oilfield chemistry objects analysis 134

M.A. MEDKOV, G.F. KRYSENKO, D.G. EPOV, E.E. DMITRIEVA, P.V. SITNIK. Purification of flotation graphite concentrates using ammonium bifluoride and sulphate 144

Scientists of the Far East

He put human relations first. (To the 85th anniversary of Viktor Yur'yevich Glushchenko). V.I. SERGIENKO, T.Yu. BUTENKO 152

Chief Editor V. I. SERGIENKO, Academician, Vice-President of RAS

Deputy Chief Editor V.S. ZHERDEV

Executive Secretary L.A. RUSOVA

Editorial staff:

- | | |
|---|---|
| A.V. ADRIANOV, Academician of RAS | – Research Supervisor (President), A.V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology, FEB RAS, Vladivostok |
| V. A. AKULICHEV, Academician of RAS | – Research Supervisor, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| D.L. AMININ, Corresponding Member of RAS | – Chief of Laboratory, G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok |
| P.Ya. BAKLANOV, Academician of RAS | – Research Supervisor, Pacific Geographical Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| V.Y. BARKALOV, Doctor of Biological Sciences | – Principal Researcher, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok |
| V.V. BOGATOV, Academician of RAS (Deputy Chief Editor) | – Chief Scientific Secretary, FEB RAS, Vladivostok |
| S.Yu. BRATSKAYA, Corresponding Member of RAS | – Chief of Laboratory, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok |
| G.I. DOLGIKH, Academician of RAS | – Head of the Department, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| O.V. DUDAREV, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences | – Chief Researcher, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| E.Ya. FRISMAN, Corresponding Member of RAS | – Research Supervisor, Institute of Complex Analysis of Regional Problems, FEB RAS, Birobidzhan |
| S.V. GNEDENKOV, Corresponding Member of RAS | – Director, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok |
| A.A. GONCHAROV, Corresponding Member of RAS | – Director, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok |
| E.I. GORDEEV, Academician of RAS | – Research Supervisor, Institute of Volcanology and Seismology, FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky |
| M.A. GUZEV, Academician of RAS | – Director, Institute of Applied Mathematics, FEB RAS, Vladivostok |
| A.I. KALINOVSKY, Doctor of Chemistry | – Principal Researcher, G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok |
| A.I. KHANCHUK, Academician of RAS | – Research Supervisor, Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| A.G. KLYKOV, Corresponding Member of RAS | – Head of the Department, Federal Scientific Center of Agrobiotechnology in the Far East named after A.K. Chaika, Ussuriysk |
| P.V. KRESTOV, Corresponding Member of RAS | – Director, Botanical Garden-Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| Yu.N. KULCHIN, Academician of RAS | – Research Supervisor, Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok |
| V.L. LARIN, Academician of RAS | – Research Supervisor, Institute of History, Archaeology and Ethnography of the Peoples of the Far East, FEB RAS, Vladivostok |
| A.S. LELEJ, Doctor of Biological Sciences | – Chief of Laboratory, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok |
| Yu.A. MARTYNOV, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences | – Chief of Laboratory, Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| P.A. MINAKIR, Academician of RAS | – Research Supervisor, Economic Research Institute, FEB RAS, Khabarovsk |
| A.G. MIROCHNIK, Doctor of Chemistry | – Chief of Laboratory, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok |
| A.Yu. OSEROV, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences | – Director, Institute of Volcanology and Seismology, FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky |
| Yu.M. PERELMAN, Corresponding Member of RAS | – Deputy Director for Science, Far Eastern Scientific Center of Physiology and Pathology of Respiration, Blagoveshchensk |
| S.V. PRANTS, Doctor of Physical-Mathematical Sciences | – Head of the Department, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| R.B. SHAKIROV, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences | – Deputy Director for Research, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok |
| V.A. STONIK, Academician of RAS | – Research Supervisor, G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok |
| B.A. VORONOV, Corresponding Member of RAS | – Research Supervisor, Institute of Water and Ecological Problems, FEB RAS, Khabarovsk |
| Yu.N. ZHURAVLEV, Academician of RAS | – Research Supervisor, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok |

УДК 001.89

DOI: 10.37102/0869-7698_2021_219_05_01

От Отдела химии ДВФ СО АН СССР до Института химии ДВО РАН

1 июля 1971 г. в соответствии с решением коллегии Государственного комитета Совета министров СССР по науке и технике от 12.02.1971 г. № 10 и постановлением Президиума АН СССР от 10.06.1971 г. № 516 на базе Отдела химии ДВНЦ АН СССР в г. Владивостоке был создан Институт химии ДВНЦ АН СССР.

Первым директором института был назначен член-корреспондент АН СССР Юрий Владимирович Гагаринский.

Институту утвердили следующие научные направления:

- разработка основ химической технологии комплексного использования минеральных ресурсов Дальнего Востока, включая химические ресурсы моря;
- разработка методов извлечения цветных металлов, редких и рассеянных элементов и их соединений, в том числе из минералов и руд месторождений Тихоокеанского рудного пояса;
- изучение химии неорганических микро- и макрокомпонентов морской воды и разработка возможных методов их рационального извлечения;
- изучение простых и комплексных соединений редких элементов, их кристаллических структур и химических связей методами радиоспектроскопии и другими физическими методами;
- использование полученных данных для разработки методов синтеза неорганических материалов с заданными свойствами.

В первый год работы институт имел в своем составе 105 сотрудников, в том числе 1 доктора наук и 11 кандидатов наук. В институте было 9 научных подразделений-



Первое здание Института химии ДВНЦ АН СССР, 1971 г.

лабораторий: неорганической химии (заведующий – чл.-корр. АН СССР, д.х.н., профессор Ю.В. Гагаринский), физических методов исследований, химии комплексных соединений (заведующий – к.х.н. Р.Л. Давидович), химии редких металлов (к.х.н. М.А. Михайлов), электрохимии (к.х.н. Н.Я. Коварский), химии морской воды (к.х.н. О.Е. Преснякова), физико-химических основ обогащения руд (к.т.н. Ю.М. Глебов), химической технологии (к.т.н. М.Я. Ямпольская), углехимии (к.т.н. В.В. Опритов).

Юрий Владимирович Гагаринский придавал большое значение использованию физических методов в химических исследованиях, подготовке соответствующих специалистов. За сравнительно небольшой срок он создал сплоченный, целеустремленный творческий коллектив ученых, обладающих глубокими профессиональными знаниями.

В том же году состоялся переезд института из здания по ул. Ленинской, 50 в Академгородок, в новое здание по адресу проспект 100-летия Владивостока, 159.

В последующие годы директорами Института химии были:

- член-корреспондент АН СССР Евгений Георгиевич Ипполитов (1977–1983 гг.),
- член-корреспондент РАН Виктор Юрьевич Глушенко (1984–1990 и 1995–2002 гг.),
- член-корреспондент РАН (академик с 1997 г.) Вячеслав Михайлович Бузник (1990–1995 гг.),
- академик Валентин Иванович Сергиенко (2002–2017 гг.).

С 2017 г. институтом руководит член-корреспондент РАН Сергей Васильевич Гнеденков.

Сегодня основными научными направлениями Института химии ДВО РАН являются фундаментальные исследования физико-химических проблем направленного синтеза веществ и создание на их основе функциональных материалов с уникальными свойствами, перспективных для морских технологий и техники, развитие теоретических основ комплексного использования техногенного и природного сырья Дальнего Востока, включая ресурсы моря (утверждены постановлением Отделения химии и наук о материалах РАН от 23.12.2008 г. № 644).

В структуру института входят 25 научных подразделений.

Отдел строения вещества (руководитель – академик Валентин Иванович Сергиенко). Лаборатории: рентгеноструктурного анализа (заведующий – к.х.н. Андрей Владимирович Герасименко), электронного строения и квантово-химического моделирования (заведующий – д.ф.-м.н., профессор Александр Юрьевич Устинов), химической радиоспектроскопии (заведующий – к.х.н. Арсений Борисович Слободюк), группа исследования магнитных свойств вещества (руководитель – к.х.н. Иван Анатольевич Ткаченко).

Отдел электрохимических систем и процессов модификации поверхности (руководитель – чл.-корр. РАН, профессор Сергей Васильевич Гнеденков). Лаборатории: нестационарных поверхностных процессов (заведующий – д.х.н., доцент Сергей Леонидович Синебрюхов), композиционных покрытий биомедицинского назначения (заведующий – д.х.н. Дмитрий Валерьевич Машталяр), функциональных электрохимически активных материалов (заведующий – к.х.н. Денис Павлович Опра), электрохимических процессов (заведующий – к.х.н. Владимир Сергеевич Егоркин).

Отдел сорбционных технологий и функциональных материалов (руководитель – чл.-корр. РАН, профессор РАН Светлана Юрьевна Братская). Лаборатории: органических и гибридных функциональных материалов (заведующая – чл.-корр. РАН, профессор С.Ю. Братская), сорбционных процессов (заведующий – к.х.н. Андрей Михайлович Егорин), группа инновационных технологий (руководитель – Денис Витальевич Червонецкий).

Информационно-аналитический отдел интеллектуальной собственности (заведующая – к.х.н. Юлия Леонидовна Буркова).

Лаборатории:

- химии редких металлов (заведующий – к.х.н. Александр Евгеньевич Панасенко),
- фторидных материалов (заведующая – д.х.н. Лидия Николаевна Игнатьева),



Новый лабораторный корпус принял химиков в 2011 г.

- переработки минерального сырья (заведующий – д.х.н., профессор Михаил Азаревич Медков),
- защитных покрытий и морской коррозии (заведующий – д.т.н., профессор Павел Сергеевич Гордиенко),
- молекулярного и элементного анализа (заведующий – к.х.н. Святослав Валерьевич Суховерхов),
- светотрансформирующих материалов (заведующий – д.х.н. Анатолий Григорьевич Мирочник),
- коллоидных систем и межфазных процессов (заведующий – чл.-корр. РАН Юрий Анатольевич Щипунов),
- электронно-физических методов исследования (заведующий – д.ф.-м.н. Альберт Муктасимович Зиатдинов),
- оптических материалов (заведующий – д.х.н., профессор Владимир Кириллович Гончарук),
- плазменно-электролитических процессов (и.о. заведующего – к.х.н. Ирина Викторовна Лукиянчук)
- композиционных и керамических функциональных материалов (заведующий – к.х.н. Евгений Константинович Папынов).

Инженерно-технологический центр (заведующий – д.т.н. Александр Алексеевич Юдаков).

Морская коррозионная станция (начальник – к.б.н. Елена Николаевна Толстоконева).

При институте функционирует **Центр коллективного пользования «Дальневосточный центр структурных исследований»** (руководитель – чл.-корр. РАН, профессор Сергей Васильевич Гнеденков).

Сегодня в составе Института химии 270 человек, из них 133 научных сотрудника, в том числе 2 академика, 3 члена-корреспондента РАН, 22 доктора наук, 66 кандидатов наук; 42,1 % научных сотрудников в возрасте до 39 лет.

Три сотрудника носят почетное звание заслуженный деятель науки Российской Федерации: д.х.н., профессор Р.Л. Давидович, д.х.н., профессор В.Е. Карасев, д.т.н., профессор П.С. Гордиенко.

Совместными усилиями руководства и всего коллектива в Институте химии ДВО РАН создана современная, соответствующая мировому уровню приборная и методическая база для изучения физико-химических проблем направленного синтеза соединений и создания на их основе новых материалов, в том числе нанокompозитов с уникальными свойствами, установления их состава и структуры, а также для разработки теоретических основ комплексного использования природного и техногенного сырья Дальнего Востока, включая ресурсы моря. В исследованиях широко используются методы структурного анализа, рентгеновской флюоресценции, импедансной спектроскопии, локальных сканирующих методов анализа, ядерного магнитного резонанса, ядерного квадрупольного резонанса, атомной абсорбции, туннельной и атомно-силовой спектроскопии, дифференциального термического анализа и термогравиметрии, нейтронно-активационного анализа и др. Большое внимание уделяется профессиональному росту сотрудников института.

Высокий уровень исследований, проводимых в институте, признан научным сообществом. Научные результаты института регулярно включаются в отчеты об основных и важнейших достижениях Российской академии наук. Некоторые фундаментальные и прикладные работы оценены на мировом уровне.

Использованы материалы, опубликованные в журнале «Вестник ДВО РАН», 2011, № 5.



Сотрудники Института химии ДВО РАН у входа в лабораторный корпус

УДК 541.49:(546.68+546.831+546.863+546.882)'161+577.112.3

DOI: 10.37102/0869-7698_2021_219_05_02

Р.Л. ДАВИДОВИЧ

Координационные фторидные соединения металлов с аминокислотами – новый класс комплексных фторидов металлов

Создан новый класс комплексных фторидов металлов – координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами. Установлено образование двух типов координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами – нейтральных молекулярных и анионных координационных соединений. В молекулярных координационных фторидных соединениях металлов аминокислоты присутствуют в депротонированной цвиттер-ионной форме и являются лигандами. Они координируются к атому металла карбоксильными атомами кислорода аминокислоты, формируя вместе с атомами фтора координационный полиэдр металла. Анионные координационные фторидные соединения металлов содержат аминокислоты в протонированном состоянии, выступающие в качестве катионов координационного соединения. Получены и исследованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа 34 координационные фторидные соединения металлов III–V групп с различными аминокислотами. Для 22 из них определены кристаллические структуры. Обсуждается строение полученных координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами.

Ключевые слова: аминокислота, комплексный фторид, молекулярное соединение, анионное соединение, катион, лиганд, кристаллическая структура, ИК-спектр.

Fluoride coordination compounds of metals with amino acids – a new class of fluoride metal complexes.
R.L. DAVIDOVICH (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

It has been formed a new class of fluoride complexes of metals – coordination fluoride compounds of metals with amino acids. It has been defined two types of coordination fluoride compounds of metals with amino acids – neutral molecular and anionic coordination compounds. In molecular coordination fluoride compounds of metals, the amino acids have deprotonated zwitterionic form and are ligands. The amino acids are coordinated to the metal atom with the carboxyl oxygen atoms of amino acid forming the coordination metal polyhedron along with fluorine atoms. Anionic coordination fluoride compounds of metals contain amino acids in protonated state, as cations in coordination compounds. 34 fluoride coordination compounds of III–V group metals with various amino acids are synthesized and investigated by IR spectroscopy and X-ray diffraction methods. Crystal structures are determined for 22 of them. The structure of the obtained coordination fluoride compounds of metals with amino acids is being discussed.

Key words: amino acid, fluoride complex, molecular compound, anionic compound, cation, ligand, crystal structure, IR spectra.

Введение

Комплексные фториды металлов представляют собой обширный класс неорганических соединений и играют важную роль в современной технике и технологии. Проведено фундаментальное исследование химии и строения фторидных и разнолигандных фторадидоксидных соединений металлов III–V групп Периодической системы и уранила. Синтезированы и всесторонне изучены более 600 новых фторидных и смешанно-

ДАВИДОВИЧ Рувен Лейзерович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: davidovich@ich.dvo.ru; ruven.davidovich@gmail.com

лигандных комплексных соединений металлов с одно- и двухвалентными катионами, со смешанными катионами, а также протонированными катионами органических оснований. Примерно для 160 из них исследована кристаллическая структура. Создан новый раздел координационной химии – химия и стереохимия фторидных и разнолигандных фторацидокомплексных соединений металлов. Обоснована и сформулирована концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов, являющаяся закономерной основой образования комплексных фторидов и формирования их кристаллических структур.

Полученные фторидные комплексные соединения металлов систематизированы и опубликованы в трех атласах [6, 7, 24], а также в монографии [11] и многочисленных научных статьях, в том числе в 10 обзорных работах, изданных в высокорейтинговых отечественных и международных журналах.

С целью дальнейшего развития координационной химии фторидов металлов обращено внимание на возможность применения в качестве объектов для осуществления синтеза комплексных фторидов простейших аминокислот, играющих исключительно важную роль в биологических системах и благодаря особенности их состава и строения представляющих значительный интерес для стереохимических исследований.

Выбор простейших аминокислот для проведения синтеза комплексных фторидов не случаен. Ранее впервые были синтезированы и исследованы новые классы комплексонов и смешанных комплексонов металлов III–V групп с полидентатными хелатными лигандами – анионами amino- и полиаминополикарбоновых кислот. Результаты этих исследований опубликованы в монографии [9], обзорных статьях [25, 36] и представлены в кандидатской диссертации [15].

Впервые получены комплексные соединения фторида металла (сурьмы(III)) с аминокислотой глицином [8], послужившие основой для создания нового класса комплексных фторидов металлов – координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами. Установлено образование двух типов координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами – нейтральных молекулярных и анионных координационных соединений.

В настоящей статье обобщены результаты синтеза и исследования координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами – соединений нового класса комплексных фторидов металлов.

1. Молекулярные координационные фторидные соединения металлов с аминокислотами

В молекулярных координационных фторидных соединениях металлов аминокислоты присутствуют в депротонированной цвиттер-ионной форме и являются лигандами. Они координируются к атому металла карбоксильными атомами кислорода монодентатно, бидентатно циклически или бидентатно мостиково, формируя вместе с атомами фтора координационный полиэдр металла.

1.1. Молекулярные координационные фторидные соединения сурьмы(III) с аминокислотами

SbF₃-Gly

В работе [8] впервые получены фторидные соединения сурьмы(III) с простейшей аминокислотой глицином состава GlySbF₃, GlySb₂F₆, GlySbOF и GlyHSbF₄. Они были отнесены к новому классу комплексных фторидов металлов – координационным фторидным соединениям металлов с аминокислотами. Характер координации молекулы глицина в этих соединениях и их возможное строение предварительно установлены методами ИК-спектроскопии и ЯКР.

Молекула глицина в водном растворе и кристаллическом состоянии находится в цвиттер-ионной форме ($^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$). В ИК-спектре глицина депротонированной карбоксильной группе соответствует полоса поглощения при $\sim 1600\text{ см}^{-1}$. Наличие в ИК-спектрах синтезированных соединений GlySbF_3 , GlySb_2F_6 и GlySbOF полос поглощения в области $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ и отсутствие полос поглощения при $\sim 1700\text{ см}^{-1}$, характерных для валентных колебаний соответственно депротонированной и протонированной карбоксильной группы COOH , свидетельствуют о вхождении молекул глицина в эти соединения в цвиттер-ионной форме и образовании ими посредством атомов кислорода карбоксильных групп COO^- координационных связей с атомами сурьмы(III), т.е. формировании молекулярных координационных соединений.

Смещение в коротковолновую область частоты валентного колебания группы COO^- в ИК-спектре GlySbF_3 на $\sim 50\text{ см}^{-1}$ по сравнению с соответствующей частотой в ИК-спектре аминокислоты глицина указывает на образование в соединении сравнительно прочной координационной связи между лигандом и группой SbF_3 , что подтверждено результатами ЯКР и рентгеноструктурного исследования [8].

Кристаллическая структура координационного соединения GlySbF_3 образована молекулярными комплексами $[\text{GlySbF}_3]$ (**1**) (рис. 1), объединенными водородными связями в трехмерное образование (цифра жирным шрифтом соответствует номеру соединения в табл. 1, 2). Координационный полиэдр атома Sb в структуре **1**, окруженного тремя атомами фтора и атомом кислорода (табл. 1), имеет конфигурацию ψ -тригональной бипирамиды с вакантной вершиной в экваториальной плоскости, занятой неподеленной электронной парой иона Sb^{3+} ($\text{SbF}_3\text{OE}_{\text{eq}}$), что соответствует модели VSEPR Р. Гиллеспи [5]. Найденная в структуре **1** длина связи Sb-O_2 , равная $2,24\text{ \AA}$, является кратчайшей среди длин связей Sb-O в исследованных структурах молекулярных соединений на основе SbF_3 [1]. При координации молекулы Gly к атому Sb атомом кислорода O_2 имеет место перераспределение длин связей в карбоксильной группе COO^- : связь C-O_2 удлиняется до $1,284(5)\text{ \AA}$, а связь C-O_1 укорачивается до $1,214(5)\text{ \AA}$, становясь равной длине двойной связи C=O (в структуре молекулы $\beta\text{-Gly}$ связи C-O в группе COO^- составляют $1,253\text{ \AA}$ [28]).

В синтезированном молекулярном соединении GlySb_2F_6 (**2**) молекула глицина объединяет две группы SbF_3 , выступая в качестве бидентатного мостикового лиганда. Высказано предположение, что связи SbF_3 с атомами кислорода лиганда в соединении **2** являются значительно более слабыми, чем в соединении **1**. Результаты ИК- и ЯКР-исследований соединения **2** подтвердили это предположение. Величина сдвига $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ в ИК-спектре молекулярного соединения **2**, которую можно рассматривать как величину прочности связи Sb-O в соединении, составляет $\sim 3\text{--}15\text{ см}^{-1}$. Отметим, что в ИК-спектре GlySbF_3 она равна $\sim 50\text{ см}^{-1}$. По данным ЯКР-исследования [12] в соединении **2** содержатся два неэквивалентных сорта атомов сурьмы(III), отличающихся длинами и соответственно прочностью образуемых ими связей с атомами O лиганда.

Исследования координационного молекулярного соединения GlySb_2F_6 (**3**) методами рентгеноструктурного анализа и колебательной спектроскопии [2, 34] полностью подтвердили заключения о строении соединения и характере связей Sb-O в структуре, сделанные в работе [8] на основании результатов ИК- и ЯКР-исследований.

Кристаллическая структура координационного молекулярного соединения GlySb_2F_6 [2, 34] образована молекулами SbF_3 , объединенными атомами кислорода бидентатно-мостиковой карбоксильной группы молекулы глицина в димерные комплексы $[\text{SbF}_3\text{GlySbF}_3]$

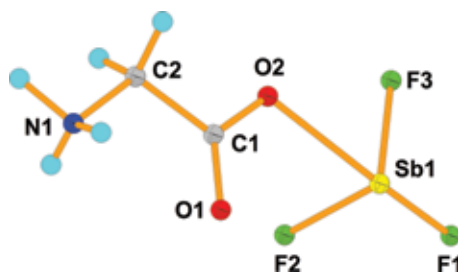


Рис. 1. Строение молекулярного комплекса $[\text{GlySbF}_3]$ в структуре **1**

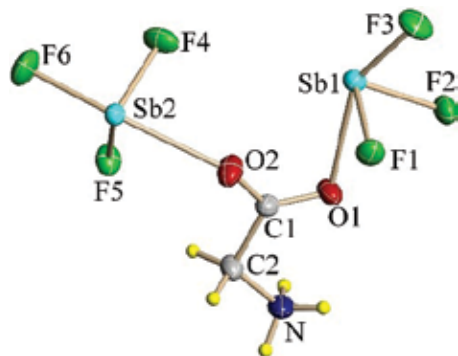
Избранные длины связей в структурах молекулярных координационных соединений SbF_3 с аминокислотами

№	Соединение	Sb-F _к , * Å	Sb-F _м , **Å	Sb-O(2), Å	Sb-O(1), Å	C-O(1), Å	C-O(2), Å	Источник
1	GlySbF ₃	2,028(3) 1,932(3) 1,920(3)	2,974(2)	2,240(3)	3,051(3)	1,214(5)	1,284(5)	[8]
2	GlySb ₂ F ₆ ***							[8]
3	GlySb ₂ F ₆	Sb1 1,938(1) 1,983(1) 1,963(1) Sb2 1,933(2) 1,961(1) 1,984(2)	Sb1 2,555(2) Sb2 2,591(1) 2,674(2)	Sb2 2,440(2)	Sb1 2,531(1)	1,244(2)	1,262(2)	[2, 34]
4	GlySbOF***							[8]
5	<i>DL</i> -ValSbF ₃	1,926(1) 1,962(2) 1,964(2)	2,882(2)	2,552(2)	2,524(2)	1,264(3)	1,245(4)	[13]
6	<i>L</i> -LeuSbF ₃	1,974(1) 1,950(1) 1,925(1)	2,862(1)	2,562(1)	2,475(1)	1,266(1)	1,245(1)	[18]
7	<i>L</i> -PhenSbF ₃	1,919(1) 1,956(1) 1,971(1)	2,877(1)	2,557(1)	2,506(1)	1,261(2)	1,250(2)	[19]
8	(Gly) ₂ GaF ₃ ·2HF***							

*Длина концевой связи Sb-F_к.**Длина мостиковой связи Sb-F_м.

***Соединения впервые получены, структурно не исследованы.

(рис. 2). Каждый из двух кристаллографически независимых атомов Sb1 и Sb2 в структуре окружен тремя атомами F и одним атомом O карбоксильной группы аминокислоты (табл. 1). С учетом первичных связей Sb-F координационные полиэдры атомов Sb1 и Sb2 в структуре GlySb₂F₆ представляют собой ψ -тригональные пирамиды SbF₃E. При включении в окружение Sb1 и Sb2 атома кислорода мостиковой карбоксильной группы COO⁻ (Sb1-O 2,531(1) и Sb2-O 2,440(2) Å) ψ -тригональные пирамидальные полиэдры SbF₃E трансформируются в весьма искаженные ψ -тригонально-бипирамидальные координационные полиэдры SbF₃OEq с существенно различающимися длинами аксиальных связей (Sb2-O2 2,440(2), Sb2-F6 1,984(2) Å и Sb1-O1 2,531(1), Sb1-F3 1,963(1) Å).

Рис. 2. Строение димерного молекулярного комплекса $[\text{GlySb}_2\text{F}_6]$ в структуре **3** [2]

Мостиковые связи Sb-O1 2,531(1) и Sb-O2 2,440(2) Å в структуре соединения **3** значительно длиннее связи Sb-O2 (2,24 Å) в структуре GlySbF₃, что свидетельствует о существенном ослаблении связей Sb-O в **3** по сравнению со структурой **1**. Наличие в структуре **3** сравнительно слабых Sb-O связей подтверждено также результатами исследования колебательного спектра соединения GlySb₂F₆ [2].

Избранные длины связей в структурах анионных координационных соединений металлов с аминокислотами

№	Соединение	Sb-F _{co} , Å*	Sb-F _{ax} , Å**	O-H...F, Å	C-O(1), Å	C-O(2), Å	Источник
9	(GlyH)[SbF ₄]	1,907(4) 1,909(3) 2,041(3) 2,095(2)	3,121(4)	O(2)-H(2)...F(3) 2,552(5)	1,206(7)	1,325(6)	[8]
10	(β-AlaH)[SbF ₄]·H ₂ O	1,931(1) 1,950(1) 2,031(1) 2,187(1)	2,669(1)	O(2)-H(2)...F(3) 2,563(2)	1,202(2)	1,308(3)	[20]
11	(β-AlaH)[SbF ₄]	1,919(2) 1,926(2) 2,052(2) 2,101(2)	2,862(2)	O(2)-H(2)...F(3) 2,578(3)	1,218(3)	1,312(3)	[20]
12	(DL-ValH)[SbF ₄]·H ₂ O	1,922(1) 1,939(1)– 2,042(1) 2,134(1)	2,584(1)	O(1)-H(1)...F(4) 2,550(1)	1,307(1)	1,204(2)	[13, 21]
13	(DL-SerH)[SbF ₄]	1,945(2) 1,947(2) 2,054(2) 2,112(2)	2,556(2)	O(1)-H(1)...F(4) 2,600(2) O(3)-H(3)...O(1) 2,651(3)	C-O(3) 1,313(2)	1,202(2)	[22]
14	(L-LeuH)[SbF ₄]	Sb1 1,931(4) 1,941(5) 1,964(5) Sb2 1,927(4) 2,059(4) 2,086(4) 2,100(6) 2,120(5)	Sb1 2,366(5) 2,430(5)	O(1)-H(1)...F(7) 2,588(7)	1,302(8) 1,304(8)	1,192(8) 1,209(8)	[23]

№	Соединение	Sb-F, Å*	Sb-F, Å**	O-H...F, Å	C-O(1), Å	C-O(2), Å	Источник
15	(DL-SerH)[Sb ₂ F ₇]	Sb1 1,922(1) 1,939(2) 1,971(1) Sb2 1,944(1) 1,946(2)– 1,989(1)	Sb1 2,361(2) Sb2 2,314(2)	O(3)-H(3)...O(1) 2,638(3) O(1)-H(1)...F(3) 2,683(3)	1,311(3)	1,200(3)	[17]
16	(GlyH) ₃ [InF ₆]	2,068(1) × 3 2,042(1) × 3		O(2)-H(2)...F(2) 2,454(2)	1,305(1)	1,210(1)	[33]
17	(β-AlaH)[InF ₄ (H ₂ O) ₂]·0,5H ₂ O	2,043(1)– 2,059(1) In-H ₂ O 2,150(1) 2,152(1)			1,319(1)	1,206(1)	[27]
18	(β-AlaH) ₂ [InF ₅ (H ₂ O)]·2H ₂ O	2,056(1)– 2,09(1) In-H ₂ O 2,12(2)			1,270(1)	1,265(1)	[27]
19	(GlyH)[ZrF ₃]·2H ₂ O	1,961(1) 2,026(1)	2,157(1) 2,180(1) 2,075(1) 2,253(1) 2,077(1) 2,254(1)	O(2)-H(1)...O(3) 2,529(2)	1,223(2)	1,301(2)	[3]
20	(β-AlaH)[ZrF ₅]	1,968(2) 2,024(1)	2,156(1) 2,198(2) 2,068(2) 2,271(1) 2,075(2) 2,289(1)	O(2)-H(1)...F(5) 2,597(2)	1,216(3)	1,328(3)	[3]

21	(GlyH) ₂ [NbOF ₅]	1,922(1)– 2,086(1) Nb-O 1,795(1)		O(3)-H(3)···(F(1)/O(1))' 2,527(4)	1,317(1)	1,216(1)	[30]
22	(β-AlaH) ₂ [NbOF ₅]·2H ₂ O	1,913(1)– 2,056(1) Nb-O 1,804(1)		O(3)-H(3)···(F(1)/O(1))' 2,614(1)	1,327(1)	1,210(1)	[30]
23	(DL-ValH) ₂ [NbOF ₅]	1,891(1)– 2,227(1) Nb-O 1,717(1)		O(2)-H(2)···F(1) 2,518(1) O(4)-H(4)···F(1)' 2,531(1)	1,217(1) 1,201(1)	1,306(1) 1,305(1)	[35]
24	(GlyH)(Gly···GlyH)[AlF ₅ (H ₂ O)]· H ₂ O	Al-F 1,776(1)– 1,818(1) Al-H ₂ O 1,933(1)		O(1A)-H(1A)···O(1B) 2,504(1) O(1C)-H(1C)···F(3) 2,516(1) O(1)-H(61)···F(1) 2,599(1)	C(1A)-O(1A) 1,295(1) C(1B)-O(1B) 1,277(1) C(1C)-O(1C) 1,320(1)	C1A-O2A 1,224(1) C1B-O2B 1,235(1) C1C-O2C 1,205(1)	[31]
25	(SarH) ₆ [F ₅ Al-F-AlF ₅] F	Al(1)-F(1) 1,771(1)– 1,809(1) Al(2)-F(11) 1,765(1)– 1,826(1)		O(1A)-H(1A)···F(12) 2,434(1) O(1B)-H(1B)···F(12) 2,420(1) O(1C)-H(1C)···F(2)' 2,554(1)	1,310(1) 1,308(1) 1,316(1) 1,313(1)	1,209(1) 1,204(1) 1,206(1) 1,206(1)	[32]

* Длина или интервал длин концевой связи Sb-F_K.

** Длина мостиковой связи Sb-F_M.

Соединение GlySbOF (**4**) [8] исследовано методами ИК-спектроскопии и ЯКР. Наличие в ИК-спектре этого соединения интенсивной полосы поглощения при 1647 см^{-1} , относящейся к депротонированной карбоксильной группе COO^- , и отсутствие полосы поглощения при $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, принадлежащей протонированной карбоксильной группе COOH , однозначно указывают, что соединение **4** является координационным молекулярным комплексом и входящая в соединение молекула аминокислоты глицина присутствует в цвиттер-ионной форме. Сдвиг частоты $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$ в ИК-спектре **4** по сравнению с соответствующей частотой в ИК-спектре глицина в коротковолновую область на $\sim 40\text{ см}^{-1}$ указывает на координацию лиганда к атому Sb атомом кислорода карбоксильной группы и образование в соединении сравнительно прочной связи Sb-O. Молекулярное соединение **4**, вероятно, имеет полимерное строение с мостиковыми связями Sb-O-Sb. Валентным колебаниям мостиковых связей Sb-O-Sb в ИК-спектре соединения **4** отвечает интенсивная уширенная полоса поглощения с максимумами при 596 и 629 см^{-1} . В интервале температур $77\text{--}295\text{ К}$ в соединении **4** сигналов ЯКР не обнаружено.

SbF₃-DL-Val

При исследовании системы $\text{SbF}_3\text{-DL-Val-H}_2\text{O/HF}$ установлено образование двух комплексных соединений сурьмы(III) состава $\text{SbF}_3\{(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}^+(\text{NH}_3)\text{COO}^-\}$ ($(\text{DL-Val})\text{SbF}_3$) (**5**) и $\{(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}^+(\text{NH}_3)\text{COOH}\}\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($(\text{DL-ValH})\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) (**12**) [13] (соединение **12** будет рассмотрено во втором разделе статьи).

Природа синтезированного координационного соединения фторида сурьмы(III) с DL-валином и его строение исследованы методом ИК-спектроскопии. Полученный ИК-спектр соединения **5** сопоставлен с ИК-спектром аминокислоты DL-валина, имеющей цвиттер-ионное строение. В ИК-спектре DL-валина депротонированной карбоксильной группе COO^- соответствует интенсивная полоса поглощения при 1602 см^{-1} , а положительно заряженной группе NH_3^+ – группа полос в области $2500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$.

ИК-спектр комплексного соединения **5** весьма сходен со спектром DL-валина. Полоса асимметричного валентного колебания группы COO^- в ИК-спектре соединения **5** лежит при 1564 см^{-1} . Наблюдаемое небольшое смещение полосы $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$ в длинноволновую область по сравнению с соответствующей полосой в ИК-спектре DL-валина (1602 см^{-1}), вероятно, обусловлено слабым характером связей Sb-O в соединении. Наличие в молекуле DL-валина, входящей в соединение **5**, депротонированной карбоксильной группы COO^- и положительно заряженной группы NH_3^+ указывает на сохранение цвиттер-ионного строения этой молекулы при образовании молекулярного комплекса DL-ValSbF_3 .

Заключения, сделанные на основании ИК-спектроскопического исследования соединения **5**, подтверждены при определении его кристаллической структуры. Кристаллическая структура молекулярного комплекса DL-ValSbF_3 образована группами SbF_3 и молекулами DL-валина, объединенными атомами кислорода бидентатных мостиковых карбоксильных групп молекул аминокислоты в полимерные цепи. Строение фрагмента полимерной цепи в структуре **5** представлено на рис. 3.

В окружение центрального атома сурьмы молекулярного комплекса **5** входят три атома фтора группы SbF_3 (Sb-F $1,926(1)$, $1,962(2)$ и $1,964(2)\text{ \AA}$) и два атома O мостиковых карбоксильных групп двух соседних молекул DL-валина. Связи Sb-O в структуре **5** (Sb-O $2,524(2)$ и $2,552(2)\text{ \AA}$) по сравнению со связями Sb-F весьма слабые и характерны для мостиковых связей Sb-O.

Координационный полиэдр атома сурьмы в структуре **5** представляет собой искаженный ψ -октаэдр $\text{SbF}_3\text{O}_2\text{E}_{\text{ак}}$ ($\text{E}_{\text{ак}}$ – неподеленная электронная пара иона Sb^{3+}). В аксиальных вершинах ψ -октаэдра расположены атом F1 и неподеленная электронная пара $\text{E}_{\text{ак}}$, а экваториальную плоскость полиэдра образуют атомы фтора F2, F3 и атомы кислорода карбоксильных групп O1 и O2^a соседних молекул DL-валина. В координационном полиэдре сурьмы(III) валентные углы между аксиальным атомом F1 и экваториальными атомами F2, F3, O1 и O2^a меньше 90° и лежат в интервале $80,40(6)\text{--}87,33(7)^\circ$, что определяет зонтичное

строение полиэдра. Атом Sb выходит из экваториальной плоскости ψ -октаэдра в направлении неподеленной электронной пары E_{ax} на 0,25 Å.

SbF₃-L-Leu

В системе SbF₃-L-Leu-H₂O/HF, как и в системе SbF₃-DL-Val-H₂O/HF, идентифицированы два комплексных соединения сурьмы(III) состава (C₆H₁₃NO₂)SbF₃ (L-LeuSbF₃) (**6**) и (C₆H₁₄NO₂)SbF₄ (L-LeuH)SbF₄ (**14**) [18] (соединение (L-LeuH)SbF₄ рассматривается во втором разделе статьи).

Природа полученного соединения **6** установлена методом ИК-спектроскопии. В соединении аминокислота L-лейцина содержатся депротонированная COO-группа, которой соответствует в ИК-спектре интенсивная полоса поглощения при 1582 см⁻¹, а также положительно заряженная группа NH₃⁺, характеризующаяся в ИК-спектре широкой интенсивной полосой поглощения с несколькими максимумами в области 2600–3100 см⁻¹, что указывает на цвиттер-ионное строение молекулы аминокислоты.

ИК-спектр комплекса **6** в области частот 600–2000 см⁻¹ практически полностью совпадает со спектром исходного L-лейцина (ниже 600 см⁻¹ в ИК-спектре комплекса **6** присутствуют полосы поглощения связей Sb-F молекулы SbF₃). Небольшие различия наблюдаются лишь в области частот валентных колебаний группы NH₃⁺.

Кристаллическая структура молекулярного комплексного соединения **6** образована группами SbF₃ и молекулами L-лейцина, объединенными атомами кислорода бидентатных мостиковых карбоксильных групп молекул аминокислоты в полимерные цепи, сходные по строению с аналогичными цепями в структуре DL-ValSbF₃ (рис. 3). В окружение атома сурьмы молекулярного комплексного соединения **6** входят три атома фтора с расстояниями Sb-F 1,9251(6), 1,9498(6) и 1,9736(6) Å и два карбоксильных атома O от двух соседних молекул L-лейцина (Sb-O 2,4745(7) и 2,5618(7) Å), формирующие вместе с атомом Sb координационный полиэдр в форме ψ -октаэдра SbF₃O₂E_{ax}. Связи Sb-O в структуре **6** по сравнению со связями Sb-F сравнительно слабые. Аналогичные по длине мостиковые связи Sb-O (Sb-O 2,524(2) и 2,552(2) Å) выявлены в кристаллической структуре молекулярного комплексного соединения фторида сурьмы(III) с DL-валином [13], также имеющего полимерное цепочечное строение.

SbF₃-L-Phen

С аминокислотой L-фенилаланином получено одно фторидное комплексное соединение сурьмы(III) состава L-PhenSbF₃ (**7**) [19]. Подобно соединениям DL-ValSbF₃ и L-LeuSbF₃ соединение L-PhenSbF₃ предварительно исследовано методом ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре L-фенилаланина в области частот валентных колебаний COO-группы присутствует интенсивная полоса поглощения при 1562 см⁻¹, соответствующая асимметричным валентным колебаниям депротонированной карбоксильной группы аминокислоты, а широкая полоса средней интенсивности с несколькими максимумами в области 2400–3100 см⁻¹ принадлежит положительно заряженной группе NH₃⁺, что указывает на цвиттер-ионное строение молекулы аминокислоты.

Практическое совпадение в области частот 600–3200 см⁻¹ ИК-спектра L-PhenSbF₃ со спектром молекулы аминокислоты L-Phen, имеющей цвиттер-ионное строение, свидетельствует о том, что цвиттер-ионное строение молекулы аминокислоты сохраняется при образовании молекулярного комплексного соединения L-PhenSbF₃.

Кристаллическая структура молекулярного комплексного соединения **7** образована из групп SbF₃ и молекул L-фенилаланина, объединенных атомами кислорода бидентатных мостиковых карбоксильных групп молекул аминокислоты в полимерные цепи, сходные по строению с полимерными цепями в структурах DL-ValSbF₃ и L-LeuSbF₃ (рис. 3).

В молекулярном комплексном соединении **7** атом сурьмы координирован тремя атомами фтора с расстояниями Sb-F 1,919(1), 1,956(1) и 1,971(1) Å (табл. 1). В координационное окружение атома Sb входят также два атома O мостиковых карбоксильных групп двух

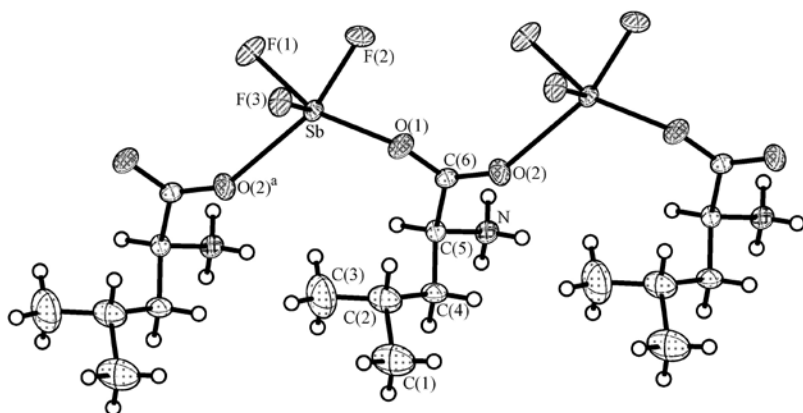


Рис. 3. Фрагмент полимерной цепи в структуре 5

соседних молекул *L*-фенилаланина (Sb-O 2,506(1) и 2,557(1) Å). По сравнению со связями Sb-F связи Sb-O в структуре 7 сравнительно слабые.

Координационный полиэдр атома сурьмы в полученном соединении представляет собой ψ -октаэдр $\text{SbF}_3\text{O}_2\text{E}_{\text{ax}}$, геометрические характеристики которого соответствуют модели VSEPR [5]. В аксиальных вершинах ψ -октаэдра расположены атом F с наименьшей длиной связи Sb-F, равной 1,919(1) Å, и неподеленная электронная пара E_{ax} иона Sb^{3+} , а экваториальную плоскость полиэдра образуют два атома фтора и атомы кислорода мостиковых карбоксильных групп соседних молекул *L*-фенилаланина (табл. 1).

1.2. Молекулярное координационное фторидное соединение галлия(III) с глицином

$\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Gly}$

Сведения о фторидных соединениях элементов III группы с аминокислотами ограничены и получены лишь в последние годы. При исследовании системы $\text{Gly} \cdot \text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{HF}$ были идентифицированы пять различных по составу соединений: молекулярное комплексное соединение $(\text{Gly})_2\text{GaF}_3 \cdot 2\text{HF}$, сольватированное молекулами фтористоводородной кислоты, а также анионные комплексные фториды галлия(III) $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5 \cdot \text{F} \cdot \text{GaF}_5] \cdot \text{F}$ и $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ (см. статью Р.Л. Давидовича с соавторами в наст. номере журнала).

Соединение $(\text{Gly})_2\text{GaF}_3 \cdot 2\text{HF}$ (**8**) является первым синтезированным координационным молекулярным фторидным соединением металла с аминокислотой состава 2 : 1. Оно получено в виде мелкокристаллического порошка при взаимодействии в водном растворе фтористоводородной кислоты (1 : 5) глицина и $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, взятых в мольном соотношении 1 : 1–1,25 : 1. Предварительные сведения о составе и строении соединения **8** были получены методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

В ИК-спектре $(\text{Gly})_2\text{GaF}_3 \cdot 2\text{HF}$ присутствует набор полос поглощения, характерных для цвиттер-ионной молекулы Gly. Асимметричное валентное колебание депротонированной карбоксильной группы COO^- в ИК-спектре соединения **8** представлено двумя полосами средней интенсивности при 1611 и 1636 cm^{-1} , подтверждающими цвиттер-ионное состояние молекул Gly и образование в соединении связей атома Ga с атомами O карбоксильных групп. Наблюдаемый коротковолновый сдвиг частоты $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ в ИК-спектре молекулярного соединения **8** по сравнению с соответствующей частотой в ИК-спектре молекулы глицина (1608 cm^{-1}) указывает на сравнительно прочный характер связей Ga-O в соединении. По-видимому, молекулы Gly в соединении **8** координированы к атому Ga монодентатно, причем одна из связей Ga-O, вероятно, более прочная по сравнению с другой.

Соединение $(\text{Gly})_2\text{GaF}_3 \cdot 2\text{HF}$, возможно, имеет полимерное цепочечное строение с фторидными мостиковыми связями.

Синтезированные анионные комплексные фториды галлия(III) $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ и $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ рассматриваются во второй части статьи.

2. Анионные координационные фторидные соединения металлов с аминокислотами

Анионные координационные фторидные соединения металлов содержат аминокислоты в протонированном состоянии, выступающие в качестве катионов координационного соединения. Положительный заряд катиона сосредоточен на аминной группе аминокислоты.

2.1. Анионные координационные фторидные соединения сурьмы(III) с аминокислотами

$(\text{GlyH})[\text{SbF}_4]$

Комплексный фторид сурьмы(III) $(\text{GlyH})[\text{SbF}_4]$ (**9**) является первым синтезированным анионным координационным фторидным соединением металла с аминокислотой [8]. Присутствие в ИК-спектре этого соединения интенсивной полосы поглощения при 1700 см^{-1} однозначно указывает, что в молекуле Gly, входящей в состав соединения **9**, содержится протонированная карбоксильная группа COOH, которой соответствует также полоса поглощения при 1240 см^{-1} , отсутствующая в ИК-спектрах молекулярных фторидных соединений сурьмы(III) с глицином и в ИК-спектре глицина. В соединении **9** молекула глицина положительно заряжена, т.е. является катионом.

Кристаллическая структура $(\text{GlyH})[\text{SbF}_4]$ состоит из катионов глициния $(\text{GlyH})^+$ и комплексных анионов $[\text{SbF}_4]^-$ (рис. 4), объединенных силами электростатического взаимодействия и водородными связями $\text{O-H} \cdots \text{F}$ и $\text{N-H} \cdots \text{F}$ в трехмерное образование. В структуре **9** водородная связь $\text{O-H} \cdots \text{F}$ ($2,552(5) \text{ \AA}$) весьма сильная, а водородные связи $\text{N-H} \cdots \text{F}$, образованные группой NH_3^+ ($2,818(5)$ – $2,853(5) \text{ \AA}$), более слабые (табл. 2).

Координационный полиэдр атома Sb в структуре **9** имеет конфигурацию ψ -тригональной бипирамиды ($\text{SbF}_3\text{OE}_{\text{eq}}$) с вакантной вершиной в экваториальной плоскости, занятой неподеленной электронной парой E_{eq} иона Sb^{3+} . Аксиальные длины связей в полиэдре (Sb-F1 $2,041(3)$ и Sb-F3 $2,095(2) \text{ \AA}$) несколько длиннее экваториальных (Sb-F2 $1,907(4)$ и Sb-F4 $1,909(3) \text{ \AA}$) длин связей, что соответствует модели отталкивания электронных пар валентной оболочки для конфигурации SbX_4E [5]. В структуре $(\text{GlyH})[\text{SbF}_4]$ анионы $[\text{SbF}_4]^-$ практически изолированные: ближайшее расстояние от атома Sb до атома F соседнего аниона $[\text{SbF}_4]^-$ составляет $3,121(4) \text{ \AA}$ (табл. 2).

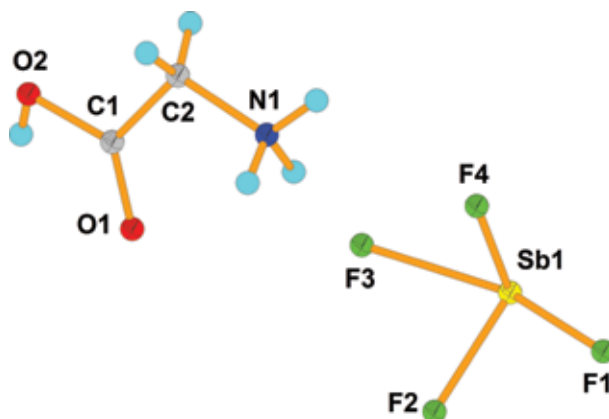


Рис. 4. Строение катиона $(\text{GlyH})^+$ и комплексного аниона $[\text{SbF}_4]^-$ в структуре **9**

$(\beta\text{-AlaH})[\text{SbF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\beta\text{-AlaH})[\text{SbF}_4]$

Исследование системы $\text{SbF}_3\text{-}\beta\text{-Ala-H}_2\text{O}/\text{HF}$ выявило образование двух комплексных фторидов сурьмы(III) – $(\beta\text{-AlaH})[\text{SbF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**10**) и $(\beta\text{-AlaH})[\text{SbF}_4]$ (**11**) [20]. Методом ИК-спектроскопии установлено, что карбоксильные группы молекул аминокислоты β -аланина, входящих в полученные соединения, протонированы. В ИК-спектрах **10** и **11** присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1720 и 1240 cm^{-1} , соответствующие колебаниям группы COOH . Следовательно, в этих соединениях молекулы β -аланина протонированы и являются катионами.

Соединения $(\beta\text{-AlaH})[\text{SbF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\beta\text{-AlaH})[\text{SbF}_4]$ имеют сходную кристаллическую структуру, образованную из катионов β -аланиния ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2^+$) ($(\beta\text{-AlaH})^+$) и комплексных анионов $[\text{SbF}_4]_n^-$, имеющих полимерное цепочечное строение. Структура **10** содержит также молекулы кристаллизационной H_2O .

Координационные полиэдры атомов Sb в структурах **10** и **11**, образованные четырьмя атомами F, имеют конфигурацию ψ -тригональной бипирамиды $\text{SbF}_4\text{E}_{\text{eq}}$ с вакантной вершиной в экваториальной плоскости, занятой неподделенной парой электронов иона Sb^{3+} . В соответствии с моделью отталкивания электронных пар валентной оболочки [5] длины экваториальных связей Sb-F1 и Sb-F2 в ψ -тригональных бипирамидах структур **10** и **11** (соответственно 1,931(1), 1,950(1) и 1,919(2), 1,926(2) Å) значительно короче длин аксиальных связей Sb-F3 и Sb-F4 (2,031(1), 2,187(1) и 2,052(2), 2,101(2) Å), а аксиальные (156,5(1) и 156,5(1)°) и экваториальные (86,6(1) и 91,3 (1)°) углы у атомов Sb меньше 180 и 120° соответственно.

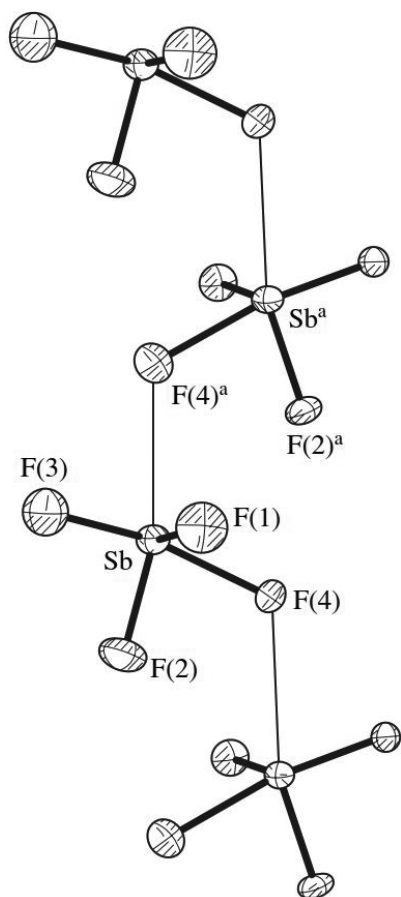


Рис. 5. Фрагмент полимерной цепи в структуре **10**

Помимо связей с четырьмя атомами F ближайшего окружения атомы Sb в структурах **10** и **11** образуют сравнительно слабые связи с атомом F4 соседнего комплексного аниона, выступающим в качестве фторидного мостика. Длина мостиковой связи $\text{Sb} \cdots \text{F}(4)'$ в структуре **10** составляет 2,669(1) Å, а в структуре **11** это расстояние значительно больше – 2,862(2) Å. Посредством мостиковых связей $\text{Sb} \cdots \text{F}(4)'$ в этих структурах формируются зигзагообразные полимерные цепи (рис. 5).

Геометрические характеристики длин связей и углов в катионах $\beta\text{-AlaH}^+$ в структурах **10** и **11** близки, однако торсионные углы C1C2C3N в них существенно различаются: 170,3° в структуре **10** и 77,0° в структуре **11**. Следовательно, катионы $(\beta\text{-AlaH})^+$ имеют в них различную конформацию.

В структурах **10** и **11** атомы водорода COOH - и NH_3 -групп катионов $(\beta\text{-AlaH})^+$, а также атомы H кристаллизационных молекул H_2O участвуют в образовании разветвленной системы водородных связей. Весьма прочные водородные связи $\text{O}(2)\text{-H}(2) \cdots \text{F}(3)'$ 2,563(2) Å в структуре **10** и $\text{O}(2)\text{-H}(2) \cdots \text{F}(3)'$ 2,578(3) Å в структуре **11**) образованы OH-фрагментами карбоксильных групп катионов $(\beta\text{-AlaH})^+$ с атомом F(3)' соседнего комплексного аниона $[\text{SbF}_4]^-$. Сравнительно прочные водородные связи в структуре **10** создает также и кристаллизационная молекула H_2O ($\text{O}(3)\text{-H}(32) \cdots \text{F}(4)$ 2,739(2) Å и $\text{O}(3)\text{-H}(31) \cdots \text{O}(1)'$ 2,779(2) Å). Водородные связи типа $\text{N-H} \cdots \text{F}$, образованные NH_3^+ -группой катионов, в структурах **10** и **11** более слабые

(2,768(2)–3,097(2) Å). Посредством водородных связей структурные элементы соединений объединяются в трехмерный каркас.

(DL-ValH)[SbF₄] \cdot H₂O

Комплексный фторид сурьмы(III) (DL-ValH)SbF₄ \cdot H₂O (**12**) и молекулярное комплексное соединение DL-ValSbF₃ впервые получены при исследовании системы SbF₃–DL-Val–H₂O/HF [13]. При кристаллизации из раствора соединение **12** представляло собой мелкокристаллический осадок, что не позволило определить его кристаллическую структуру.

В ИК-спектре соединения **12**, в отличие от ИК-спектров DL-валина и молекулярного соединения DL-ValSbF₃, присутствуют интенсивные полосы поглощения при ~1700 и 1240 см⁻¹, которые однозначно указывают на наличие протонированной карбоксильной группы в молекуле DL-валина, входящей в состав соединения. В ИК-спектре **12** наблюдаются также полосы поглощения при 2600–3200 см⁻¹, соответствующие положительно заряженной группе NH₃⁺. Следовательно, в соединении **12** аминокислота DL-валин входит в виде катиона DL-валиния (DL-ValH)⁺ и соединение является анионным координационным соединением фторида сурьмы(III) с аминокислотой DL-валином.

С целью определения кристаллической структуры соединения (DL-ValH)SbF₄ \cdot H₂O повторно было синтезировано и исследовано дифрактометрическим методом по монокристаллу [21]. Установлено, что кристаллическая структура этого соединения состоит из катионов (DL-ValH)⁺, комплексных анионов [SbF₄]⁻ и молекул кристаллизационной H₂O. Координационный полиэдр атома Sb в структуре (DL-ValH)[SbF₄] \cdot H₂O, как и в описанных выше структурах анионных координационных соединений сурьмы(III), представляет собой ψ -тригональную бипирамиду SbF₄E_{eq}, образованную четырьмя атомами F и неподеленной парой электронов иона Sb³⁺. Геометрические характеристики полиэдра атома Sb в структуре **12** соответствуют модели VSEPR [5] для конфигурации ψ -тригональной бипирамиды SbX₄E.

Помимо связей с четырьмя атомами F ближайшего окружения атом Sb в структуре **12** образует связь с атомом F3 соседнего полиэдра (Sb–F(3) 2,584 Å), выступающим в качестве мостикового атома. Посредством этой связи полиэдры атомов Sb в структуре объединяются в изогнутые полимерные [SbF₄]_n⁻ цепи. С учетом мостиковой связи Sb–F(3) координационный полиэдр атома Sb в структуре **12** может быть описан как искаженный ψ -октаэдр.

Атомы H групп COOH и NH₃⁺ катиона (DL-ValH)⁺, а также кристаллизационных молекул H₂O участвуют в образовании разветвленной системы водородных связей. Наиболее прочную водородную связь создает OH-фрагмент карбоксильной группы катиона с атомом F4 аниона O(1)–H(1)⋯F(4) 2,550(1) Å (табл. 2). Водородные связи, образованные группой NH₃⁺ и молекулами H₂O, значительно более слабые. Посредством водородных связей N–H⋯F, N–H⋯O и O–H⋯F структурные элементы соединения **12** объединяются в трехмерный каркас.

(DL-SerH)[SbF₄]

Впервые получен комплексный фторид сурьмы(III) с протонированным катионом DL-серина состава (C₃H₈NO₃)SbF₄ ((DL-SerH)SbF₄) и исследована его кристаллическая структура [22].

Кристаллическая структура (DL-SerH)[SbF₄] (**13**) образована из катионов (DL-SerH)⁺ и комплексных анионов [SbF₄]_n⁻, имеющих полимерное цепочечное строение. Окруженный четырьмя атомами фтора, атом Sb формирует координационный полиэдр, который согласно [5] представляет собой ψ -тригональную бипирамиду с вакантной вершиной в экваториальной плоскости, занятой неподеленной электронной парой иона Sb³⁺.

Длины аксиальных связей Sb–F в полиэдре (Sb–F3 2,054(2) и Sb–F4 2,112(2) Å) несколько больше длин экваториальных связей (Sb–F1 1,945(2) Å и Sb–F2 1,947(2) Å), а аксиальный

(160,0(1)°) и экваториальный (83,8(1)°) углы вокруг атома Sb в полиэдре меньше соответствующих углов в 180 и 120° в правильной тригональной бипирамиде.

Посредством мостиковой связи Sb-F3' (2,556(2) Å) координационные полиэдры атомов Sb в структуре **13** объединяются в изогнутые полимерные анионные цепи [SbF₄]_nⁿ⁻.

Гидроксильная группа катиона (*DL*-SerH)⁺ принимает участие в образовании сравнительно прочных водородных связей, выступая одновременно в качестве донора (O1–H1...F4' 2,600(2) Å) и акцептора протонов (O3–H3...O1' 2,651(3) Å). Группа NH₃⁺ образует три более слабые водородные связи с атомами F комплексного аниона [SbF₄]_nⁿ⁻, лежащие в интервале 2,736(3)–2,817(3) Å.

По кристаллической структуре соединение **13** весьма сходно с соединениями **10–12**, имеющими полимерное цепочечное строение. Координационным полиэдрам атомов Sb в структурах **10–12**, как и в структуре **13**, свойственна конфигурация ψ-тригональной бипирамиды с близкими геометрическими характеристиками (табл. 2). Для полиэдра атома Sb в структуре **9** установлена такая же ψ-тригонально-бипирамидальная конфигурация, как и для атомов Sb в структурах **10–13**. Однако, в отличие от последних структур, в которых комплексные анионы [SbF₄]_nⁿ⁻ имеют полимерное цепочечное строение, комплексные анионы [SbF₄]⁻ в структуре **9** преимущественно изолированные.

(*L*-LeuH)[SbF₄]

При исследовании системы SbF₃–*L*-Leu–H₂O/HF наряду с соединением *L*-LeuSbF₃, которое рассмотрено в разделе 1, получено новое фторидное комплексное соединение сурьмы(III) – тетрафторидоантимонат(III) *L*-лейцина ((*L*-LeuH)[SbF₄]) [23].

Кристаллическая структура (*L*-LeuH)[SbF₄] (**14**) образована из катионов (*L*-LeuH)⁺ и полимерных цепочечных комплексных анионов [SbF₄]_nⁿ⁻. В структуре этого соединения содержатся два кристаллографически независимых атома Sb (Sb1 и Sb2), имеющих различное координационное окружение. Координационный полиэдр атома Sb1 представляет собой ψ-тетраэдр Sb1F₃E, образованный тремя атомами F и стереохимически активной неподеленной электронной парой E иона Sb³⁺. Расстояния Sb1–F в полиэдре составляют 1,931(4), 1,941(5) и 1,964(5) Å (табл. 2). Координационный полиэдр атома Sb2 имеет ψ-октаэдрическую геометрию. В одной аксиальной позиции ψ-октаэдра Sb2F₅E расположен атом F5 с наиболее коротким расстоянием Sb–F (Sb–F5 1,927(4) Å) в полиэдре, а другая аксиальная позиция ψ-октаэдра вакантна и занята стереохимически активной неподеленной парой электронов иона Sb³⁺. Экваториальная плоскость ψ-октаэдра Sb2F₅E образована четырьмя атомами F, длины связей Sb–F которых лежат в интервале 2,059(4)–2,120(5) Å. Атом Sb2 выходит из экваториальной плоскости полиэдра в направлении неподеленной электронной пары E на 0,40 Å. Вторичных связей Sb–F атом Sb2 не образует.

В структуре соединения **14** полиэдры атомов Sb1 и Sb2 объединяются посредством мостиковых связей Sb1–F4 (2,430(5) Å) и Sb1–F8' (2,366(5) Å) в полимерные цепи. В качестве мостиковых атомов выступают атомы F полиэдра атома Sb2. Фрагмент полимерной цепи в структуре **14** представлен на рис. 6.

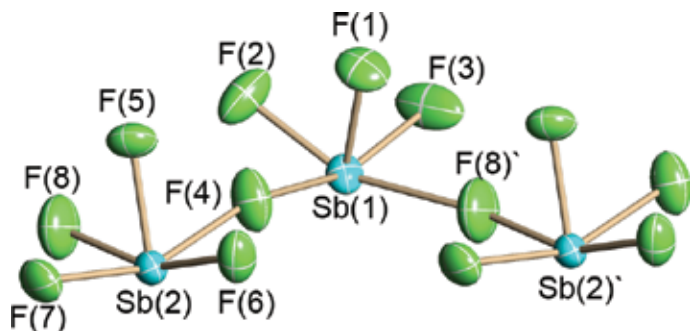


Рис. 6. Фрагмент полимерной цепи в структуре **14** [23]

Кристаллическая структура соединения **14** существенно отличается от рассмотренных выше кристаллических структур тетрафторидоантимонатов(III) с протонированными катионами аминокислот **9–13**, в которых координационные полиэдры атомов Sb имеют ψ -тригонально-бипирамидальную геометрию (SbF_4E). В структуре **9** полиэдры атомов Sb изолированные, а в структурах **10–13** объединены мостиковыми атомами F в полимерные цепи.

(DL-SerH)[Sb₂F₇]

В работе [17] описаны синтез и кристаллическая структура впервые полученного комплексного фторида сурьмы(III) с аминокислотой DL-серином состава $(\text{DL-SerH})[\text{Sb}_2\text{F}_7]$ (**15**). В ИК-спектре DL-серина в области валентных колебаний COO-группы присутствует интенсивная полоса поглощения при 1574 см^{-1} , свидетельствующая о том, что в молекуле DL-серина группа COO депротонирована. В ИК-спектре соединения **15**, в отличие от ИК-спектра молекулы DL-серина, присутствуют интенсивная полоса поглощения при 1732 см^{-1} и полоса средней интенсивности при 1256 см^{-1} , однозначно указывающие, что в катионе $(\text{DL-SerH})^+$, входящем в состав комплексного соединения, содержится протонированная группа COOH.

Кристаллическая структура соединения **15** образована катионами $(\text{DL-SerH})^+$ и комплексными анионами $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$, объединенными водородными связями в трехмерный каркас [17]. В структуре соединения содержится два кристаллографически независимых атома сурьмы(III) – Sb1 и Sb2, имеющие в ближайшем окружении по три атома F (табл. 2). С учетом первичных связей Sb-F координационные полиэдры атомов Sb1 и Sb2 могут быть представлены как ψ -тетраэдры SbF_3E , образованные тремя атомами F и стереохимически активной неподеленной электронной парой E иона Sb^{3+} . Посредством мостикового атома F4, в качестве которого выступает ион F^- , группы Sb1F_3 и Sb2F_3 объединяются в димерный комплексный анион $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$.

При включении в окружение атомов Sb1 и Sb2 мостикового атома F4 ψ -тетраэдры SbF_3E трансформируются в искаженные ψ -тригональные бипирамиды с вакантной позицией в экваториальной плоскости, занятой стереохимически активной неподеленной электронной парой E иона Sb^{3+} . Однако геометрические характеристики полиэдров SbF_4E в структуре **15** значительно отличаются от таковых в структурах рассмотренных выше тетрафторидоантимонатов(III). В частности, значительно различаются в ψ -тригональных бипирамидах структуры **15** длины аксиальных связей: Sb1-F3 $1,971(1)$ и Sb1-F4 $2,361(2)$ Å, Sb2-F7 $1,989(1)$ и Sb2-F4 $2,314(2)$ Å.

Интересно отметить, что в структурах $(\text{DL-SerH})[\text{SbF}_4]$ и $(\text{DL-SerH})[\text{Sb}_2\text{F}_7]$ группа COOH катионов образует водородные связи не с атомами F комплексного аниона, как во всех структурно исследованных анионных комплексных соединениях сурьмы(III) с аминокислотами, а с гидроксильными атомами O(1)' катионов.

2.2. Анионные координационные фторидные соединения индия(III) с аминокислотами

(GlyH)₃[InF₆]

Впервые синтезировано комплексное соединение индия(III) с аминокислотой глицином – гексафторидоиндат(III) глицина $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$ (**16**) – и исследована его кристаллическая структура [33]. Соединение получено препаративным методом путем взаимодействия $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с аминокислотой глицином в водном растворе HF при мольном отношении компонентов 1 : 3.

В ИК-спектре **16** присутствуют интенсивная полоса поглощения при 437 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям октаэдрической группы InF_6 , и интенсивная полоса при 1717 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям C=O связи в протонированной карбоксильной группе COOH. Следовательно, синтезированное соединение **16** содержит

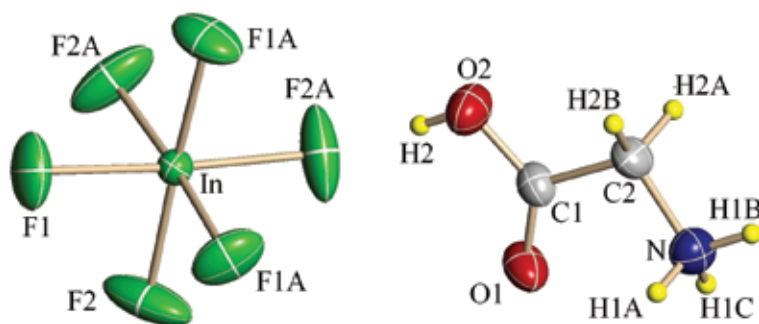


Рис. 7. Строение комплексного аниона $[\text{InF}_6]^{3-}$ и катиона $(\text{GlyH})^+$ в структуре 16

катион глицина и является анионным координационным фторидным соединением $\text{In}(\text{III})$.

Кристаллическая структура $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$ образована изолированными слегка искаженными октаэдрическими комплексными анионами $[\text{InF}_6]^{3-}$ и протонированными катионами глицина $(\text{GlyH})^+$ (рис. 7). В комплексном анионе $[\text{InF}_6]^{3-}$ длины связей In-F2 равны $2,042(1) \times 3 \text{ \AA}$, $\text{In-F1} - 2,068(1) \times 3 \text{ \AA}$ (табл. 2), т.е. лежат в интервале значений $2,046 - 2,095 \text{ \AA}$, выявленных в структурах комплексных фторидов металлов, содержащих изолированные октаэдрические комплексные анионы $[\text{InF}_6]^{3-}$ [26].

Группы COOH и NH_3^+ катионов образуют в структуре 16 разветвленную систему водородных связей типа $\text{O-H} \cdots \text{F}$, $\text{N-H} \cdots \text{F}$ и $\text{N-H} \cdots \text{O}$ с атомами F комплексного аниона $[\text{InF}_6]^{3-}$ и карбонильными атомами кислорода соседних катионов. Карбоксильная группа катиона глицина образует с координированным атомом F2 комплексного аниона $[\text{InF}_6]^{3-}$ весьма прочную водородную связь $\text{O-H} \cdots \text{F2}$ с расстоянием $\text{O} \cdots \text{F2} 2,455(1) \text{ \AA}$. Эта водородная связь является кратчайшей из известных водородных связей типа $\text{O-H} \cdots \text{F}$, созданных группой COOH катиона с координированным атомом F аниона комплексного соединения. Водородные связи, образованные группами COOH и NH_3^+ катионов структуры 16, объединяют структурные элементы в трехмерный каркас.

Структура $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$ – первая исследованная кристаллическая структура координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами типа $3 : 1$ ($3(\text{AaH})^+ \text{X}^{3-}$, где $(\text{AaH})^+$ – катион аминокислоты, X^{3-} – трехзарядный фторидный анион).

$(\beta\text{-AlaH})[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Впервые синтезированы и исследованы комплексные фториды индия(III) с аминокислотой β -аланином, образующиеся в системе $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \beta\text{-Ala} - \text{H}_2\text{O} / \text{HF}$ [27]. Соединение $(\beta\text{-AlaH})[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (17) кристаллизуется из раствора при взаимодействии реагирующих компонентов в интервале мольных отношений $1 : 1 - 1 : 2$, а соединение

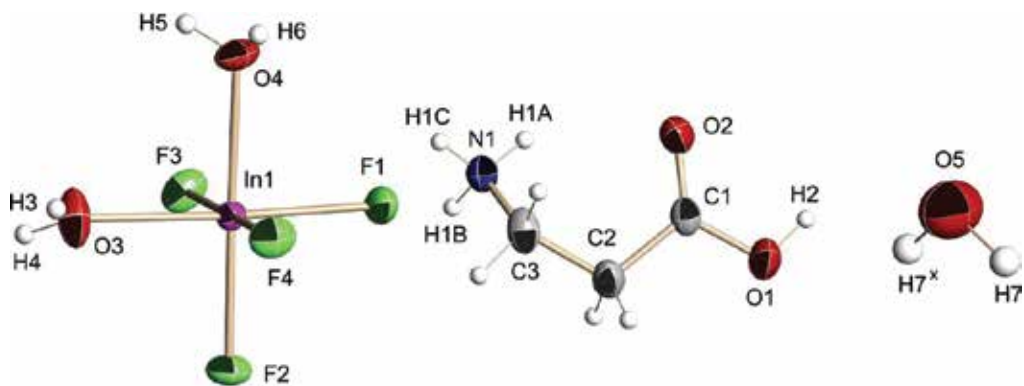


Рис. 8. Строение комплексного аниона $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, катиона $(\beta\text{-AlaH})^+$ и молекулы H_2O в структуре 17

(β -AlaH)₂[InF₅(H₂O)]·2H₂O (**18**) – при большем содержании β -аланина в растворе (отношения 1 : 4–1 : 5).

Кристаллическая структура соединения **17** образована октаэдрическими комплексными анионами [InF₄(H₂O)₂]⁻, катионами (β -AlaH)⁺ и молекулами кристаллизационной H₂O (рис. 8). В комплексном анионе [InF₄(H₂O)₂]⁻ координированные атомом In молекулы H₂O занимают в октаэдре цис-позиции. Длины связей In-F в анионе [InF₄(H₂O)₂]⁻ лежат в интервале 2,043(1)–2,059(1) Å. В октаэдре InF₄(H₂O)₂ атомы кислорода координированных молекул H₂O удалены от атома In1 практически на одинаковое расстояние: 2,150(1) и 2,152(1) Å (табл. 2). Искажение октаэдра InF₄(H₂O)₂ обусловлено различием цис- и транс-углов F-In-F и F-In-O. Цис-углы изменяются от 86,77(3)° до 92,09(3)°, а транс-углы составляют 176,98(3)–178,78(3)°.

Наличие в структуре соединения **17** карбоксильной группы катиона, координированных и кристаллизационных молекул H₂O, а также катиона NH₃⁺-группы обуславливает разветвленную систему водородных связей, объединяющих структурные элементы в трехмерное образование.

Кристаллическая структура (β -AlaH)₂[InF₅(H₂O)]·2H₂O (**18**) разупорядоченная [27]. В асимметричной части структуры содержится половина аниона [InF₅(H₂O)]²⁻, катион (β -AlaH)⁺ и кристаллизационная молекула воды (рис. 9). Атом In1 в структуре расположен в центре симметрии, что приводит к статистическому разупорядочению атомов F3 и O3 координированной молекулы H₂O, расположенных в транс-позиции и замещающих друг друга с равной вероятностью и фактором заселенности 0,5.

Статистическое разупорядочение атомов F3 и O3 молекулы H₂O в комплексном анионе [InF₅(H₂O)]²⁻ инициирует статистическое разупорядочение атомов водорода в кристаллизационной молекуле воды и карбоксильных группах катионов структуры. В структуре **18** катионы β -аланиния присутствуют в двух конфигурациях (рис. 9): первая конфигурация с атомом водорода (H1D) гидроксильной группы COOH, ориентированным в сторону карбонильного атома кислорода карбоксильной группы, вторая – с атомом водорода (H2C) гидроксильной группы, ориентированным в противоположном направлении. Дополнительным фактом, свидетельствующим в пользу смены положения атома Н гидроксильной группы COOH катиона, являются практически равные длины связей C1-O1 и C1-O2 в карбоксильной группе (1,270 и 1,265 Å соответственно). Образование двух «резонансных» разупорядоченных структур катионов β -аланиния с различным расположением протона в гидроксильной группе COOH относительно карбонильного атома кислорода и практически равными расстояниями C-O1 и C-O2 в карбоксильной группе установлено впервые.

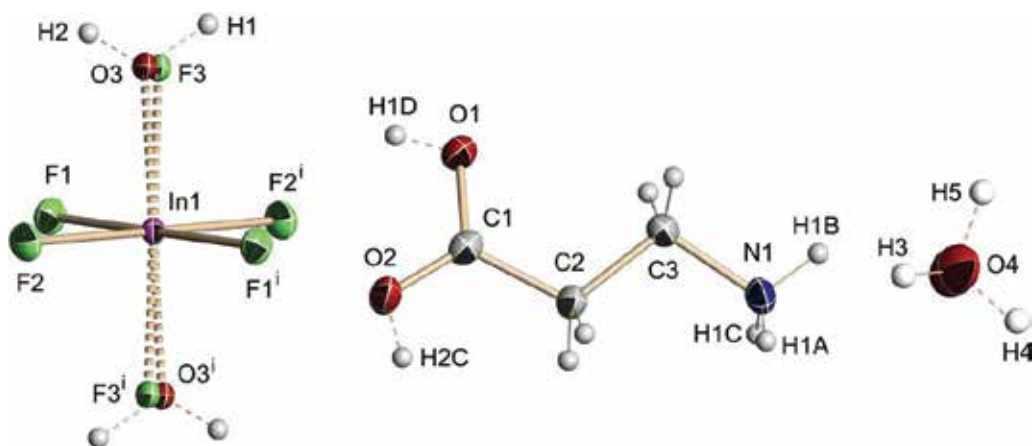


Рис. 9. Строение разупорядоченных комплексного аниона [InF₅(H₂O)]²⁻, катиона (β -AlaH)⁺ и молекулы H₂O в структуре **18**

2.3. Анионные координационные фторидные соединения галлия(III) с аминокислотами

$\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Gly-, β -Ala

Впервые синтезированы анионные координационные фторидные соединения галлия(III): $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**26**), $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**27**), $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ (**28**) и $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ (**29**), образующиеся в системе $\text{Gly-GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O/HF}$ (см. статью Р.Л. Давидовича с соавторами в наст. номере журнала).

Синтезированные комплексные фториды галлия(III) с глицином исследованы методами рентгенографического анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах полученных соединений в области валентных и деформационных колебаний группы COOH присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1719, 1736 и 1277 cm^{-1} (**26**), 1726, 1744 и 1250 cm^{-1} (**27**), 1717 и 1267 cm^{-1} (**28**), 1713 и 1277 cm^{-1} (**29**), свидетельствующие о том, что входящие в эти соединения молекулы глицина протонированы и выступают в качестве катионов.

Анализ дифрактограмм координационных фторидных соединений галлия(III) с глицином и сопоставление их с дифрактограммами комплексных фторидов алюминия(III) и индия(III) с аминокислотами позволили установить изотипность синтезированных соединений **26–29** с соответствующими по составу комплексными фторидами алюминия(III) и индия(III) с аминокислотами.

Анионное координационное соединение $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ изотипно аналогичному по составу комплексному соединению индия(III) с β -аланином (β -AlaH) $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, описанному выше. Подобно кристаллической структуре соединения индия(III) с β -аланином структура соединения **26**, вероятно, образована октаэдрическими комплексными анионами $[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, катионами $(\text{GlyH})^+$ и молекулами кристаллизационной H_2O .

Комплексный фторид $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**27**) изотипен комплексному фториду алюминия(III) с аминокислотой глицином $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**24**) [31]. Соединение **24** исследовано методами рентгеноструктурного анализа и колебательной спектроскопии. Кристаллическая структура данного соединения образована мономерным $(\text{GlyH})^+$ и димерным $(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})^+$ катионами, анионом $[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и кристаллизационной молекулой H_2O (рис. 10). Соединение относится к солям с так называемым триглицинсульфатным типом катионов [29]. Димерный катион $(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})^+$ образован водородной связью $\text{O1A-H1A} \cdots \text{O1B}$ между гидроксильной группой O1A-H1A катиона GlyH^+ и атомом кислорода O1B депротонированной карбоксильной группы COO^- молекулы глицина с расстоянием O-O 2,504 Å (рис. 10). Из-за сильной водородной связи $\text{O1A-H1A} \cdots \text{O1B}$ связи C1-O1B (1,277(1) Å) удлиняется по сравнению со стандартным значением связи C-O ~1,25 Å в депротонированной карбоксильной группе COO^- , а связь C1A-O1A (1,295(1) Å) укорачивается по сравнению со связью C1C-O1C (1,320 Å) в мономерном катионе $(\text{GlyH})^+$ (табл. 2, рис. 10).

Можно полагать, что аналогичную структуру будет иметь синтезированное изотипное анионное координационное фторидное соединение галлия(III) $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Димерный комплексный фторид галлия(III) $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ (**28**) изотипен аналогичному по составу димерному комплексному фториду алюминия(III) с аминокислотой саркозином $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al-F-AlF}_5] \cdot \text{F}$ (**25**) [32]. В независимой части кристаллической структуры соединения **25** содержатся шесть катионов саркозиния, один димерный анион $[\text{F}_5\text{Al-F-AlF}_5]^{5-}$ и один фторидный ион F^- . Расстояния мостиковых связей Al-F-Al (1,847(1) и 1,834(1) Å) значительно длиннее остальных связей Al-F в димерном анионе (1,771(1)–1,826(1) Å) (табл. 2). Наиболее короткие связи Al-F в анионе (1,771(1) и 1,765(1) Å) расположены в транс-положении к мостиковым связям.

Карбоксильные группы двух катионов саркозиния образуют с фторид-ионом весьма сильные водородные связи $\text{O1A-H1A} \cdots \text{F12}$ (2,434(1) Å) и $\text{O1B-H1B} \cdots \text{F12}$ (2,420(1) Å).

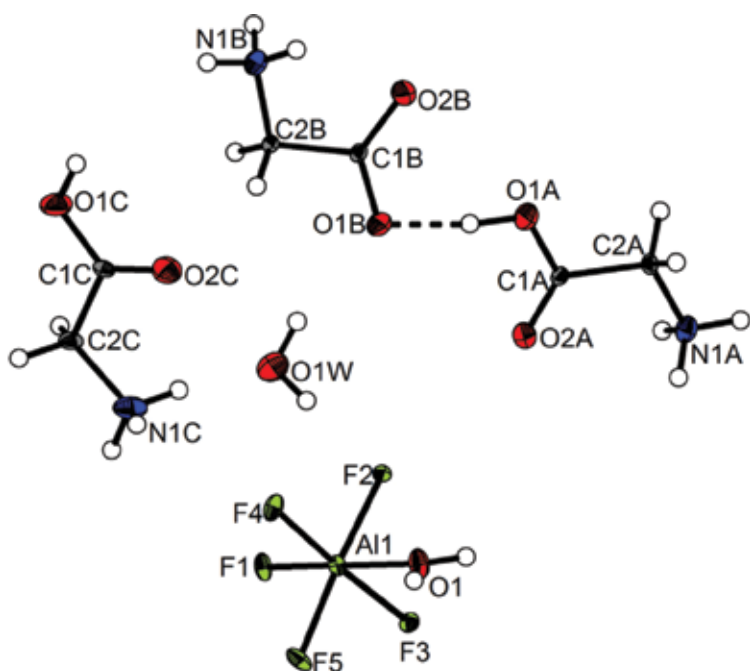


Рис. 10. Кристаллическая структура $(\text{GlyH})(\text{Gly}\cdots\text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [31]

Карбоксильные группы остальных катионов формируют водородные связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ с атомами F димерного аниона, однако эти связи менее сильные (например, для $\text{O1C}-\text{H1C}\cdots\text{F2}'$ 2,554(1) Å) (табл. 2). Водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ образуют группы NH_3^+ всех шести катионов саркозиния с атомами F димерного аниона. Системой водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ структурные элементы соединения **25** объединяются в трехмерное образование.

Изотипность и, вероятно, изоструктурность исследованных соединений $(\text{GlyH})(\text{Gly}\cdots\text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5-\text{F}-\text{GaF}_5]\cdot\text{F}$ комплексным фторидам алюминия $(\text{GlyH})(\text{Gly}\cdots\text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al}-\text{F}-\text{AlF}_5]\cdot\text{F}$ подтверждена результатами индифференцирования дифрактограмм соединений **27** и **28** со структурными параметрами соединений **24** и **25**.

Комплексный фторид галлия(III) $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ (**29**) изотипен гексафторидоиндату(III) глициния $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$, структура которого рассмотрена выше.

По результатам рентгенографического исследования синтезированные комплексные фториды галлия(III) с аминокислотой β -аланином $(\beta\text{-AlaH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**30**) и $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**31**) изотипны соответствующим по составу комплексным соединениям индия(III) с β -аланином **17** и **18** [27].

2.4. Анионные координационные фторидные соединения циркония(IV) с аминокислотами

$\text{ZrF}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{Gly}-, \beta\text{-Ala}$

Впервые получены фторидные соединения циркония с аминокислотами глицином $(\text{GlyH})[\text{ZrF}_5]$ (**32**), $(\text{GlyH})[\text{ZrF}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**19**), $(\text{GlyH})_2[\text{ZrF}_6]$ (**33**) и β -аланином $(\beta\text{-AlaH})[\text{ZrF}_5]$ (**20**) и $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{ZrF}_6]$ (**34**) [4, 10]. Химическое поведение комплексных фторидов циркония с аминокислотой глицином, их рентгенографические, термические характеристики и колебательные спектры приведены в работе [10].

Определены кристаллические структуры соединений **19** и **20** (табл. 2). Эти соединения имеют сходную кристаллическую структуру, образованную соответственно из катионов

(GlyH)⁺ и (β-AlaH)⁺, практически плоских полимерных анионных слоев [ZrF₅]_nⁿ⁻ и расположенных между ними слоев, содержащих протонированные катионы аминокислот и молекулы H₂O [3]. Координационными полиэдрами атомов циркония в структурах **19** и **20** являются искаженные додекаэдр с атомами фтора в вершинах. Каждый Zr-додекаэдр обобществляет три ребра с тремя соседними полиэдрами. Два обобществленных ребра находятся в плоскости слоя, а третье ребро направлено перпендикулярно плоскости (рис. 11).

Асимметричная часть структуры соединения **19** помимо полимерного аниона [ZrF₅]_nⁿ⁻ содержит две молекулы H₂O и катион глицина, связанные между собой водородными связями. Атом кислорода O(3) молекулы воды участвует в образовании трех водородных связей, являясь акцептором наиболее прочной в структуре водородной связи O2-H1···O3' (2,529(2) Å), образованной с участием карбоксильной группы COOH катиона глицина, и донором водородных связей средней силы O(3)-H(3A)···O(1) (2,896(2) Å) и O(3)-H(3B)···O4 (2,723(2) Å) соответственно для карбонильного атома глицина O(1) и второй молекулы воды H₂O4. Вторая молекула воды участвует в образовании четырех водородных связей средней силы (2,723(2)–2,849(2) Å): в двух H-связях она выступает как донор и в двух – как акцептор.

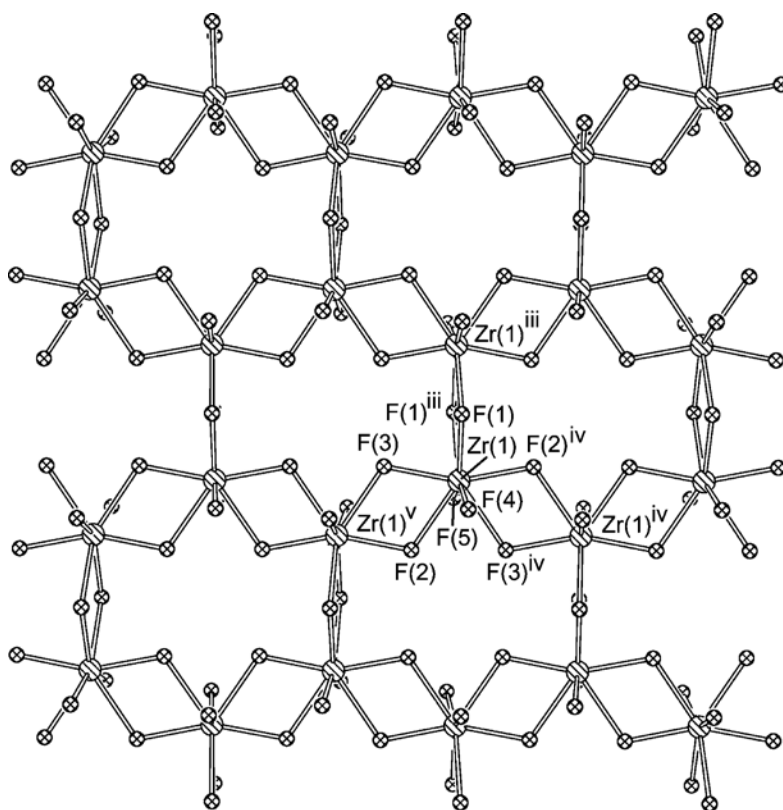


Рис. 11. Строение полимерного слоя в структуре соединения **19**

Карбоксильная группа катиона (β-AlaH)⁺ структуры **20** образует весьма прочную водородную связь с атомом F5 аниона [ZrF₅]⁻ O(2)-H(1)···F5' (2,597(2) Å). Карбонильный атом O(1) этой группы задействован в водородную связь с катионом NH₃⁺-группы (N1-H3···O1 2,896(2) Å). Посредством этой водородной связи катионы β-аланиния в структуре **20** парно объединяются в димерные группы с центром симметрии посередине.

Кристаллические структуры синтезированных комплексных фторидов $(\text{GlyH})_2[\text{ZrF}_6]$ (**33**) и $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{ZrF}_6]$ (**34**) [4] исследованы не полностью. Определены лишь кристаллографические параметры соединения **33**. Это соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с двумя формульными единицами в элементарной ячейке, пространственная группа $P1$ ($a = 7,215(2)$, $b = 9,108(2)$, $c = 9,322(1)$ Å, $\alpha = 73,32(1)$, $\beta = 74,32(1)$, $\gamma = 70,62(1)^\circ$). По результатам рентгенографического исследования соединение $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{ZrF}_6]$ изотипно соединению $(\text{GlyH})_2[\text{ZrF}_6]$.

В области частот валентных колебаний Zr-F ИК-спектр соединения $(\text{GlyH})_2[\text{ZrF}_6]$ сходен с ИК-спектром соединения $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{ZrF}_6]$ [16], структура которого образована из катионов $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)^{2+}$ и димерных комплексных анионов $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$, составленных из двух пентагональных бипирамид ZrF_7 , связанных в экваториальной плоскости общим ребром F-F [14]. На этом основании сделано заключение, что комплексные анионы $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ в структурах соединений $(\text{GlyH})_2[\text{ZrF}_6]$ и $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{ZrF}_6]$ должны также иметь димерное строение с координационным числом атома Zr, равным 7. Определены кристаллические структуры большого числа комплексных фторидов циркония и гафния $\text{A}_2[\text{ZrF}_6]$ и $\text{A}_2[\text{HfF}_6]$ с различными внешнесферными катионами (A), содержащие островные димерные комплексные анионы $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$ и $[\text{Hf}_2\text{F}_{12}]^{4-}$ соответственно, каждый из которых образован из двух пентагональных бипирамид ZrF_7 (HfF_7), объединенных в экваториальной плоскости общим ребром $\text{F}\cdots\text{F}$ (см., например, [11]).

2.5. Анионные координационные фторидные соединения ниобия(V) с аминокислотами

NbOF₅-Gly, β -Ala

Впервые синтезированы и исследованы оксофторидные комплексные соединения ниобия(V) с аминокислотами глицином $(\text{GlyH})_2[\text{NbOF}_5]$ (**21**) и β -аланином $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{NbOF}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**22**) [30]. Кристаллические структуры данных соединений образованы изолированными разупорядоченными комплексными анионами $[\text{NbOF}_5]^{2-}$, катионами глициния и β -аланиния соответственно и кристаллизационными молекулами H_2O в соединении **22**. В анионе $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ обеих структур атомы Nb и O и атом F, расположенный в транс-позиции к атому O, разупорядочены относительно центра инверсии структуры.

Независимая часть структуры соединения **21** содержит половину аниона $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ и катион глициния. Гидроксильные группы обоих катионов глициния образуют в структуре сравнительно короткие водородные связи $\text{O}(3)\text{-H}(3)\cdots(\text{F}1/\text{O}1)'$ 2,527(1) Å с апикальными атомами F1 и O1, имеющими наиболее отрицательный заряд в комплексном анионе $[\text{NbOF}_5]^{2-}$.

Независимая часть структуры соединения **22** содержит половину аниона $[\text{NbOF}_5]^{2-}$, катион β -аланиния и одну молекулу H_2O . Катионы и молекулы H_2O в структуре связаны водородными связями $\text{N-H}\cdots\text{O}$ с образованием цепей вдоль оси b , упакованных в слои, параллельные плоскости ab . Как и в соединении **21**, наиболее короткие (2,614(1) Å) водородные связи $\text{O}(3)\text{-H}(3)\cdots(\text{F}1/\text{O}1)'$ образованы с атомами F1 и O1 комплексного аниона $[\text{NbOF}_5]^{2-}$. Анионы, катионы и молекулы H_2O в структуре соединения **22** связаны сетью водородных связей $\text{O-H}\cdots\text{F}$ и $\text{N-H}\cdots\text{F}$ в трехмерный каркас.

NbOF₅-DL-Val

В отличие от разупорядоченных соединений $(\text{GlyH})_2[\text{NbOF}_5]$ и $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{NbOF}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, впервые синтезированное оксофторидное комплексное соединение ниобия(V) с аминокислотой DL -валином $(DL\text{-ValH})_2[\text{NbOF}_5]$ (**23**) является упорядоченным. Кристаллическая структура этого соединения образована дискретным комплексным анионом $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ и двумя протонированными DL -валиния катионами [35] (рис. 12). В комплексном анионе $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ атом Nb координирует пять атомов F и атом O, образуя искаженный октаэдр. Длины связей Nb-F в октаэдре лежат в интервале 1,891(1)–2,227(1) Å, а длина связи Nb-O

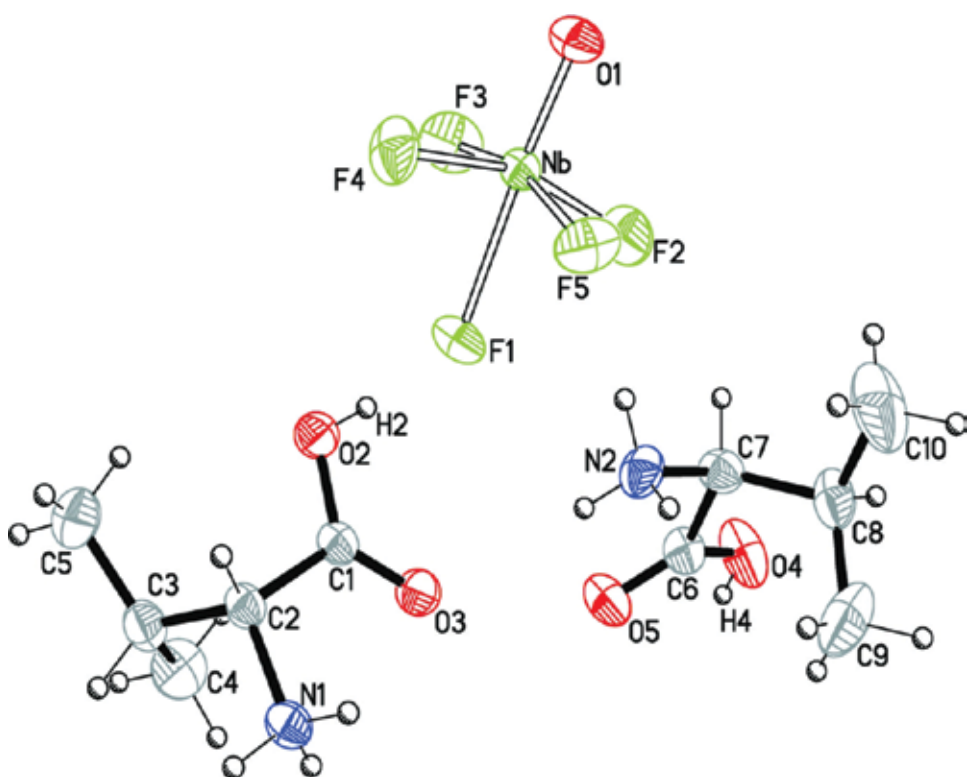


Рис. 12. Строение комплексного аниона $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ и катионов $(DL\text{-ValH})^+$ в структуре соединения **23**

составляет 1,717(1) Å. Атом F, расположенный в октаэдре в транс-положении относительно атома O, длиннее (Nb-F 2,227(1) Å) остальных четырех атомов F в полиэдре (1,891(1)–1,965(1) Å). Атом Nb смещен из экваториальной плоскости октаэдра в направлении аксиального атома O на 0,283 Å.

В структуре $(DL\text{-ValH})_2[\text{NbOF}_5]$ четыре катиона *DL*-валиния внутримолекулярными водородными связями N–H \cdots O образуют тетрамерный ассоциат, связанный с анионом $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ водородными связями N–H \cdots F, N–H \cdots O и O–H \cdots F. Две весьма сильные водородные связи (O2–H2 \cdots F1 2,518(1) Å и O4–H4 \cdots F1' 2,531(1) Å) в структуре образуют гидроксильные группы катионов *DL*-валиния с аксиальным атомом F1 комплексного аниона $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ (табл. 2).

Заключение

Создан новый класс комплексных фторидов металлов – координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами, который включает два типа координационных соединений – нейтральный молекулярный и анионный. В молекулярных координационных фторидных соединениях металлов аминокислоты присутствуют в депротонированной цвиттер-ионной форме и являются лигандами. Анионные координационные фторидные соединения металлов содержат аминокислоты в протонированном состоянии, выступающие в качестве катионов координационного соединения. Получены и исследованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа 34 координационные фторидные соединения металлов III–V групп с различными аминокислотами. Для 22 из них определены кристаллические структуры. Установлено строение полученных координационных фторидных соединений металлов с аминокислотами.

Выражаю особую благодарность научному сотруднику к.х.н. Вере Богдановне Логвиновой за впервые полученные и исследованные комплексные фториды сурьмы(III) с аминокислотой глицином, за синтез и исследование большинства приведенных в работе соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буслав Ю.А., Давидович Р.Л. Молекулярные комплексные соединения галогенидов сурьмы(III) // Координац. химия. 1989. Т. 15, № 11. С. 1444–1465.
2. Войт Е.И., Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Беленева И.А., Земнухова Л.А. Структура и свойства молекулярного комплекса фторида сурьмы(III) с γ -глицином // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60, № 4. С. 656–665.
3. Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Логвинова В.Б. Кристаллические структуры слоистых пентафтороцирконатов метиламмония, глициния и β -аланиния // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52, № 3. С. 540–546.
4. Герасименко А.В., Давидович Р.Л. Строение гибридных органических-неорганических фтороцирконатов и фторогафнатов // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 5. С. 17–27.
5. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 278 с.
6. Давидович Р.Л. Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III–V групп. М.: Наука, 1975. 284 с.
7. Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп Периодической системы элементов. М.: Наука, 1972. 252 с.
8. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Кондратюк И.П. Комплексные соединения фторида и оксофторида сурьмы(III) с глицином // Координац. химия. 1991. Т. 17, № 10. С. 1342–1348.
9. Давидович Р.Л. Комплексонаты сурьмы(III) и висмута(III). Владивосток: Дальнаука, 2003. 194 с.
10. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Кайдалова Т.А., Герасименко А.В. Синтез и исследование гибридных органических-неорганических фтороцирконатов глициния // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 5. С. 807–814.
11. Давидович Р.Л., Сергиенко В.И. Структурная химия комплексных фторидов титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV). Владивосток: Дальнаука, 2016. 176 с.
12. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л. Исследование фторидных комплексных соединений сурьмы(III) методом спектроскопии ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ // Изв. Акад. наук. Серия хим. 1998. № 11. С. 2232–2236.
13. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Удовенко А.А., Ковалева Е.В. Комплексные соединения фторида сурьмы(III) с *DL*-валином. Кристаллическая структура молекулярного комплекса $\text{SbF}_3 \cdot \{(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-\}$ // Координац. химия. 2005. Т. 31, № 2. С. 125–131.
14. Кондратюк И.П., Эйберман М.Ф., Давидович Р.Л., Медков М.А., Буквецкий Б.В. Кристаллическая структура гексафтороцирконата этилендиаммония // Координац. химия. 1981. Т. 7, № 7. С. 1109–1113.
15. Логвинова В.Б. Синтез и строение комплексонатов свинца(II) с анионами аминокислот // Диссертация на соискание канд. хим. наук / Ин-т химии ДВО РАН. Владивосток, 2003. 150 с.
16. Медков М.А., Давидович Р.Л., Ризаева М.Д., Кондратюк И.П., Буквецкий Б.В. Фтороцирконаты этилендиаммония // Изв. АН СССР. Серия хим. 1980. № 8. С. 1703–1708.
17. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Ковалева Е.В., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура гептафтороантимоната(III) *DL*-сериния // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59, № 6. С. 1474–1479.
18. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура молекулярного аддукта фторида сурьмы(III) с *L*-лейцином // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, № 4. С. 792–795.
19. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура молекулярного аддукта фторида сурьмы(III) с *L*-фенилаланином // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52, № 3. С. 630–634.
20. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура моногидрата и безводного тетрафторантимонатов(III) β -аланиния // Координац. химия. 2005. Т. 31, № 4. С. 243–247.
21. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Ковалева Е.В., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура моногидрата тетрафтороантимоната(III) *DL*-валиния // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59, № 7. С. 1712–1716.
22. Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Макаренко Н.В. Кристаллическая структура тетрафторантимоната(III) *DL*-сериния // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, № 3. С. 558–562.
23. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура тетрафторантимоната(III) *L*-лейциния // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, № 5. С. 940–944.
24. Харитонов Ю.Я., Давидович Р.Л., Костин В.И. Атлас длинноволновых инфракрасных спектров поглощения комплексных фторидов металлов III–V групп и уранила. М.: Наука, 1977. 284 с.
25. Davidovich R.L. Stereochemistry of Pb(II) complexes with aminopolycarboxylic ligands. The role of a lone electron pair // Russ. J. Coord. Chem. 2005. Vol. 31, N 7. P. 455–466. DOI: 10.1007/s11173-005-0120-4.
26. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. Structural chemistry of anionic fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of indium(III) // Rev. Inorg. Chem. 2016. Vol. 36, N 3. P. 105–133.
27. Davidovich R.L., Kavun V.Ya., Udovenko A.A., Polyantsev M.M., Merkulov E.B., Logvinova V.B., Gerasimenko A.V. Synthesis, crystal structure, ^{19}F , ^1H NMR, thermogravimetry and DSC investigation of indium(III) fluoride complexes with β -alanine amino acid // J. Fluorine Chem. 2021. Vol. 243, N 109721.

28. Drebushchak T.N., Boldyreva E.V., Shutova E.S. β -glycine // *Acta Crystallogr.* 2002. Vol. E58, N 6. P. o634–o636. DOI: 10.1107/S1600536802008371.
29. Fleck M., Petrosyan A.M. Salts of amino acids: crystallization, structure and properties. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2014. 574 p.
30. Gerasimenko A.V., Pushilin M.A., Davidovich R.L. Disordering of the $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ complex anions in bis(glycinium) pentafluorodioxoniobate(V) and bis(β -alaninium) pentafluorodioxoniobate(V) dihydrate // *Acta Crystallogr.* 2008. Vol. C64, N 11. P. m358–m361.
31. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Petrosyan A.M. First fluoroaluminate salt of amino acids // *J. Fluorine Chem.* 2017. Vol. 195. P. 26–30. – doi.org/10.1016/j.jfchem.2017.01.011.
32. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Thamocharan S., Percino M.J., Petrosyan A.M. Mixed salt of sarcosine containing dimeric undecafluorodialuminate anion and fluoride ion // *J. Fluorine Chem.* 2018. Vol. 209. P. 73–78. – doi.org/10.1016/j.jfchem.2018.02.011.
33. Kavun V.Ya., Davidovich R.L., Udovenko A.A., Polyantsev M.M., Logvinova V.B. Synthesis, crystal structure, ^{19}F , ^1H NMR investigation of the first compound of indium(III) with an amino acid // *J. Fluorine Chem.* 2018. Vol. 212. P. 13–16. – doi.org/10.1016/j.jfchem.2018.05.006.
34. Makarenko N.V., Kavun V.Ya., Udovenko A.A., Kovaleva E.V., Zemnukhova L.A. Crystal structure and ion mobility in the antimony(III) fluoride complex with glycine $2\text{SbF}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$ // *J. Fluorine Chem.* 2018. Vol. 213. P. 56–60.
35. Pushilin M.A., Gerasimenko A.V., Davidovich R.L. Bis(DL-valinium) pentafluorodioxoniobate(V) // *Acta Crystallogr.* 2007. Vol. E63, N 8. P. m2086.
36. Stavila V., Davidovich R.L., Gulea A., Whitmire K.H. Bismuth(III) complexes with aminopolycarboxylate and polyaminopolycarboxylate ligands: chemistry and structure // *Coord. Chem. Rev.* 2006. Vol. 250. P. 2782–2810.

Р.Л. ДАВИДОВИЧ, В.Б. ЛОГВИНОВА, Е.И. ВОЙТ, Е.Б. МЕРКУЛОВ,
Т.А. КАЙДАЛОВА

Комплексные фториды галлия(III) с аминокислотой глицином: синтез и исследование

Впервые синтезированы и исследованы методами рентгенографического анализа, ИК-спектроскопии и термogrавиметрии (ТГ, ДТГ, ДТА) анионные комплексные фториды галлия(III) с аминокислотой глицином: $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (I), $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_3] \cdot \text{F}$ (III) и $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ (IV). Установлена изотипность синтезированных соединений I–IV с соответствующими по составу структурно исследованными комплексными фторидами алюминия(III) и индия(III) с аминокислотами. Определены ИК-спектроскопические и термические характеристики синтезированных соединений.

Ключевые слова: синтез, фторид, комплекс, галлий(III), аминокислота, глицин, ИК-спектр, рентгенографический анализ, термический анализ.

Fluoride complexes of gallium(III) with glycine amine acid: synthesis and investigation. R.L. DAVIDOVICH, V.B. LOGVINOVA, E.I. VOIT, E.B. MERKULOV, T.A. KAIDALOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

First synthesized and investigated by X-ray analysis, infrared spectroscopy, and thermogravimetry (TG, DTG, DTA) anionic fluoride complexes of gallium(III) with glycine: $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (I), $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_3] \cdot \text{F}$ (III) and $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ (IV). It was found that synthesized compounds I–IV are isotopic with composition similar to the structurally investigated fluoride complexes of aluminum(III) and indium(III) with amino acids. IR spectroscopy and thermal characteristics of the synthesized compounds were determined.

Key words: synthesis, fluoride, complex, gallium(III), amino acid, glycine, IR spectrum, X-ray analysis, thermal analysis.

Введение

Глицин является простейшей аминокислотой. Взаимодействуя с неорганическими и органическими кислотами, он образует соединения типа солей. Известны многочисленные соли глицина, состоящие из протонированных катионов глициния $(\text{GlyH})^+$ и простых или комплексных анионов [7].

В рамках проводимых систематических исследований химии и строения комплексных фторидов металлов III–V групп Периодической системы нами впервые синтезирован и структурно исследован ряд фторидных комплексных соединений металлов IV–V групп с аминокислотами глицином и β -аланином. В частности, получены и структурно

*ДАВИДОВИЧ Рувен Лейзерович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, ЛОГВИНОВА Вера Богдановна – кандидат химических наук, научный сотрудник, ВОЙТ Елена Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МЕРКУЛОВ Евгений Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, КАЙДАЛОВА Таисия Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mails: davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com

исследованы фторидные комплексные соединения $(\text{GlyH})\text{SbF}_4$ [1], $(\text{GlyH})_2\text{ZrF}_6$ [2], $(\text{GlyH})\text{ZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2–4] и $(\text{GlyH})_2\text{NbOF}_5$ [8] с протонированным катионом глицина.

Сведения о фторидных соединениях элементов III группы с аминокислотами ограниченные и получены лишь в последние годы. Впервые синтезированы и исследованы фторидные комплексные соединения индия(III) с аминокислотами: глицином – $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$ [11] и β -аланином – $(\beta\text{-AlaH})[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{InF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, определены их кристаллические структуры [6]. В [6] сообщено о синтезе фторидных комплексных соединений галлия(III) с аминокислотой β -аланином $(\beta\text{-AlaH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $(\beta\text{-AlaH})_2[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По результатам рентгенографического исследования они изотипны соответствующим по составу структурно исследованным комплексным соединениям индия(III) с β -аланином. Описаны также полученные и исследованные фторидоалюминатные соединения с глицином $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [9] и саркозином $(\text{SarH})_6[\text{AlF}_5\text{-F-AlF}_5] \cdot \text{F}$ [10].

В продолжение проводимых работ по синтезу и исследованию свойств соединений металлов III группы с аминокислотами методом мольных отношений компонентов в сочетании с рентгенографическим, ИК-спектроскопическим и термогравиметрическим анализами образующихся веществ была изучена система $\text{Gly-GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}(\text{HF})$. Пять различных по составу соединений идентифицированы в изученной системе: молекулярный комплекс $(\text{Gly})_2\text{GaF}_3 \cdot 2\text{HF}$, а также анионные комплексные фториды галлия(III), $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (I), $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ (III) и $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ (IV).

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию соединений I–IV методами рентгенографического анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Результаты исследования соединения $(\text{Gly})_2\text{GaF}_3 \cdot 2\text{HF}$ будут сообщены отдельно.

Экспериментальная часть

Синтез. При взаимодействии аминокислоты глицина с $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе HF в интервале мольных отношений реагирующих компонентов 1 : 1 – 1,25 : 1 и pH 2–3 установлено образование комплексного фторида галлия(III) $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (I). Комплексный фторид галлия(III) с глицином $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) образуется в интервале мольных отношений реагирующих компонентов от 2 : 1 до 3 : 1 и при pH раствора 3–4. Он является наиболее устойчивым соединением $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с глицином. При перекристаллизации соединений III и IV из водного раствора образуется $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. При мольном отношении компонентов 3 : 1 и pH 1–2 из раствора кристаллизуется димерный комплексный фторид галлия(III) состава $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ (III). В интервале мольных отношений от 3,5 : 1 до 4 : 1 образуется комплексный фторид галлия(III) $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ (IV). Синтезированные комплексные фториды галлия(III) с глицином исследованы методами рентгенографического анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

Рентгенографическое исследование. Дифрактограммы порошкообразных образцов исследованных соединений снимали на дифрактометре Stoe STADI P по стандартной методике. Индексирование дифрактограмм соединений II и III проведено согласно [5].

ИК-спектры в области 400–4000 cm^{-1} были получены на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1 с применением стандартной методики растирания образца в вазелиновом масле. Точность определения частоты поглощения составила 2 cm^{-1} .

Термогравиметрическое исследование (ТГ, ДТГ, ДТА) проводили на дериватографе Q-1500 (МОМ) в открытом Pt-тигле в статической атмосфере воздуха в интервале температур 25–800 $^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания образца 5 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Масса образца составляла 150 мг.

Результаты и их обсуждение

Составы синтезированных соединений установлены методами рентгенографического исследования и ИК-спектроскопии. Анализ дифрактограмм этих соединений и сопоставление их с дифрактограммами структурно изученных комплексных фторидов алюминия(III) и индия(III) с аминокислотами позволили установить состав и изотипность синтезированных соединений с соответствующими по составу комплексными фторидами алюминия(III) и индия(III) с аминокислотами.

Комплексное соединение галлия(III) $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ изотипно аналогичному по составу комплексному соединению индия(III) с β -аланином (β -AlaH) $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, структура которого описана в [6]. Подобно кристаллической структуре $(\beta$ -AlaH) $[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, структура $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, вероятно, образована октаэдрическими комплексными анионами $[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, катионами $(\text{GlyH})^+$ и молекулами кристаллизационной H_2O .

Комплексный фторид $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ изотипен комплексному соединению алюминия(III) с аминокислотой глицином $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [9]. Кристаллическая структура $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ образована мономерным $(\text{GlyH})^+$ и димерным $(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})^+$ катионами глициния, $[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ анионом и кристаллизационной молекулой H_2O . Можно полагать, что аналогичную структуру должно иметь и синтезированное изотипное анионное координационное фторидное соединение галлия(III) $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Димерный комплексный фторид галлия(III) $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ изотипен аналогичному по составу димерному комплексному фториду алюминия(III) с аминокислотой саркозином $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al-F-AlF}_5] \cdot \text{F}$ [10]. В кристаллической структуре $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al-F-AlF}_5] \cdot \text{F}$ содержатся шесть катионов саркозиния, димерный анион $[\text{F}_5\text{Al-F-AlF}_5]^{5-}$ и фторидный ион F^- . Вероятно, аналогичную димерную структуру имеет и изотипное соединение галлия(III) $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$. Комплексный фторид галлия(III) $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ изотипен гексафторидоиндату(III) глициния $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$, структура которого описана в [11].

Изотипность, вероятно, и изоструктурность исследованных соединений $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) и $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ (III) с соответствующими комплексными фторидами алюминия(III) $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al-F-AlF}_5] \cdot \text{F}$ подтверждена результатами индирования дифрактограмм соединений II и III со структурными параметрами соответствующих комплексных фторидов алюминия(III). Результаты индирования дифрактограмм соединений II и III приведены в табл. 1 и 2. Найденные рентгенографические параметры соединений II и III весьма близки к структурным параметрам соответствующих комплексных фторидов алюминия(III) (табл. 3).

Синтезированные комплексные фториды галлия(III) с глицином I–IV относятся к анионным координационным соединениям. Они образованы катионами глициния $(\text{GlyH})^+$ и комплексными фторидными анионами. Катион глициния является простейшим катионом аминокислоты. Он образован карбоксильной группой COOH , аминной группой NH_3 и одной группой CH_2 . Положительный заряд катиона сосредоточен на аминной группе NH_3^+ .

ИК-спектры исследованных комплексных соединений галлия(III) с глицином I–IV приведены на рис. 1. Карбоксильной группе COOH катиона аминокислоты в ИК-спектре соответствуют интенсивные полосы поглощения при $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ и $1230\text{--}1280\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям связей C=O и C-OH карбоксильной группы. Указанные полосы являются характерными для COOH -группы и служат для идентификации катиона аминокислоты.

В ИК-спектрах соединений I и II валентные колебания связей C=O карбоксильной группы представлены несколько уширенными интенсивными полосами поглощения с двумя максимумами при 1719 , 1736 и 1726 , 1744 см^{-1} , а в спектрах соединений III и IV – одиночными интенсивными полосами при 1717 и 1719 см^{-1} соответственно. На валентные

Таблица 1

Результаты индирования дифрактограммы (GlyH)(Gly \cdots GlyH)[GaF₅(H₂O)]·H₂O

I, %	d, Å		hkl	I, %	d, Å		hkl
	эксп.*	выч.*			эксп.	выч.	
100	11,87	11,82	0 1 1	3	3,05	3,05	0 2 6
37	10,13	10,09	0 0 2	3	3,00	3,00	1 4 0
2	8,28	8,30	0 1 2	4	2,97	2,97	1 2 $\bar{5}$
9	7,31	7,29	0 2 0	6	2,89	2,89	1 3 4
1	6,83	6,85	0 2 1	3	2,82	2,82	1 1 $\bar{6}$
31	6,10	6,10	0 1 3	7	2,80	2,80	1 0 6
28	5,91	5,90	0 2 2	2	2,72	2,72	1 4 3
3	5,18	5,17	1 0 $\bar{1}$	2	2,65	2,65	2 0 0
13	5,04	5,04	0 0 4	2	2,61	2,61	1 2 6
9	4,95	4,94	0 2 3	3	2,56	2,56	1 0 $\bar{7}$
80	4,71	4,72	0 3 1	3	2,52	2,52	0 5 4
3	4,54	4,52	1 1 $\bar{2}$	6	2,487	2,492	2 2 0
7	4,42	4,42	1 1 2	3	2,418	2,419	1 2 $\bar{7}$
5	4,38	4,37	0 3 2	3	2,380	2,382	0 2 8
7	4,22	4,23	1 0 $\bar{3}$	4	2,356	2,359	2 2 $\bar{3}$
17	4,14	4,14	0 2 4	1	2,318	2,320	2 3 $\bar{1}$
4	4,06	4,06	1 1 $\bar{3}$	2	2,290	2,291	1 5 $\bar{4}$
6	3,99	3,98	1 2 $\bar{2}$	4	2,274	2,275	1 1 $\bar{8}$
17	3,93	3,94	0 3 3	2	2,258	2,260	2 2 $\bar{4}$
12	3,90	3,91	1 2 2	1	2,231	2,237	0 3 8
2	3,65	3,66	1 2 $\bar{3}$	2	2,206	2,207	1 6 0
3	3,58	3,58	0 4 1	2	2,148	2,149	1 2 8
4	3,51	3,51	1 3 1	2	2,092	2,093	2 2 5
10	3,42	3,43	0 4 2	7	2,070	2,072	0 4 8
6	3,36	3,36	0 0 6	3	2,046	2,048	1 5 $\bar{6}$
2	3,31	3,31	1 2 $\bar{4}$	3	2,026	2,028	2 4 3
3	3,27	3,27	0 1 6	6	2,014	2,016	0 0 10
5	3,22	3,23	1 2 4	2	1,964	1,966	1 2 9
10	3,20	3,20	0 4 3	3	1,916	1,917	1 3 $\bar{9}$
5	3,11	3,10	0 3 5	5	1,905	1,906	1 7 $\bar{2}$

*Здесь и в табл. 2: вычисленные и полученные экспериментально значения.

колебания связей C–OH в ИК-спектрах соединений I–IV указывают полосы поглощения при 1277, 1250, 1267 и 1279 см⁻¹ соответственно.

Следует отметить, что только в ИК-спектре соединения II присутствует полоса при 1658 см⁻¹, которая может быть отнесена к асимметричному валентному колебанию карбоксильной группы COO⁻ глицина, входящего в состав димерного катиона (Gly \cdots GlyH)⁺ (рис. 1). В области валентных колебаний катионов ИК-спектры соединения II и изоструктурного соединения (GlyH)(Gly \cdots GlyH)[AlF₅(H₂O)]·H₂O идентичны [9].

Таблица 2

Результаты индирования дифрактограммы $(\text{GlyH})_6[\text{F}_5\text{Ga-F-GaF}_5]\cdot\text{F}$

I, %	d, Å		hkl	I, %	d, Å		hkl
	эксп.	выч.			эксп.	выч.	
7	11,96	12,14	0 1 2	10	2,61	2,61	4 1 4
9	10,08	10,05	0 2 0	16	2,52	2,52	2 7 2
19	9,30	9,35	1 1 1	13	2,50	2,50	0 7 6
32	8,40	8,39	0 2 2	16	2,438	2,439	0 8 3
83	7,11	7,11	0 1 4	19	2,406	2,407	1 2 12
43	5,84	5,84	0 1 5	12	2,355	2,358	2 7 5
85	5,76	5,76	1 3 0	15	2,318	2,319	3 5 7
18	5,23	5,22	0 2 5	9	2,295	2,297	2 6 8
14	5,03	5,03	0 3 4	11	2,240	2,241	3 6 6
100	4,86	4,84	2 2 1	15	2,196	2,197	2 8 4
15	4,72	4,73	1 2 5	9	2,161	2,163	4 0 9
11	4,63	4,63	1 0 6	11	2,120	2,124	2 7 8
23	4,51	4,51	1 1 6	25	2,089	2,091	0 7 10
96	4,42	4,42	2 2 3	12	2,060	2,062	1 9 5
53	4,09	4,12	2 2 4	10	2,034	2,036	4 5 7
51	3,89	3,89	0 5 2	8	2,018	2,019	3 7 7
36	3,83	3,82	2 2 5	8	1,995	1,997	2 6 11
8	3,71	3,72	3 0 1	8	1,944	1,946	5 5 2
12	3,58	3,58	3 1 2	16	1,891	1,893	4 3 11
66	3,53	3,52	2 2 6	9	1,779	1,780	5 2 10
6	3,42	3,42	3 2 2	8	1,749	1,750	6 1 6
13	3,32	3,32	3 2 3	12	1,721	1,722	3 8 10
74	3,29	3,29	0 4 7	11	1,705	1,706	4 5 12
12	3,16	3,16	1 4 7	8	1,684	1,685	0 11 7
56	3,08	3,09	1 2 9	9	1,664	1,665	5 8 2
11	3,00	3,00	3 4 0	7	1,641	1,642	0 3 18
9	2,88	2,88	2 5 5	12	1,609	1,610	6 5 6
7	2,80	2,80	0 6 6	8	1,590	1,591	0 12 6
10	2,72	2,72	1 4 9	10	1,570	1,571	2 12 4
14	2,65	2,66	0 6 7	6	1,484	1,485	3 9 13

Таблица 3

Кристаллографические параметры изотипных комплексных фторидов галлия(III) и алюминия(III)

Соединение	Кристаллографические параметры			
	a, Å	b, Å	c, Å	β , град.
$(\text{GlyH})(\text{Gly}\cdots\text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	5,302	14,556	20,152	91,76
$(\text{GlyH})(\text{Gly}\cdots\text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	5,2516(1)	14,367(3)	19,982(4)	91,90(3)
$(\text{GlyH})_6[\text{F}_5\text{Ga-F-GaF}_5]\cdot\text{F}$	11,227	20,090	30,466	
$(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al-F-AlF}_5]\cdot\text{F}$	11,1580(4)	19,9919(7)	31,7072(11)	

Это дополнительно подтверждает, что соединение II изоструктурно соединению $(\text{GlyH})(\text{Gly}\cdots\text{GlyH})[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Валентным колебаниям связей в группе NH_3^+ в ИК-спектре I отвечает широкая полоса в области $2400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ с рядом небольших максимумов. На эту полосу накладываются также полосы валентных колебаний ОН-групп координированных молекул воды. В ИК-спектре II наряду с малоинтенсивными полосами при $2477\text{--}2764\text{ см}^{-1}$ на широкой полосе присутствуют также интенсивная полоса с максимумом 3160 см^{-1} , которая,

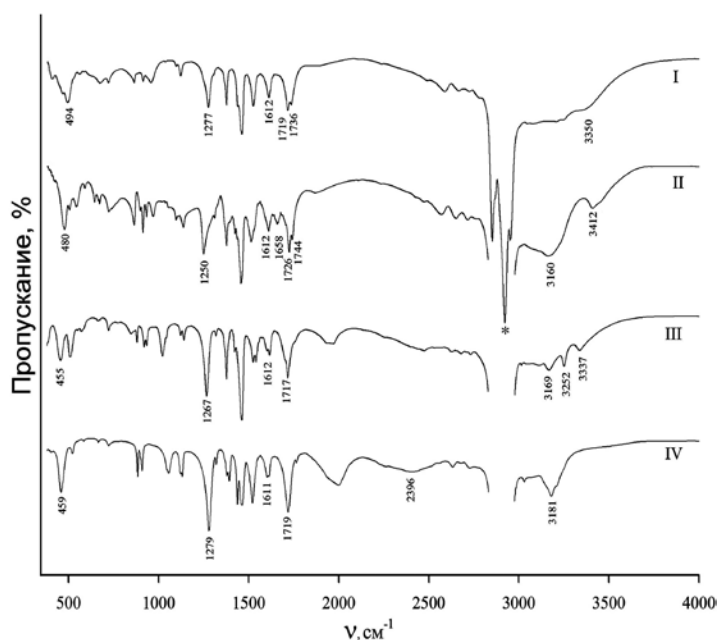


Рис. 1. ИК-спектры соединений I–IV

вероятно, относится к колебаниям связей в группе NH_3^+ , и полоса средней интенсивности при 3412 см^{-1} , принадлежащая валентным колебаниям кристаллизационной молекулы H_2O .

Большое число малоинтенсивных полос поглощения, принадлежащих валентным колебаниям связей в группе NH_3^+ , присутствует на широкой полосе в области $2000\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре III, что обусловлено наличием в соединении большого числа катионов глицина. На этой полосе можно выделить три полосы средней интенсивности с максимумами при 3337 , 3252 и 3169 см^{-1} .

Лишь в соединении IV широкая полоса при $2200\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебаниям связей в группе NH_3^+ , наиболее структурирована. На этой полосе наряду с малоинтенсивными полосами при $2554\text{--}2727 \text{ см}^{-1}$ присутствуют уширенная полоса с максимумом при 2396 см^{-1} и интенсивная сравнительно узкая полоса при 3181 см^{-1} .

В исследованных комплексных фторидах галлия(III) I, II и IV комплексные анионы имеют октаэдрическое строение, как и группы GaF_6 , образующие димерный комплексный анион в соединении III. Валентному колебанию октаэдрического аниона $[\text{GaF}_6]^{3-}$ в ИК-спектре соединения K_3GaF_6 , не осложненного водородными связями, отвечает частота 481 см^{-1} [12]. В ИК-спектрах исследованных соединений I и II частоты валентного колебания анионов лежат при 494 и 480 см^{-1} соответственно. В отличие от ИК-спектров соединений I и II, в ИК-спектрах комплексных соединений III и IV наблюдается существенный сдвиг в длинноволновую область частот валентного колебания комплексных анионов, равных 455 и 459 см^{-1} , что, вероятно, обусловлено участием комплексных анионов соединений III и IV в образовании водородных связей с катионами.

Термическое исследование комплексных фторидов галлия(III) с глицином проведено методом термогравиметрии (ТГ, ДТГ, ДТА). Характер термического разложения синтезированных соединений I–IV приведен на дериватограммах (рис. 2–5). На кривых убыли массы дериватограмм всех исследованных соединений отсутствуют площадки, которые позволяли бы однозначно идентифицировать промежуточные продукты термического разложения. Об убыли массы и возможном составе образующихся продуктов разложения судили по перегибам на кривых убыли массы и по эффектам на дифференциальной

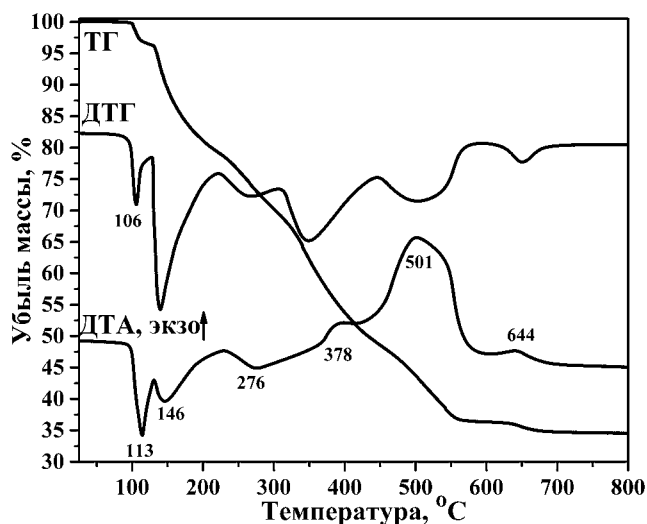


Рис. 2. Дериватограмма соединения I

кривой убыли массы. На дериватограммах исследованных соединений I–IV первый эндотермический эффект в интервале температур 113–125 °C, сопровождающийся убылью массы в 2,6–3,6 %, связан с плавлением соединения.

Удалению 2,5 молекул H_2O из соединения $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) из-за начала разложения соответствует уширенный эндотермический эффект в интервале температур 146–231 °C. Экспериментально найденная в указанном температурном интервале убыль массы соединения в 16,4 % удовлетворительно согласуется с теоретически рассчитанной убылью массы для удаления 2,5 молекул H_2O из соединения I в 16,9 %. Образовавшееся в результате дегидратации соединения I безводное соединение $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4]$ термически разлагается в два этапа. На первом этапе в интервале температур 231–378 °C удаляется 0,5 молекулы $(\text{GlyH})\text{F}$ согласно уравнению $2(\text{GlyH})[\text{GaF}_4] - (\text{GlyH})\text{F} = (\text{GlyH})[\text{Ga}_2\text{F}_7]$. Найденная при этом убыль массы составляет 17,1 %, теоретически рассчитанная убыль массы равна 17,8 %. На втором этапе в интервале 450–650 °C происходит полное

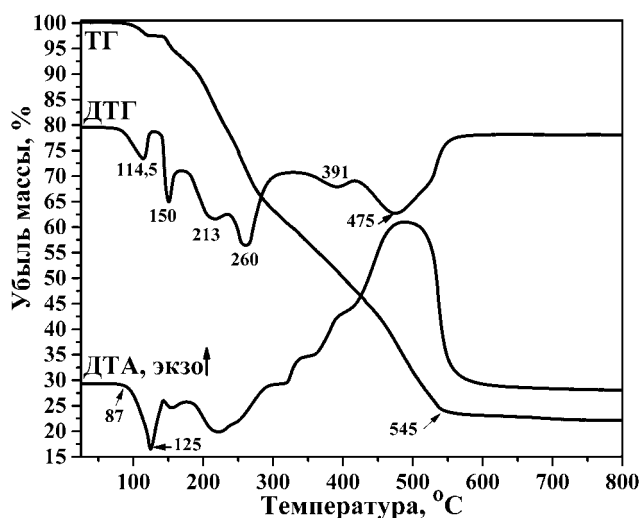


Рис. 3. Дериватограмма соединения II

разложение $(\text{GlyH})[\text{Ga}_2\text{F}_7]$. Этому этапу разложения, обусловленному сжиганием органической части вещества и пиролизом фторидного соединения галлия(III) за счет взаимодействия с влагой воздуха, соответствуют на кривой ДТА широкий экзотермический эффект с максимумом при 501°C , небольшой экзотермический эффект при 644°C и соответствующие им эффекты на дифференциальной кривой убыли массы. Найденная убыль массы на этом этапе разложения составила $28,1\%$, теоретически рассчитанная убыль – $28,6\%$. Общая убыль массы при термическом разложении $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ составляет $65,2\%$, теоретически рассчитанная – $63,3\%$. По данным рентгенофазового анализа конечным продуктом термического разложения исследованных соединений I–IV является Ga_2O_3 .

Дегидратация $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ протекает в интервале температур $87\text{--}180^\circ\text{C}$ в две стадии: сперва с удалением $2,6\%$ массы вещества, сопровождаемым плавлением вещества, затем с удалением $7,1\%$ массы вещества (рис. 3), что составляет в сумме $9,7\%$. Рассчитанная убыль массы для удаления 2 молекул H_2O из соединения II равна $8,4\%$. Превышение теоретического значения объясняется присутствием некоторого количества сорбированной воды и начавшимся разложением безводного соединения.

Термическое разложение соединения II, как и соединения I, проходит в два этапа: сначала в интервале температур $180\text{--}300^\circ\text{C}$ из безводного соединения удаляется молекула $(\text{GlyH})\text{F}$ согласно уравнению: $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5] - (\text{GlyH})\text{F} = (\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_4]$. Этому процессу на дериватограмме соответствуют два эндотермических эффекта с максимумами при 213 и 260°C . Найденная при этом убыль массы в $23,5\%$ несколько больше рассчитанного значения – $22,2\%$, что обусловлено одновременным протеканием более глубокого разложения соединения.

Дальнейшее термическое разложение соединения II протекает в интервале температур $300\text{--}750^\circ\text{C}$. Наблюдаемый на кривой ДТА при 475°C широкий экзоэффект обусловлен воспламенением газообразных продуктов разложения аминокислоты и пиролизом фторидной части соединения влагой воздуха. На кривой ДТГ термического разложения соединения II широкому экзоэффекту соответствуют два широких эффекта с максимумами при 391 и 475°C . Прекращение изменения массы, обусловленное удалением органической составляющей соединения и пиролизом, происходит при 750°C . Найденная убыль массы на втором этапе разложения составила 45% . Рассчитанное значение равно $45,6\%$. Общая убыль массы термического разложения соединения II равна $78,7\%$, теоретически рассчитанное значение – $76,2\%$.

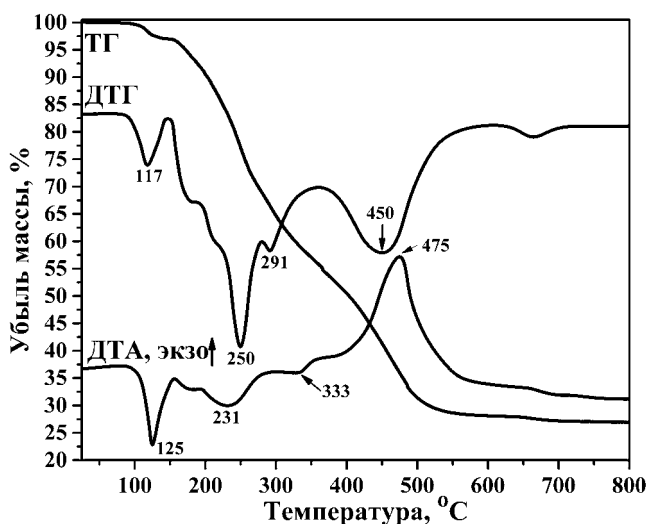


Рис. 4. Дериватограмма соединения III

На кривой ДТА дериватограммы соединения $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5]\cdot\text{F}$ (рис. 4) присутствуют три эндотермических эффекта с максимумами при 125, 231 и 333 °С, которым соответствуют три пика на кривой ДТГ при 117, 250 и 291 °С. Можно полагать, что они относятся к разложению соединения с удалением трех молекул $(\text{GlyH})\text{F}$ по уравнению: $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5]\cdot\text{F} - 3(\text{GlyH})\text{F} = (\text{GlyH})_3[\text{Ga}_2\text{F}_9]$ и убылью массы в 33,5 %. Расчетное значение удаления 3 молекул $(\text{GlyH})\text{F}$ из соединения III составляет 34,6 %.

Термическое разложение соединения $(\text{GlyH})_3[\text{Ga}_2\text{F}_9]$ протекает в интервале температур 400–600 °С и, как в случае соединений I и II, сопровождается уширенным экзотермическим эффектом с максимумом при 475 °С и широким эффектом на кривой ДТГ с максимумом при 450 °С. Потеря массы на этом этапе разложения равна 38,3 %. Расчетное значение составляет 39,7 %. Общая убыль массы при термическом разложении соединения III – 74,5 %, расчетное значение – 74,3 %.

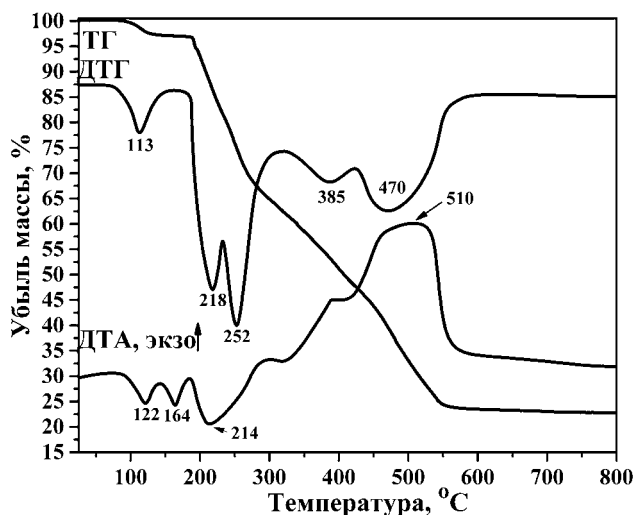


Рис. 5. Дериватограмма соединения IV

В отличие от соединений I–III, комплексный фторид галлия(III) $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ характеризуется наличием фазового перехода, которому на дериватограмме соединения отвечает небольшой эндотермический эффект с максимумом при 164 °С (рис. 5).

Термическое разложение соединения $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ протекает в несколько этапов. На первом при 185–300 °С удаляются 1,5 молекулы $(\text{GlyH})\text{F}$ по уравнению: $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6] - 1,5(\text{GlyH})\text{F} = (\text{GlyH})_{1,5}[\text{GaF}_{4,5}]$, чему на дериватограмме отвечают уширенный эндотермический эффект с максимумом при 214 °С и два интенсивных пика на кривой ДТГ при 218 и 252 °С. Найденная убыль массы равна 35,1 %, рассчитанное значение – 34,6 %. Дальнейшее термическое разложение соединения IV связано с удалением 0,5 молекулы $(\text{GlyH})\text{F}$, протекающим при 300–380 °С с убылью массы в 11,3 %. Расчетное значение 11,5 %. Окончательное разложение образовавшегося $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4]$ приходится на 400–580 °С и, как в случаях с соединениями I–III, сопровождается широким экзотермическим эффектом с максимумом при 510 °С и двумя широкими эффектами на кривой ДТГ при 385 и 470 °С. Найденная убыль массы равна 28,3 %, рассчитанная – 29,1 %. Общая потеря массы при термическом разложении $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$ составляет 77,9 %, расчетное значение равно 76,7 %.

Заключение

Впервые синтезированы анионные комплексные фториды галлия(III) с аминокислотой глицином: $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ и $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$. Определены их рентгенографические, ИК-спектроскопические и термогравиметрические характеристики. Установлена изотипность синтезированных соединений с соответствующими по составу структурно исследованными комплексными фторидами алюминия(III) и индия(III) с аминокислотами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Кондратюк И.П. Комплексные соединения фторида и оксофторида сурьмы(III) с глицином // Координац. химия. 1991. Т. 17, № 10. С. 1342–1348.
2. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Кайдалова Т.А., Герасименко А.В. Синтез и исследование гибридных органических-неорганических фтороцирконатов глициния // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 5. С. 807–814.
3. Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Логвинова В.Б. Кристаллические структуры слоистых пентафтороцирконатов метиламмония, глициния и β -аланиния // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52, № 3. С. 540–546.
4. Герасименко А.В., Давидович Р.Л. Стрoение гибридных органических-неорганических фтороцирконатов и фторогафнатов // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 5. С. 17–27.
5. Akselrud L.G., Grun Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K, Fundamensky V.S. CSD – Universal program package for single crystal and/or powder structure data treatment // 12th European Crystallographic Meeting. Collected abstracts. Vol. 3. Moscow, 1989. P. 155.
6. Davidovich R.L., Kavun V.Ya., Udovenko A.A., Polyantsev M.M., Merkulov E.B., Logvinova V.B., Gerasimenko A.V. Synthesis, crystal structure, ^{19}F , ^1H NMR, thermogravimetry, and DSC investigation of indium(III) fluoride complexes with β -alanine amino acid // J. Fluorine Chem. 2021. Vol. 243. 109721. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109721.
7. Fleck M., Petrosyan A.M. Salts of Amino Acids: Crystallization, Structure and Properties. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2014. 574 p.
8. Gerasimenko A.V., Pushilin M.A., Davidovich R.L. Disordering of the $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ complex anions in bis(glycinium) pentafluoridooxidoniobate(V) and bis(β -alaninium) pentafluoridooxidoniobate(V) dihydrate // Acta Crystallogr. Sec. C. Crystal Struct. Commun. 2008. Vol. C64. P. m358–m361. DOI: 10.1107/S0108270108026413.
9. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Petrosyan A.M. First fluoridoaluminate salt of amino acids // J. Fluorine Chem. 2017. Vol. 195. P. 26–30. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2017.01.011.
10. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Thamocharan S., Percino M.J., Petrosyan A.M. Mixed salt of sarcosine containing dimeric undecafluorodialuminate anion and fluoride ion // J. Fluorine Chem. 2018. Vol. 209. P. 73–78. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.02.011.
11. Kavun V.Ya., Davidovich R.L., Udovenko A.A., Polyantsev M.M., Logvinova V.B. Synthesis, crystal structure, and ^{19}F , ^1H NMR investigation of the first compound of indium(III) with an amino acid // J. Fluorine Chem. 2018. Vol. 212. P. 13–16. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.05.006.
12. Reisfeld M.J. Infrared and Raman spectra of the group IIIA hexafluoride ions // Spectrochim. Acta. 1973. Vol. 29A. P. 1923–1926.

А.Б. ПОДГОРБУНСКИЙ, И.М. ИМШИНЕЦКИЙ, Д.В. МАШТАЛЯР,
А.С. ГНЕДЕНКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Использование синтетического наноразмерного гидроксиапатита для формирования биоактивных антикоррозионных покрытий на магнии

Представлены результаты исследований, направленных на оптимизацию способа получения гидроксиапатита и формирование биоактивных покрытий на его основе. Покрытия, полученные методами плазменного электролитического окисления и центрифугирования (spin-coating), позиционируются как биорезорбируемые и используются в качестве антикоррозионных, обеспечивая в первую очередь контролируемое растворение металлического (магниевого) имплантата в среде организма. В качестве подложки для формируемых защитных слоев в работе использовались различные типы материалов на основе магния: образцы из чистого магния с различной пористостью; композиты магний-гидроксиапатит; сплав магния МА8. Исследованы морфология, фазовый и элементный состав сформированных слоев и композитов на основе магния. Проведенный сравнительный анализ физико-химических свойств получаемых покрытий указывает на значительное улучшение защитных характеристик и замедление коррозионного разрушения материала подложки.

Ключевые слова: магний, гидроксиапатит, плазменное электролитическое окисление, spin-coating, поликапролактон, биорезорбируемые имплантаты, электрохимическая импедансная спектроскопия.

Anticorrosive bioactive coatings with synthetic nanosized hydroxyapatite prepared on magnesium.
A.B. PODGORBUNSKY, I.M. IMSHINETSKIY, D.V. MASHTALYAR, A.S. GNEDENKOV, S.L. SINEBRUKHOV, S.V. GNEDENKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The results of the optimization of the method for obtaining calcium-phosphate compounds (hydroxyapatite) and the formation of bioactive coatings based on it are presented. The coatings obtained by the methods of plasma electrolytic oxidation and spin-coating are positioned as bioresorbable and are used as anticorrosive, providing first of all the controlled dissolution of a metal (magnesium) implant in the body's environment. Various types of magnesium-based materials were used as a substrate for the formed protective layers: pure magnesium with different porosities; magnesium-hydroxyapatite composites; magnesium alloy MA8. The morphology, phase and elemental composition of the formed layers and magnesium composites have been investigated. A comparative analysis of the physicochemical properties of the obtained coatings indicates a significant improvement in the protective characteristics and a slowdown in the corrosion destruction of a substrate material.

Keywords: magnesium, hydroxyapatite, plasma electrolytic oxidation, spin-coating, polycaprolactone, bioresorbable implants, electrochemical impedance spectroscopy.

*ПОДГОРБУНСКИЙ Анатолий Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИМШИНЕЦКИЙ Игорь Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией, доцент, ГНЕДЕНКОВ Андрей Сергеевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: pab@ich.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-00073 – синтез материалов и покрытий, исследования физико-химических свойств; грант № 21-73-10148 – определение скорости коррозионной деградации).

Введение

На сегодняшний день существует множество способов нанесения покрытий на традиционные металлические медицинские имплантаты, включающие в себя биотолерантные (нержавеющая сталь, кобальтохромовые сплавы) и биоинертные сплавы (титан, титан-алюминий, титан-ниобий и т.д.) [6, 7, 20]. Как правило, покрытия и методики их нанесения на указанные металлические изделия нацелены на повышение биосовместимости, улучшение условий заживления и уменьшение образования частиц износа медицинского изделия. Подобные остеогенные покрытия облегчают прикрепление белков и стимулируют дифференциацию клеток остеобластов, что приводит к ускорению секреции коллагеновых фибрилл и минерализации внеклеточного матрикса – т.е. к росту костной ткани [2, 3].

К наиболее распространенным промышленным способам формирования биопокрытий на металлах можно отнести термическое напыление кальций-фосфатных соединений, а именно плазменное напыление гидроксиапатита (ГА). Данный метод применяется с 1980-х годов с целью имитации минеральной фазы кортикальной кости человека (сохранения стехиометрической структуры ГА с соотношением $Ca/P = 1,67$) [14, 24]. Наносимые подобным способом биоактивные слои характеризуются недостаточной адгезией, сложно контролируемой пористостью и фазовым составом. Вакуумное ионное распыление по большей части устраняет указанные недостатки, однако, как и в предыдущем случае, не позволяет обрабатывать изделия сложной формы. Между тем для осуществления резорбции в организме и обеспечения циклического ремоделирования естественная кость должна иметь среднюю пористость $<5\%$ и размер кристаллитов ГА около 20 нм [8]. При этом с возрастом кортикальный слой истончается, а его пористость увеличивается [2]. Таким образом, топография и пористость имплантатов любого типа имеют огромное значение для клеточного размещения и прикрепления к поверхности кости, особенно в свете интенсивно разрабатываемой в последние годы концепции регенерации, а не механического замещения костной ткани (остеопластика, инженерия костной ткани) [12].

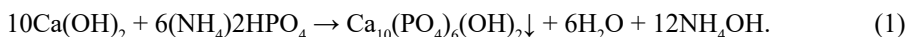
Долговечность традиционных металлических имплантационных материалов является вместе с тем главным их недостатком, вызывающим серьезные последствия. К примеру, при ангиопластике и последующем стентировании стенки сосуда поглощают стент за 1–3 недели после установки. Благодаря быстрому росту новых клеток сосуд становится более прочным и нет потребности в дальнейшем присутствии расширяющего имплантата в организме. Стентирование с использованием голометаллических изделий может приводить к гиперплазии интимы (реакции на механическое повреждение), что влечет за собой рестеноз (повторное сужение) сосудов, а также вызывать аневризмы, тромбоз [15, 21]. В случае ортопедических устройств значительная разница между прочностными характеристиками металлического имплантата и соприкасающейся с ним костной ткани приводит к снижению плотности кости (остеопении); в результате снятия нормальной нагрузки перипротезной части кости проявляется так называемый *stress shielding* эффект; при протезировании тазобедренного сустава возможно образование местного остеопороза, воспалительных процессов, остеомиелита, что приводит к повторному хирургическому вмешательству (в том числе при активном росте костей у пациентов подросткового возраста) [20, 25]. В связи с этим многие исследователи обратились к биорастворимым материалам с целью достижения максимального соответствия свойств ткани *de novo* свойствам исходной восстанавливаемой ткани [4, 19]. Предполагается, что организм способен самостоятельно восстановить повреждение, если поместить в место дефекта биодеградируемый матрикс, изготовленный из биосовместимого материала (в том числе с культивированными остеобразующими клетками, подходящей архитектурой и т.д.). К подобным материалам можно отнести широкий спектр полимеров (искусственного и натурального происхождения), керамики (кальций-фосфатные соединения), а также магний и его сплавы. Первая группа характеризуется недостаточными прочностными характеристиками и

значительной стоимостью получения [5, 10]. Керамические имплантаты часто слишком хрупки и отличаются медленной резорбцией [26]. Материалы же на основе магния и его сплавов в качестве биорезорбируемых металлических и композитных имплантационных материалов привлекают к себе повышенный интерес [12, 23]. Магний и его сплавы обладают подходящими механическими характеристиками (плотность и модуль упругости схожи с человеческой костью), а также отличной биосовместимостью. Основными недостатками, существенно ограничивающими практическое применение сплавов на основе магния, являются их высокая коррозионная активность и низкая износостойкость [9]. Модификация поверхности магния и его сплавов посредством нанесения различных покрытий эффективно замедляет процесс деградации подобного рода биоматериалов [22].

В настоящей работе показана возможность использования двух методов для формирования защитного биodeградируемого слоя на поверхности магния и его сплавов. Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) обеспечивает значительную адгезию покрытия к подложке и позволяет наносить слои на изделия сложной геометрии, а также формировать покрытия с развитой поверхностью и контролируемым элементным составом. Метод центрифугирования (spin-coating) дает возможность импрегнировать функциональный материал в пористую часть образца, а также формировать дополнительный защитный слой на уже полученном пористом ПЭО-слое, в том числе запечатывая поры (обеспечивая контролируемое растворение и высвобождение лекарственных средств). Показаны преимущества при сочетании вышеуказанных методов для формирования композиционного покрытия на основе ПЭО-слоя или полимерного слоя, состоящего из биоразлагаемого полиэфира (поликапролактона).

Материалы и методы эксперимента

Гидроксиапатит, как основная биоактивная составляющая формируемого покрытия, обладает остеокондуктивными и остеоинтегративными свойствами; иногда – остеоиндуктивными. В данной работе синтез наночастиц гидроксиапатита проводили двумя способами. В первом случае в суспензию гидроксида кальция добавляли раствор ортофосфорной кислоты и процесс созревания наночастиц происходил в течение 7 дней. Синтезируемые подобным способом наночастицы имеют округлый размер [18]. Второй способ заключался в приготовлении смеси гидрофосфата аммония и гидроксида кальция и последующем старении суспензии посредством микроволнового излучения. К суспензии гидроксида кальция постепенно добавляли водный раствор гидрофосфата аммония до соотношения 1 : 1. Взаимодействие происходит по схеме:



Значение pH раствора не опускалось ниже 10. Старение суспензии проводили с использованием СВЧ-излучения (800 Вт) в течение 11 мин и затем 6 мин с паузой в 1 мин. При этом общая продолжительность синтеза не превышает 1–1,5 ч, позволяя получить на выходе за одну загрузку до 10 г порошка. Данный способ отличается более высокой повторяемостью и производительностью. В последующем процессе отжига морфология кристаллов изменяется от изометрической до игольчатой и стержневидной. Для снижения агломерации после промывки, осаждения и сушки порошок подвергался просеву через сито (диаметр ячейки 75 мкм) с последующим диспергированием с использованием ультразвукового гомогенизатора в среде этанола. Далее этанол выпаривался при 70 °С до полного удаления. Детальное описание способов получения гидроксиапатита приведено в работах [13, 16–18].

В качестве объектов исследования был использован магниевый сплав МА8 (масс.%): 1,5–2,5 Mn, 0,15–0,35 Се, остальное Mg. Образцы из сплава в виде пластин размером 20 × 15 × 2 мм были механически обработаны шлифовальной бумагой различной

зернистости (600→800→1000) для очистки и удаления оксидного слоя и получения однородной поверхности. Затем полученные пластины подвергались очистке в ультразвуковой ванне последовательно в деионизированной воде и этиловом спирте (по 2 мин) с последующей сушкой на воздухе.

Композитные материалы на основе магния и гидроксиапатита получали методом искрового плазменного спекания (ИПС). Для этого использовалась смесь порошка магния (чистота $\geq 99,9\%$, размер ≤ 40 мкм, Merck) и гидроксиапатита (50–80 нм), полученного предварительно с помощью вышеуказанной методики микроволнового синтеза. Смесь порошков Mg-ГА в весовых соотношениях 97 : 3 и 93 : 7 подвергалась диспергированию в этаноле с последующим его выпариванием в вакуумной печи. ИПС образцов проводили на установке SPS-515S (Dr. Sinter-LABTM, Япония) при температуре 550 °С под постоянным давлением прессования 25 МПа со скоростью нагрева 100 °С/мин. Спекание проводили в графитовой пресс-форме в вакууме (10^{-5} атм.); образцы выдерживали при максимальной температуре 5 мин и далее охлаждали 45 мин до комнатной температуры.

В качестве подложки использовались также пористые магниевые образцы, полученные методом порошковой металлургии. Для их синтеза спекались порошки магния и карбамида (мочевина) – последний выступал в роли порообразователя. Смесь порошков прессовалась при давлении 200 МПа в таблетки, которые затем подвергались двустадийному отжигу. В ходе нагрева в вакууме при 250 °С в течение 4 ч происходит плавление и разложение мочевины с последующим выгоранием; при повышении температуры отжига до 400 °С в течение 2 ч полученные пористые магниевые матрицы консолидируются и приобретают прочность. Сформированный в ходе отжига пористый материал характеризуется наличием различного типа пор: открытые взаимопроникающие макропоры (200–400 мкм) и небольшие изолированные поры (10–50 мкм), распределенные внутри стенок макропор.

Формирование покрытий на магниевых подложках (за исключением пористого магния) осуществляли на установке плазменного электролитического оксидирования с использованием биполярного режима в силикатно-фторидном электролите ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 15 г/л; NaF – 5 г/л; ГА – 0–30 г/л) согласно методике, описанной в работах [1, 11, 18]. В качестве стабилизатора электролита при добавлении наночастиц гидроксиапатита использовали анионное поверхностно-активное вещество (додecilсульфат натрия) в концентрации 0,5 г/л. Для формирования исходного ПЭО-покрытия (без наночастиц гидроксиапатита) додецилсульфат натрия не применялся. Частота поляризующих импульсов при ПЭО составляла 300 Гц, коэффициент заполнения 50 %.

Обработка образцов сплава МА8 происходила в двух режимах. В режиме № 1 на первой стадии анодная составляющая фиксировалась гальваностатически при плотности тока 0,35 А/см², катодная фаза задавалась потенциостатически на уровне –30 В. Длительность первой стадии ПЭО составляла 200 с, анодное напряжение при этом достигало 300–350 В. Во время второй стадии в течение 600 с анодная составляющая изменялась потенциодинамически от текущего значения напряжения до 200 В ($dU/dt = 0,17$ В/с), а катодная – от –30 до –10 В ($dU/dt = 0,03$ В/с). В режиме № 2 анодная составляющая фиксировалась гальваностатически на всем протяжении процесса при плотности тока 0,35 А/см², катодная фаза на первой стадии задавалась потенциостатически на уровне –30 В. Длительность первой стадии ПЭО составляла 200 с. На второй стадии в течение 600 с катодная составляющая изменялась от –30 до –10 В ($dU/dt = 0,03$ В/с).

Для формирования покрытий методом ПЭО на композитных образцах Mg-ГА использовался режим № 1. Полимерный слой наносили на пористый магний (30 %). Формирование покрытий методом центрифугирования осуществлялось посредством двустадийного нанесения поликапролактона, растворенного в хлороформе. Раствор поликапролактона в хлороформе в концентрации 8 масс.% получали добавлением рассчитанного количества гранул поликапролактона (ПКЛ) к растворителю. Расчет количества полимера в растворителе проводили по формуле

$$\omega = \frac{m}{m + \rho V} \times 100 \%, \quad (2)$$

где ω – массовая доля растворенного вещества (%), m – масса растворенного вещества (г), ρ – плотность растворителя (г/мл), V – объем растворителя. 1 мл раствора приготавливаемого полимера покапельно наносили на поверхность образца, вращающегося со скоростью 400 об/мин, в течение 50 с. Затем раствор повторно наносили на образец, вращающийся со скоростью 4000 об/мин, в течение 60 с. Образец с нанесенным покрытием помещался в печь при температуре 60 °С на 30 мин для удаления остатков растворителя. Исследуемые образцы обозначены в работе следующим образом:

МА8 – сплав МА8 без покрытия;

ПЭО.0_1 и ПЭО.0_2; ПЭО.10_1 и ПЭО.10_2; ПЭО.30_1 и ПЭО.30_2 – сплав МА8 с покрытием, сформированным в электролите с разной концентрацией ГА (0, 10 и 30 масс.%) методом ПЭО, режим № 1 и № 2 соответственно;

Mg.p.30 – пористый магний, 30 %, без покрытия и Mg.p.30_ПКЛ – с полимерным покрытием, spin-coating;

Mg-ГА.3, Mg-ГА.7, Mg-ГА.3_ПЭО, Mg-ГА.7_ПЭО – композиты Mg-ГА, спеченные методом ИПС, с концентрацией ГА 3 и 7 масс.%, без ПЭО-покрытия и обработанные ПЭО, режим № 1.

Фазовый состав исходных реагентов и полученных покрытий был идентифицирован методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8-Advance (Германия), CuK_α -излучение. Электронные микрофотографии поверхности образцов и элементный анализ выполнены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронных микроскопах EVO 40 и Merlin (CarlZeiss, Германия) с использованием Silicon Drift Detector X-Max N 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, USA) и ПО AZtec 3.0 SP2.

Электрохимические свойства образцов изучены методами потенциодинамической поляризации (ППП) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) с использованием системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Исследования проводили в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в 0,9%-м растворе NaCl. Противозатродом служила покрытая платиной ниобиевая сетка. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный каломельный электрод. Для проведения электрохимических исследований вся поверхность, исключая площадь 1 см², покрывалась лаком. Для установления стационарных условий перед началом электрохимических измерений образцы выдерживали в электролите в течение 10 мин. При анализе поляризационных кривых для расчета значений потенциала и плотности тока коррозии использовано уравнение Левенберга–Марквардта $I = I_c (10^{(E-E_c)/\beta_a} + 10^{-(E-E_c)/\beta_c})$, которое позволяет рассчитать значения потенциала коррозии E_c , плотности тока коррозии I_c , катодной β_c и анодной β_a тафелевских констант. Поляризационное сопротивление R_p было определено в отдельном эксперименте при потенциодинамической поляризации образца в области потенциалов $\Delta E = E_c \pm 20$ мВ со скоростью развертки 0,167 мВ/с, при наблюдении линейной зависимости $I = f(E)$. Расчет значений R_p выполнен по формуле $R_p = \Delta E / \Delta I$. При импедансных измерениях использовался синусоидальный сигнал амплитудой 10 мВ. Спектр записывался в диапазоне частот от 1 МГц до 0,1 Гц при логарифмической развертке 10 точек на декаду. Измерения и обработку экспериментальных данных выполняли с использованием программного обеспечения CorrView/ZView. Воспроизводимость и достоверность полученных экспериментальных данных обеспечивались тестированием минимум трех образцов каждого типа.

Скорость коррозионной деградации композитных образцов Mg-ГА и пластин МА8 (исходных и с нанесенным ПЭО-покрытием) была определена методом волюмометрии (на основании выделившегося в результате коррозии магния водорода) с использованием эвдиометров (Neubert-Glas, Германия). Образцы были выдержаны в 0,9%-м растворе NaCl в течение 7 дней (для магниевых композитов, исходных образцов пористого Mg-ГА и с

полимерным слоем) и 14 дней (для образцов исходного сплава МА8 и с нанесенными покрытиями). В ходе эксперимента раствор перемешивали со скоростью (400 ± 100) об/мин. Испытания проводили при комнатной температуре, трижды для достоверности полученных результатов. Погрешность измерения не превышала 10 %.

Результаты и обсуждение

Покрyтия на сплаве МА8

Для получения покрытий методом ПЭО применялся как отожженный, так и неотожженный порошок гидроксиапатита. Существенных различий между ними на данном этапе исследований не выявлено, как и в случае использования порошков ГА, полученных различными методами. Согласно данным рентгенофазового анализа, в составе покрытий, сформированных методом плазменного электролитического оксидирования на сплаве МА8 при концентрациях ГА 0–10 г/л, характерно наличие магния (от подложки, вследствие низкой отражающей способности покрытия) и оксида магния. В случае обработки пластин из магниевого сплава в электролите с наибольшей концентрацией ГА (обр. ПЭО.30_1 и ПЭО.30_2) на поверхности помимо оксида магния также зафиксирован гидроксиапатит с гексагональной решеткой (P63/m $a = 9,42400$, $b = 9,42400$, $c = 87\,900$) (рис. 1, а). Для образцов с концентрацией ГА 10 г/л характерно наличие пиков ортофосфата ($Mg_3(PO_4)_2$) и пирофосфата ($Mg_2P_2O_7$) магния.

Судя по фотографиям поперечных шлифов, полученным с помощью сканирующей электронной микроскопии, в обоих режимах формируемые слои демонстрируют классическую для ПЭО-покрытий морфологическую структуру (рис. 2, а, б): плотный внутренний подслой, как правило состоящий из фторида магния (отмечен пунктирной линией), и внешний пористый слой. Анализ данных показывает, что толщина покрытий,

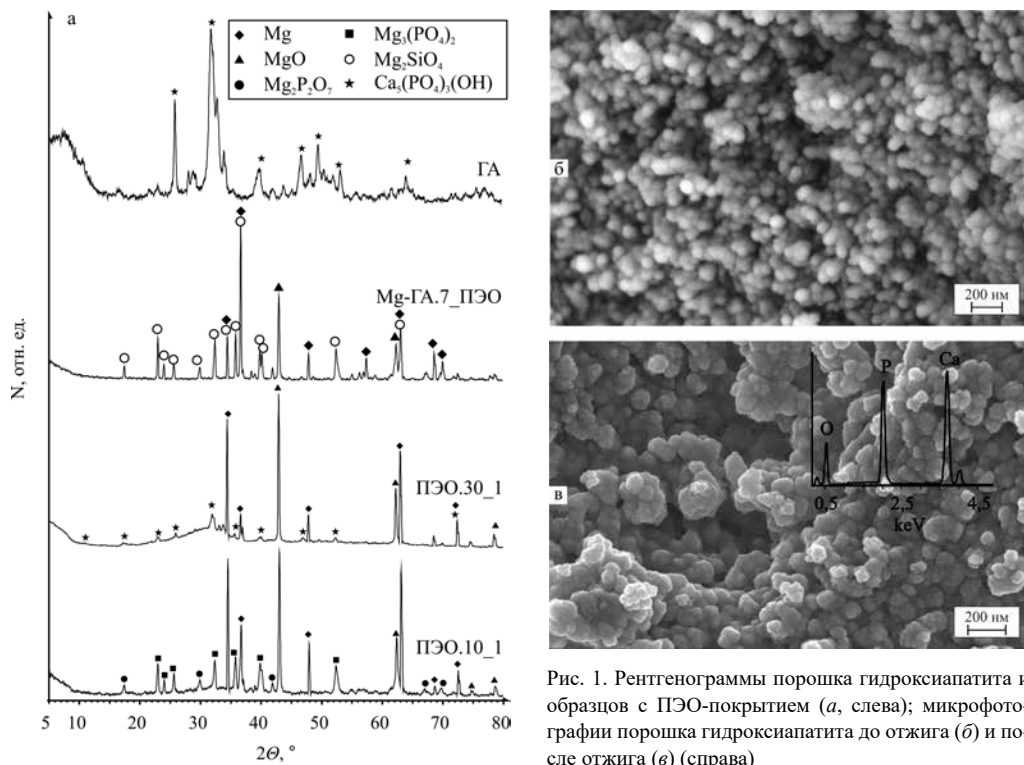


Рис. 1. Рентгенограммы порошка гидроксиапатита и образцов с ПЭО-покрытием (а, слева); микрофотографии порошка гидроксиапатита до отжига (б) и после отжига (в) (справа)

сформированных на сплаве МА8 при различных условиях, может значительно варьировать. В режиме № 1 с ростом концентрации оксидный слой растет незначительно: от 20 мкм для образца ПЭО.10_1 до 25 мкм для ПЭО.30_1. Режим № 2 позволяет формировать на поверхности металла покрытие толщиной до 57 мкм, при средней толщине более 44 мкм – что в два раза превышает толщину ПЭО-слоя на образцах, полученных в режиме № 1 (рис. 2, а). Анализ СЭМ-изображений поперечных шлифов позволяет сделать вывод о значительных различиях в соотношении объемов пористых и беспористых зон в зависимости от используемого режима формирования покрытия.

Данные ЭДС указывают на повышенное содержание элементов кальция и фосфора вблизи внешней части покрытия (рис. 2, б). По всей видимости, при использовании режима № 2 менее пористый приповерхностный слой, формируемый на последней стадии процесса оксидирования, состоит преимущественно из гидроксиапатита (образец ПЭО.30_2, рис. 2, а). Это подтверждает тот факт, что при концентрации ГА 30 г/л в электролите на рентгенограмме удастся идентифицировать гидроксиапатит, в то время как пики, соответствующие фосфатам магния, отсутствуют. Предположительно, подобный приповерхностный слой может формироваться в ходе электрофоретического осаждения частиц гидроксиапатита одновременно с процессом образования основного ПЭО-слоя.

Анализ микрофотографий поверхности образцов указывает на наличие ГА в глубине пор и на поверхности оксидного слоя (рис. 3, а, б). Часть образовавшихся расплавленных соединений, в основном MgO , MgF_2 , при проведении процесса ПЭО застывают в порах покрытия и закрывают незначительную часть его объема. При этом вследствие градиента температуры происходит более быстрое образование твердой фазы в части объема поры,

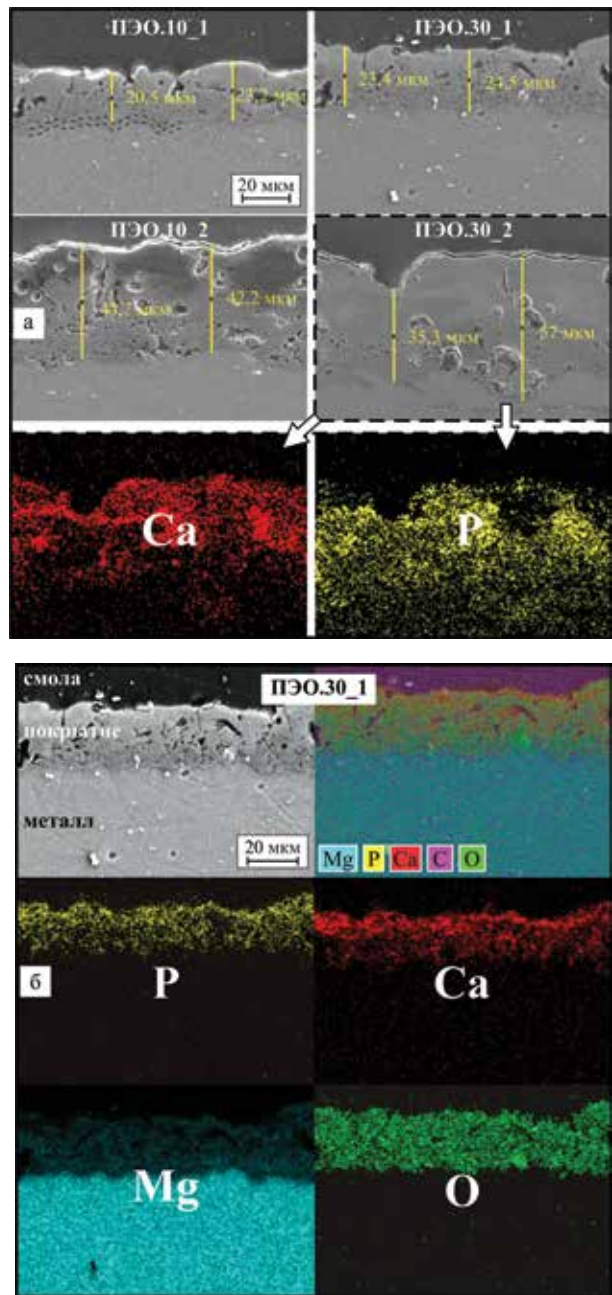


Рис. 2. Микрофотографии поперечных шлифов образцов с нанесенными покрытиями, сформированными в различных условиях (а); ниже приведено распределение элементов Са и Р в толщине покрытия для образца ПЭО.30_2; б – карта распределения элементов Mg, P, Ca, C, O для поперечного шлифа образца ПЭО.30_1

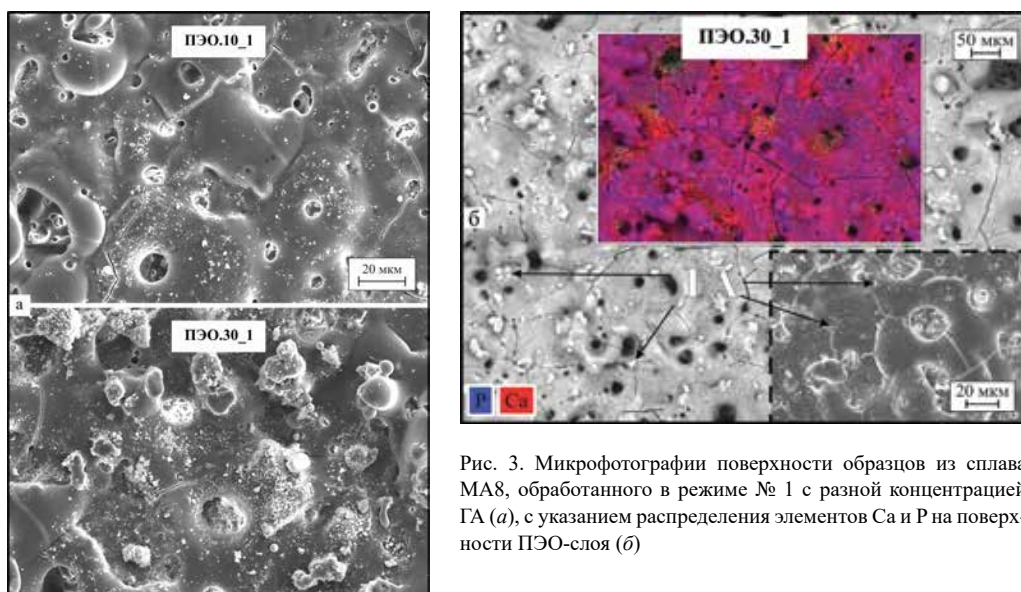


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов из сплава МА8, обработанного в режиме № 1 с разной концентрацией ГА (а), с указанием распределения элементов Са и Р на поверхности ПЭО-слоя (б)

находящейся вблизи или контактирующей с водным раствором. Таким образом, частицы гидроксиапатита, распределенные в электролите, мгновенно осаждаются на застывшем расплаве оксида и в его объеме. С ростом концентрации биоактивного компонента в электролите его количество на поверхности кратно возрастает (рис. 3, а); гидроксиапатит распределен в виде агломератов и наночастиц (рис. 3, б). Поры, образованные выходом расплавленного оксида в процессе роста покрытия, частично запечатываются при увеличении концентрации гидроксиапатита в электролите до 30 г/л.

Испытания образцов в растворе 0,9 % NaCl позволяют сделать вывод об увеличении защитных свойств сплава по сравнению с необработанным материалом. Анализ данных потенциодинамической поляризации (см. таблицу) указывает на положительное влияние покрытия, формируемого в процессе обработки в обоих режимах. Поляризационное сопротивление увеличивается более чем в 3 раза по сравнению с исходным ПЭО-покрытием и на 2 порядка по сравнению со сплавом без покрытия. Нанесение ПЭО/ГА покрытия позволяет уменьшить ток коррозии на 2 порядка по сравнению с необработанной подложкой, модуль импеданса при этом возрастает до $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (см. таблицу).

Электрохимические параметры магниевых образцов исходных и с нанесенными покрытиями, сформированными в различных условиях

Образец	$E_c, \text{ В}$	$I_c, \text{ А/см}^2$	$R_p, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$ Z _{f \rightarrow 0} \text{ Гц}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
МА8	-1,56	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$
ПЭО.0_1	-1,51	$2,70 \cdot 10^{-6}$	$6,91 \cdot 10^3$	$7,3 \cdot 10^4$
ПЭО.0_2	-1,45	$6,70 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$
ПЭО.10_1	-1,52	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$2,47 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$
ПЭО.10_2	-1,59	$1,94 \cdot 10^{-7}$	$1,31 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$
ПЭО.30_1	-1,43	$3,11 \cdot 10^{-8}$	$5,21 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$
ПЭО.30_2	-1,61	$9,30 \cdot 10^{-8}$	$2,82 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^5$
Mg.p.30	-1,57	$1,59 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^3$	$0,9 \cdot 10^3$
Mg.p.30_ПКЛ	-1,68	$2,57 \cdot 10^{-6}$	$9,30 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^3$
Mg-ГА.3	-1,55	$5,09 \cdot 10^{-5}$	$3,78 \cdot 10^2$	$0,4 \cdot 10^3$
Mg-ГА.3_ПЭО	-1,56	$7,88 \cdot 10^{-8}$	$3,28 \cdot 10^5$	$7,0 \cdot 10^5$
Mg-ГА.7	-1,55	$2,54 \cdot 10^{-5}$	$9,10 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$
Mg-ГА.7_ПЭО	-1,50	$1,05 \cdot 10^{-8}$	$2,01 \cdot 10^6$	$6,8 \cdot 10^5$

С увеличением концентрации наночастиц при обработке сплава в режиме № 2 защитные характеристики также повышаются, покрытие лучше противостоит коррозии и растворению подложки. Поляризационное сопротивление увеличивается на 3 порядка по сравнению со сплавом без покрытия. Сравнительный анализ магниевых образцов сплава без покрытия и с

покрытием ПЭО/ГА (30 г/л) показал, что ток коррозии у последних снижается более чем на 2 порядка, модуль импеданса при этом возрастает до $0,5 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$.

Скорость деградации сплава с покрытием, сформированным в потенциодинамическом режиме, несколько ниже по сравнению с покрытиями, полученными в условиях гальваностатического режима, что согласуется с данными потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии. Для образцов ПЭО.30_1 и ПЭО.10_1 объем выделившегося водорода после 2 недель выдержки составил $0,16$ и $0,11 \text{ мл/см}^2$ соответственно. Это отвечает скорости коррозии $0,024$ и $0,016 \text{ мм/год}$. Для образцов ПЭО.30_2 и ПЭО.10_2 после 2 недель выдержки объем выделившегося водорода $0,9$ и $1,13 \text{ мл/см}^2$ соответственно. Такие значения соответствуют скорости коррозии $0,13$ и $0,17 \text{ мм/год}$, в то время как исходный сплав за это же время корродирует со скоростью $0,42 \text{ мм/год}$.

Покрyтия на пористом магнии

Использование в медицине поликапролактона в качестве покрытия, которое, с одной стороны, препятствует быстрой коррозии магния в физиологических средах, а с другой, само способно к медленному растворению в физиологических средах, весьма перспективно. Указанный полиэфир широко применяется для создания шовных материалов в хирургии как материал для получения волоконных тканеинженерных конструкций и в качестве саморассасывающихся имплантатов пролонгированного действия.

На рис. 4, а–в приведено СЭМ-изображение поперечного сечения синтезированного образца пористого магния (Mg.p.30_ПКЛ) при различном увеличении. В объеме образца имеются открытые макропоры размером от 100 до 400 мкм и изолированные поры меньшего диаметра.

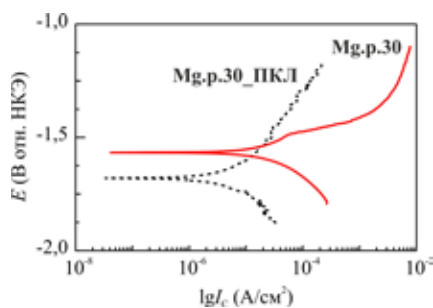
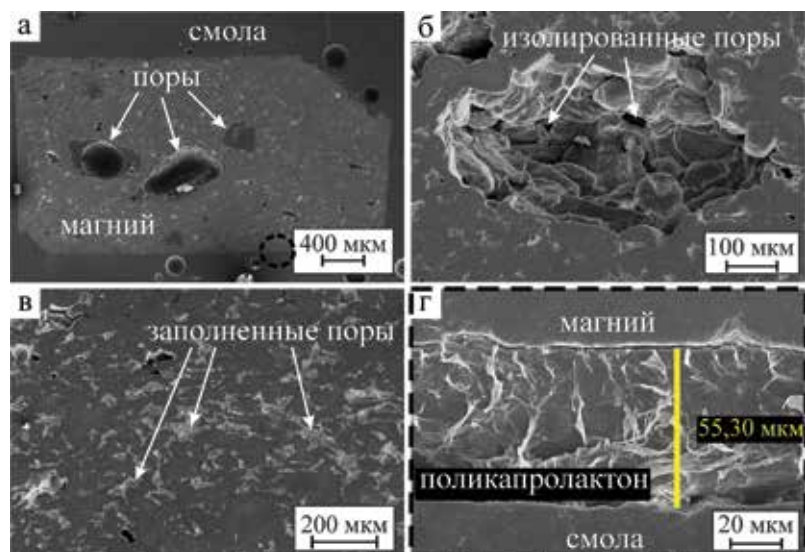


Рис. 4. СЭМ-изображения поперечного сечения образца Mg.p.30_ПКЛ при различном увеличении (а–в) и границы раздела магний–полимер (г). Внизу приведены поляризационные кривые для образцов с полимерным покрытием и без покрытия

Полимерный слой равномерно покрывает как поверхность образца, так и внутреннее пространство поверхности пор. На границе раздела магний–поликапролактон слой биоразлагаемого полиэфира образует плотное непористое однородное покрытие толщиной более 50 мкм (рис. 4, з). Исследование электрохимических свойств образца с нанесенным слоем поликапролактона демонстрирует значительное улучшение антикоррозионных свойств материала: уменьшение плотности тока коррозии более чем в 6 раз ($1,59 \cdot 10^{-5} \rightarrow 2,57 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) (рис. 4) и увеличение модуля импеданса на низкой частоте $|Z|_{0,1 \text{ Гц}}$ с $0,9 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ до $6,2 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ для образца с полимерным покрытием по сравнению с необработанным пористым магнием. Об этом же свидетельствуют и расчетные значения поляризационного сопротивления (см. таблицу). Скорость коррозии образцов с полимерным слоем при выдержке в 0,9%-м растворе NaCl в течение суток ниже в 5 раз ($2,0 \text{ мл/см}^2 \cdot \text{сут}$) по сравнению с образцами без ПКЛ слоя ($9,8 \text{ мл/см}^2 \cdot \text{сут}$). При дальнейшей выдержке до 7 сут различие в скорости растворения образцов снижается: пористый материал с ПКЛ-покрытием растворяется в 1,5 раза медленнее исходного образца ($9,5$ и 14 мл/см^2 соответственно). Таким образом, в первые сутки скорость коррозии образцов Mg.p.30_ПКЛ и Mg.p.30 достаточно высока ($4,18$ и $20,46 \text{ мм/год}$ соответственно) и неуклонно растет в течение 4 сут. После чего активное растворение прекращается, дефекты пассивируются, а скорость коррозии выходит на плато: $2,83 \text{ мм/год}$ для Mg.p.30_ПКЛ и $4,18 \text{ мм/год}$ для образца Mg.p.30 после недельной выдержки.

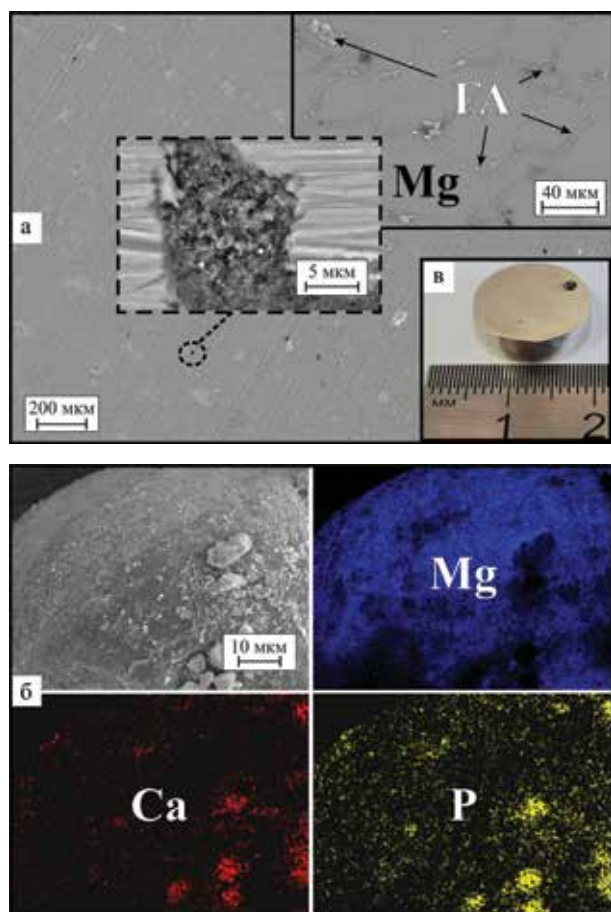


Рис. 5. Микрофотографии поверхности готового композита Mg-GA.7, спеченного методом искрового плазменного спекания (а), и исходной смеси порошка магния с гидроксиапатитом (б); на вставке изображена фотография образца (в)

Покрyтия на композитах Mg-GA

Композитные материалы на основе магния и гидроксиапатита, полученные методом искрового плазменного спекания, характеризуются равномерным распределением керамической составляющей в объеме материала (рис. 5, а). Об этом также свидетельствует распределение гидроксиапатита на поверхности частиц магния на стадии подготовки смеси (рис. 5, б).

Подобная структура позволяет максимально сохранить высокую эластичность магния в сравнении с керамикой, в то же время улучшив его прочностные характеристики и наделив биоактивными свойствами. Сформированные беспористые композитные материалы однородные и прочные, имеют металлический блеск после полировки, не отличаясь от спеченного магния (рис. 5, в). Благодаря равномерному распределению неметаллических включений возможна обработка материала методом плазменного электролитического оксидирования.

Покрытие, сформированное методом ПЭО (режим № 1) на данной подложке, характеризуется как пористое со средней толщиной 50 мкм (рис. 6, а). Пористость ПЭО-слоя, рассчитанная по СЭМ-фотографиям поперечного шлифа с использованием программы ImageJ, достигает 5–6 %, что несколько выше по сравнению с покрытиями, полученными на сплаве магния МА8 (4 %). При этом ПЭО-слой, формируемый на Mg-ГА композитах, характеризуется хорошими защитными характеристиками (см. таблицу). Одной из возможных причин повышенных антикоррозионных свойств покрытий в данном случае может служить ярко выраженный беспористый подслой фторида магния, формируемый в процессе плазменного электролитического оксидирования на начальном этапе вблизи

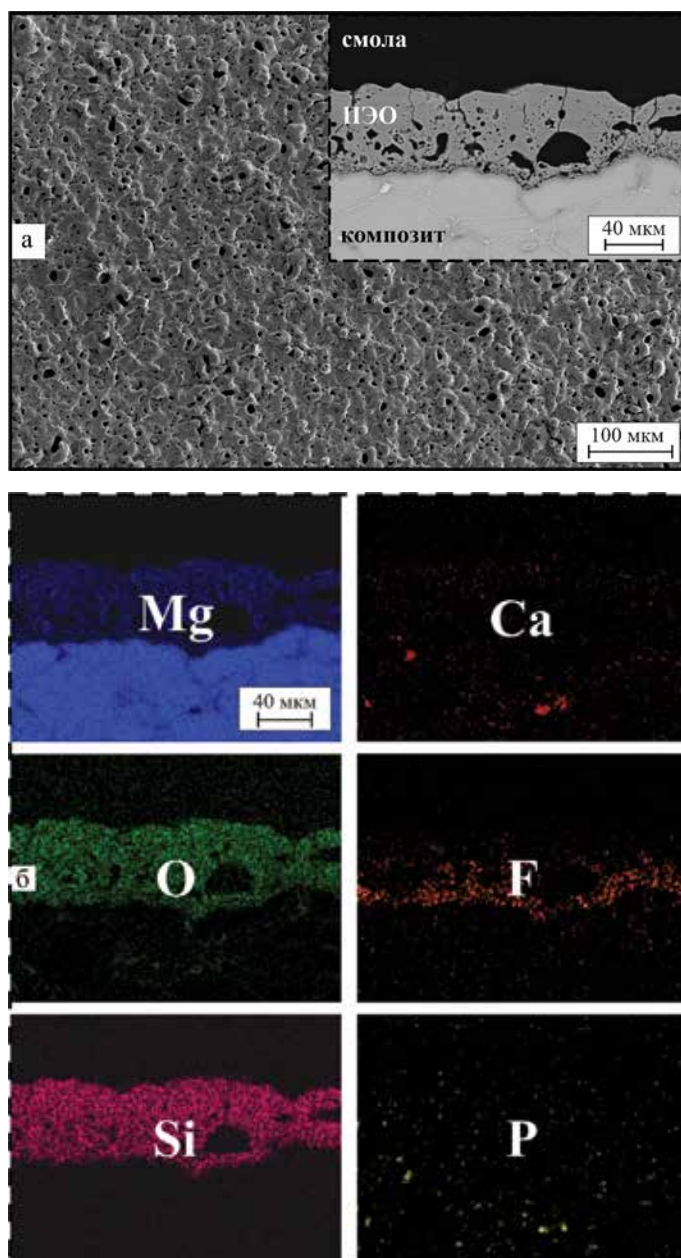


Рис. 6. Микрофотография образца Mg-ГА.7_ПЭО: поверхность и поперечный шлиф (а, вставка); распределение элементов по толщине покрытия (б)

поверхности металла (рис. 6, б – распределение фтора). Кроме того, в толщине покрытия равномерно распределен кремний, что предполагает наличие ортосиликата магния (Mg_2SiO_4) в количестве, достаточном для обнаружения методом РФА (рис. 1, а, рис. 6, б).

За неделю выдержки в 0,9%-м растворе NaCl скорость растворения композитов на основе магния и гидроксиапатита достигла 4,2 мм/год (выделилось 14 мл/см² водорода) для образцов без покрытия. При нанесении ПЭО-слоя скорость коррозии снижается более чем в 6 раз – 0,65 мм/год (2,2 мл/см² водорода), выходя на плато после 4 сут выдержки в физрастворе.

Заключение

Разработаны способы формирования защитных покрытий на различных типах магниевой подложки: сплав магния МА8, пористая магниевая матрица и беспористый композит на основе магния. Экспериментальные результаты свидетельствуют, что во всех случаях антикоррозионные характеристики образцов, обработанных методом ПЭО либо методом центрифугирования, существенно выше, чем у незащищенного материала.

Формирование на сплаве магния ПЭО-слоев в различных режимах позволяет получить защитные слои, содержащие значительную концентрацию частиц гидроксиапатита. Толщина получаемых покрытий в ряде случаев превышает 60 мкм, а защитные свойства улучшаются по сравнению с ПЭО-слоем без наночастиц ГА. Нанесение ПЭО-слоев, содержащих гидроксиапатит, позволяет снизить ток коррозии исходного материала на два порядка. Нанесение покрытия из поликапролактона на магниевые пористые каркасы приводит к снижению тока коррозии более чем в 6 раз, что свидетельствует о значительном улучшении антикоррозионных свойств материала. Показано, что синтезированная методом искрового плазменного спекания структура композита магний/гидроксиапатит аналогична литейному сплаву и исключает крупные грубые неметаллические включения. Это позволило сформировать однородный ПЭО-слой на поверхности композита, значительно улучшающий коррозионные характеристики материала. В ходе долговременной выдержки образцов в физрастворе установлено, что нанесение исследуемых покрытий способно снизить скорость коррозионной деградации образцов от 1,5 до 6 раз по сравнению с незащищенным материалом.

В результате проведенных исследований получены материалы, существенно расширяющие арсенал биodeградируемых материалов для замещения костной ткани и обладающие значительной перспективой для применения в медицине. Биodeградируемый матрикс со значительным содержанием биоактивной составляющей на поверхности, пористые магниевые каркасы и композиты на основе магния и гидроксиапатита максимально близки к свойствам костной ткани с точки зрения морфологической структуры (пористости, способствующей пролиферации) и наполненности кальций-фосфатным соединением.

Авторы выражают благодарность О.О. Шичалину (Институт химии ДВО РАН) за синтез композитных образцов Mg-ГА методом искрового плазменного спекания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маштальер Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 35–46.
2. Смирнов А.В., Румянцев А.Ш. Строение и функции костной ткани в норме и при патологии. Сообщение I // Нефрология. 2014. Т. 18, № 6. С. 9–25.
3. Хлусов И.А., Карлов А.В., Суходоло И.В. Генез костной ткани на поверхности имплантатов для остеосинтеза // Гений ортопедии. 2003. № 3. С. 16–26.

4. Шаркеев Ю.П., Псахье С.Г., Легостаева Е.В. и др. Биокomпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых бионертных металлов, их биосовместимость и биодеградация. Томск: Томский гос. ун-т, 2014. 579 с.
5. Armentano I., Dottori M., Fortunati E., Mattioli S., Kenny J.M. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. Vol. 95 (11). P. 2126–2146.
6. Benson J.S., Boretos J.W. Biomaterials and the future of medical devices // *Medical Device and Diagnostic Industry*. 1995. Vol. 17 (4). P. 32–37.
7. Boretos J.W. Advances in Bioceramics // *Advanced Ceramic Materials*. 1987. Vol. 2 (1). P. 15–22.
8. Clarke B. Normal bone anatomy and physiology // *Clinical J. Amer. Soc. Nephrology : CJASN*. 2008. 3 (Suppl 3). P. 131–139.
9. Czerwinski F. (ed.) *Magnesium Alloys – Corrosion and Surface Treatments*. 2011. DOI: 10.5772/1427
10. Dang J.M., Leong K.W. Natural polymers for gene delivery and tissue engineering // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2006. Vol. 58 (4). P. 487–499.
11. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorin V.S., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Nikitin A.I., Subbotin E.P., Gnedenkov A.S. Magnesium fabricated using additive technology: Specificity of corrosion and protection // *J. Alloy Comp.* 2019. Vol. 808. P. 151629.
12. Khlusov I.A., Mitrichenko D.V., Prosolov A.B., Nikolaeva O.O., Slepchenko G.B., Sharkeev Y.P. Short review of the biomedical properties and application of magnesium alloys for bone tissue bioengineering // *Bull. Siberian Med.* 2019. Vol. 18 (2). P. 274–286.
13. Meejoo S., Maneeprakorn W., Winotai P. Phase and thermal stability of nanocrystalline hydroxyapatite prepared via microwave heating // *Thermochimica Acta*. 2006. Vol. 447 (1). P. 115–120.
14. Navarro M., Michiardi A., Castaño O., Planell J.A. Biomaterials in orthopaedics // *J. Royal Soc. Interface*. 2008. Vol. 5 (27). P. 1137–1158.
15. Onuma Y., Serruys P.W. Bioresorbable scaffold: The advent of a new era in percutaneous coronary and peripheral revascularization? // *Circulation*. 2011. Vol. 123 (7). P. 779–797.
16. Osaka A., Miura Y., Takeuchi K., Asada M., Takahashi K. Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid // *J. Materi. Sci.: Materials in Medicine*. 1991. Vol. 1(2). P. 51–55.
17. Podgorbunsky A.B., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Formation on magnesium alloy MA8 bioactive coatings containing nanosized hydroxyapatite // *J. Physics: Conf. Ser.* 2018. 1092, 012117.
18. Podgorbunsky A.B., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. PEO coated porous mg/hap implant materials impregnated with bioactive components // *Solid State Phenomena*. 2020. Vol. 312, SSP. P. 366–371.
19. Raghavendra G.M., Varaprasad K., Jayaramudu T. Biomaterials: Design, development and biomedical applications // *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering*. Elsevier, 2015. P. 21–44.
20. Ridzwan M.I.Z., Shuib S., Hassan A.Y., Shokri A.A., Mohammad Ibrahim M.N. Problem of stress shielding and improvement to the hip implant designs: A review // *J. Medical Sci.* 2007. Vol. 7 (3). P. 460–467. DOI: 10.3923/jms.2007.460.467.
21. Serruys P.W., Onuma Y., Garg S., Vranckx P., De Bruyne B., Morice M.C., Colombo A., Macaya C., Richardt G., Fajadet J., Hamm C., Schuijjer M., Rademaker T., Wittebols K., Stoll H.P. 5-Year clinical outcomes of the ARTS II (Arterial Revascularization Therapies Study II) of the sirolimus-eluting stent in the treatment of patients with multivessel de novo coronary artery lesions // *J. Amer. College Cardiology*. 2010. Vol. 55 (11). P. 1093–1101.
22. Sezer N., Evis Z., Koç M. Additive manufacturing of biodegradable magnesium implants and scaffolds: Review of the recent advances and research trends // *J. Magnes. Alloy*. 2021. Vol. 9 (2). P. 392–415.
23. Sezer N., Evis Z., Kayhan S.M., Tahmasebifar A., Koç M. Review of magnesium-based biomaterials and their applications // *J. Magnes. Alloy*. 2018. Vol. 1(6). P. 23–43.
24. Stuart B.W., Murray J.W., Grant D.M. Two step porosification of biomimetic thin-film hydroxyapatite/alpha-tri calcium phosphate coatings by pulsed electron beam irradiation // *Scientific Rep.* 2018. Vol. 8 (1). P. 14530.
25. Taki N., Tatro J.M., Nalepka J.L., Togawa D., Goldberg V.M., Rinnac C.M., Greenfield E.M. Polyethylene and titanium particles induce osteolysis by similar, lymphocyte-independent, mechanisms // *J. Orthopaedic Res.* 2005. Vol. 23 (2). P. 376–383.
26. Zhou J., Lin H., Fang T., Li X., Dai W., Uemura T., Dong J. The repair of large segmental bone defects in the rabbit with vascularized tissue engineered bone // *Biomaterials*. 2010. Vol. 31 (6). P. 1171–1179.

А.С. ГНЕДЕНКОВ, В.С. ФИЛОНИНА, С.Л. СИНЕБРЮХОВ,
В.И. СЕРГИЕНКО, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Гибридные полимерсодержащие покрытия, импрегнированные ингибитором коррозии, для защиты биорезорбируемых магниевых имплантатов

В работе представлены результаты исследования электрохимических свойств гибридных полимерсодержащих покрытий с функцией самовосстановления на базе оксидных слоев, формируемых методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) на биорезорбируемом магниевом сплаве МА8. Установлено, что введение в состав композиционных полимерсодержащих слоев ингибитора коррозии 8-оксихинолина способствует существенному повышению коррозионной стойкости базового ПЭО-слоя и позволяет контролировать скорость резорбции имплантата за счет эффекта самовосстановления покрытия. При этом гибридные покрытия, полученные импрегнированием пористой части базового ПЭО-слоя ингибитором и полимером из раствора на основе дихлорметана, обладают наилучшими среди всех сформированных слоев электрохимическими характеристиками. Плотность тока коррозии I_c таких покрытий в 5 раз ниже значения данного параметра для системы без ингибитора. Показатель эффективности действия ингибитора для данных покрытий также имеет наивысшие значения среди всех исследуемых ингибиторсодержащих систем, он составляет 83,9 % даже после выдержки образца в 3%-м растворе NaCl в течение 22 ч.

Ключевые слова: магний, защитные покрытия, плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО), ингибитор коррозии, 8-оксихинолин, биополимер, поликапролактон, электрохимия, коррозия.

Hybrid polymer-containing coatings, impregnated with a corrosion inhibitor, formed for protection of biodegradable magnesium alloys. A.S. GNEDENKOV, V.S. FILONINA, S.L. SINEBRYUKHOV, V.I. SERGIENKO, S.V. GNEDENKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The paper presents the results of a study of the electrochemical properties of hybrid polymer-containing coatings with a self-healing function based on oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation (PEO) on biodegradable magnesium alloy MA8. As a result of the research, it was found that the impregnation of the corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline (8-HQ) into the structure of the composite polymer-containing layers provides a significant increase in the corrosion resistance of the base PEO layer and makes it possible to control the rate of resorption of the implant due to the self-healing effect of the coating. At the same time, among all the formed layers, hybrid coatings obtained by impregnating the porous part of the base PEO-layer with inhibitor and a polymer from the solution based on dichloromethane have the best electrochemical characteristics. The decrease in corrosion current density I_c for these coatings was 5 orders of magnitude, comparing to a system without inhibitor. The inhibitor efficiency index for these coatings also has the highest values among all studied inhibitor-containing systems and reaches 83.9 % even after the samples immersion to 3 % NaCl solution for 22 h.

ГНЕДЕНКОВ Андрей Сергеевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник, *ФИЛОНИНА Валерия Станиславовна – младший научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, СЕРГИЕНКО Валентин Иванович – академик, вице-президент РАН, заведующий отделом, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: filonina.vs@gmail.com

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10148). Анализ микроструктуры образцов проведен в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № 0205-2021-0003).

Введение

Учитывая продолжительность нахождения хирургического имплантата в теле человека в процессе заживления поврежденной кости, развитие технологий биомедицинского назначения направлено на комплексное решение проблемы ускорения остеогенеза в совокупности с разработкой новых материалов и покрытий, не оказывающих вредного воздействия на организм [3]. Известно, что из металлических материалов магний и его сплавы наиболее перспективны для нужд имплантационной хирургии благодаря уникальной совокупности механических и физико-химических свойств [13]. Однако применение магния в качестве биорезорбируемого материала ограничено его повышенной коррозионной активностью, в частности в физиологических жидкостях человеческого тела, сопровождающейся выделением газообразного водорода и защелачиванием окружающей среды. Наиболее распространенным способом улучшения антикоррозионных свойств магния и его сплавов является нанесение защитных покрытий. Универсальным, технологичным и экологически безопасным методом формирования многофункциональных слоев на поверхности магния и его сплавов является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [11]. В результате обработки данным методом на поверхности материала формируется прочное керамикоподобное покрытие, обладающее широким спектром свойств в зависимости от режима обработки, оксидируемой подложки материала и состава электролита. Поскольку основными неорганическими составляющими человеческой кости являются магний, кальций и фосфор, очевидно, что наилучшей биосовместимостью должны обладать кальций-фосфатные ПЭО-покрытия [2]. Такие защитные слои на изделиях из магния и его сплавов не только позволят контролировать скорость деградации имплантата, но и обеспечат ускорение процесса заживления травмы благодаря высвобождению ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} и Mg^{2+} .

Тем не менее, учитывая, что период полного восстановления кости составляет от 14 до 17 недель, уровня защитных свойств кальций-фосфатных ПЭО-покрытий может оказаться недостаточно для обеспечения необходимой коррозионной стойкости и, соответственно, механической целостности имплантата в течение всего периода реабилитации. Развитая морфологическая структура ПЭО-слоя, характеризующаяся наличием микропор, позволяет повысить функциональность покрытия посредством обработки различными составами и компонентами, улучшающими электрохимические свойства материала. Одним из способов улучшения коррозионной стойкости ПЭО-покрытия является импрегнирование его пористой части ингибиторами коррозии [6–9, 12, 14, 15]. Хелатирующие агенты снижают коррозионную активность металлов. Среди ингибиторов такого типа в медицинской практике наиболее широко используется 8-оксихинолин (8-ОХ). Известно, что данное соединение хинолина, представляющее собой матрицу с широким спектром фармакологического действия, например, является хелатором железа для нейропротекции, хелатором металлопротеинов, противораковым, противогрибковым и антишистосомозным агентом, ингибитором 2-оксоглутарат-зависимых ферментов, агентом против ВИЧ, противолейшманиозным средством, ингибитором микобактерий туберкулеза, нейротоксина ботулина и обладает многими другими свойствами [8]. На основании этого можно заключить, что 8-ОХ не только эффективный ингибитор коррозии, он также безопасен для человеческого организма и может выступать в качестве лекарственного средства. Кроме того, благодаря пористой структуре и твердости, химической и механической стабильности, ПЭО-покрытие является подходящим и вместительным резервуаром, способным удерживать и при необходимости высвобождать в среду ингибирующий агент.

Помимо использования ингибиторов распространенным методом повышения коррозионной стойкости оксидных слоев, полученных методом ПЭО для имплантационной

хирургии, является импрегнирование его пористой части биорезорбируемыми полимерами. Биodeградируемые полимеры применяются в биомедицине, например, в качестве составляющих антибактериальных покрытий, хирургических нитей, систем доставки лекарственного вещества к участку действия, устройств фиксации и компонентов замены тканей. Полимерные материалы считаются перспективными средствами управления адгезией, пролиферацией и дифференциацией клеток [5]. Среди прочих синтетических биополимеров превосходными физико-химическими свойствами, включая биоразлагаемость, биосовместимость, структурную стабильность, низкую температуру плавления и эластичность, обладает поликапролактон (ПКЛ) [4]. Основываясь на проведенном анализе литературных данных, можно сделать вывод о том, что 8-оксихинолин и поликапролактон способствуют повышению коррозионной стойкости различных типов покрытий, в частности сформированных методом плазменного электролитического оксидирования на поверхности магния и его сплавов. При этом совокупное влияние данных веществ ранее не было изучено. В настоящей работе предложен новый метод контроля скорости коррозионной деградации биорезорбируемых магниевых сплавов путем формирования на их поверхности самовосстанавливающихся гибридных биоактивных покрытий (ГП) на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя.

Материалы и методики

Для проведения исследований в работе использовались металлические пластины магниевого сплава МА8 (в масс. %: Mn – 1,3–2,2; Се – 0,15–0,35; Mg – остальное) размерами $20 \times 30 \times 1,5$ мм. Для обеспечения стандартизации поверхности образцы были механически обработаны на шлифовальном станке с использованием шлифовальной бумаги на основе карбида кремния (SiC) с постепенным уменьшением размера зерна абразива до 14–20 мкм (P1000). Следующим этапом подготовки поверхности было обезжиривание образцов в изопропиловом спирте с дальнейшей просушкой в сушильном шкафу при $t = 40$ °С.

Формирование базового ПЭО-покрытия осуществлялось с помощью установки плазменного электролитического оксидирования с автоматическим программным управлением. Оксидирование проводилось в трехкомпонентном электролите следующего состава: глицерофосфат кальция ($C_3H_7CaO_6P$) – 25 г/л, фторид натрия (NaF) – 5 г/л, ортосиликат натрия (Na_2SiO_3) – 7 г/л. Покрытие формировали в биполярном режиме поляризации: анодная составляющая поддерживалась потенциостатически при $U = 400$ В, катодная изменялась гальванодинамически, в диапазоне плотности тока j от 1,4 до 0,8 А/см² с $dj/dt = 5$ мА/(см²·с). Общее время оксидирования составило 120 с, коэффициент заполнения поляризующего сигнала равен 1. После формирования ПЭО-покрытий образцы были повторно промыты в изопропиловом спирте и высушены в сушильном шкафу.

Для создания ингибиторсодержащих покрытий образцы с базовым ПЭО-слоем обрабатывали раствором 8-оксихинолина. Для его приготовления вначале повышали pH деионизированной воды посредством растворения кристаллического гидроксида натрия Na(OH) до достижения значений 12–12,5. Затем добавляли 8-оксихинолин в концентрации 3 г/л к полученному раствору при постоянном перемешивании. При формировании ингибиторсодержащего слоя образцы выдерживали в растворе 8-ОХ в течение 120 мин с последующей термообработкой при 65 °С в течение 15 мин.

Гибридные (содержащие ингибитор и полимер) покрытия первого типа формировали путем нанесения растворов поликапролактона на поверхность защитного слоя с ингибитором. В качестве растворителей использовались ацетон и дихлорметан. Концентрация полимера в каждом из растворов составила 6 масс.%. Другой тип гибридных покрытий был сформирован в одну стадию – путем растворения 8-оксихинолина (15 г/л) и поликапролактона (6 масс.%) в дихлорметане и ацетоне. Повышение концентрации ингибитора обусловлено его высокой растворимостью в органических растворителях.

Таким образом, для проведения испытаний были подготовлены образцы со следующими видами покрытий: ПЭО-покрытие – базовое покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования; ПЭО-И – базовое ПЭО-покрытие с ингибитором, т.е. обработанное в щелочном растворе 8-оксихинолина; КП-Д и КП-А – композиционные покрытия, сформированные методом ПЭО, без ингибитора, обработанные 6 масс.% раствором поликапролактона в дихлорметане и в ацетоне соответственно; ГП-ИД – гибридное покрытие, сформированное методом ПЭО и обработанное в щелочном растворе 8-оксихинолина с последующим нанесением поликапролактона, растворенного в дихлорметане; ГП-ИИД и ГП-ИИА – гибридные покрытия, сформированные методом ПЭО, импрегнированные в одну стадию раствором поликапролактона и 8-оксихинолина в дихлорметане и в ацетоне соответственно.

Для наилучшего заполнения пор ПЭО-покрытия обработка защитными агентами осуществлялась с использованием аппарата вакуумной импрегнации Erovac (Struers, Дания). Снижение давления продолжалось до значения $\approx 0,1-0,2$ бар. Далее образцы плавно извлекали из раствора и высушивали в сушильном шкафу при $t = 37$ °С в течение 42 ч до полного испарения органических компонентов растворителя. За этим следовала термическая обработка в муфельной печи при $t = 65$ °С в течение 15 мин. Полимерный материал наносили двукратно.

Морфологию поверхности полученных покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием прибора Merlin Gemini 2 (Carl Zeiss Group, Германия).

Электрохимические измерения выполнялись методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) при фиксации изменения электродного потенциала во времени (ОСР) с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Испытания проводили при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в 3%-м растворе NaCl. Площадь исследуемой поверхности составила 1 см^2 . Противоеlectродом служила платинированная ниобиевая сетка, электродом сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод (потенциал относительно стандартного водородного электрода составляет 0,197 В). Перед проведением измерений для стабилизации электродного потенциала образцы выдерживали в электролите 10 мин. Импедансные спектры снимали после 10 мин, 1 ч и каждые 2 ч выдержки образца в электролите в течение 22 ч. Значение частоты при EIS-измерениях изменялось в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Потенциодинамические измерения проводили при скорости развертки 1 мВ/с. Поляризация образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне потенциалов от $E_c - 0,25$ В до $E_c + 0,5$ В. Для оценки величин потенциала коррозии E_c и плотности тока коррозии I_c использовался метод Левенберга–Марквардта. Данный метод является наиболее подходящим для описания коррозионных параметров металлов с поверхностным оксидным слоем, в частности магния и его сплавов. Исследования методом потенциодинамической поляризации проводили после снятия первого (после 30 мин выдержки образцов) и последнего (после 22 ч выдержки) импедансного спектра для оценки способности покрытий к сохранению защитных свойств. Эффективность действия ингибитора (η_i) была оценена на основании расчетных параметров, полученных по итогам проведения электрохимических испытаний в соответствии с уравнением (1):

$$\eta_i = (I_{c0} - I_c) / I_{c0} \times 100 \%, \quad (1)$$

где I_{c0} и I_c – плотность тока коррозии для покрытий без ингибитора коррозии и содержащих ингибирующий агент соответственно.

Результаты

В результате проведения процедуры плазменного электролитического оксидирования на поверхности магниевого сплава было получено прочное керамикоподобное

покрытие с развитой морфологией поверхности, характеризующейся большим количеством пор и микродефектов (рис. 1, а). Модификация оксидного слоя ингибитором коррозии привела к образованию на поверхности и в пористой части образца кристаллических структур 8-оксихинолината магния и 8-оксихинолината натрия (рис. 1, б) [1, 10, 16]. Обработка ПЭО-покрытия 6 масс.% растворами поликапролактона в дихлорметане (КП-Д) и ацетоне (КП-А), а также ингибиторсодержащими растворами полимера (ГП-ИД, ГП-ИИД, ГП-ИИА) способствовала существенному повышению однородности поверхностного рельефа и значительному снижению количества пор и микродефектов (рис. 1, в).

Результаты оценки коррозионной стойкости полученных покрытий методом потенциодинамической поляризации до и после выдержки образцов в 3%-м растворе хлорида натрия в течение 22 ч представлены в табл. 1.

Таблица 1

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров до (верхняя строка) и после (нижняя строка) выдержки образцов в 3%-м растворе NaCl в течение 22 ч

Тип покрытия	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_c , А·см ⁻²	E_c , В (Ag/AgCl)	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$ Ом·см ²
ПЭО	47,06	239,89	$5,61 \cdot 10^{-6}$	-1,53	$3,05 \cdot 10^3$	2 913
	75,83	225,22	$3,89 \cdot 10^{-6}$	-1,41	$6,33 \cdot 10^3$	2 002
ПЭО-И	43,41	125,03	$1,46 \cdot 10^{-6}$	-1,51	$9,61 \cdot 10^3$	5 838
	81,33	76,78	$9,56 \cdot 10^{-7}$	-1,38	$1,80 \cdot 10^4$	3 642
ГП-ИД	127,03	147,03	$4,99 \cdot 10^{-7}$	-1,57	$5,93 \cdot 10^4$	32 338
	201,40	139,23	$3,52 \cdot 10^{-7}$	-1,37	$1,02 \cdot 10^5$	2 750
ГП-ИИД	138,58	155,99	$3,02 \cdot 10^{-7}$	-1,48	$1,06 \cdot 10^5$	105 350
	235,30	97,99	$1,64 \cdot 10^{-7}$	-1,35	$1,83 \cdot 10^5$	15 591
ГП-ИИА	130,11	230,26	$5,20 \cdot 10^{-7}$	-1,48	$6,95 \cdot 10^4$	54 074
	282,98	109,08	$6,37 \cdot 10^{-7}$	-1,40	$5,37 \cdot 10^4$	10 469
КП-Д	118,76	188,07	$1,52 \cdot 10^{-6}$	-1,49	$2,08 \cdot 10^4$	10 578
	162,73	207,76	$1,02 \cdot 10^{-6}$	-1,32	$3,89 \cdot 10^4$	3 566
КП-А	100,44	168,97	$1,74 \cdot 10^{-6}$	-1,49	$1,58 \cdot 10^4$	11 318
	121,60	224,10	$1,77 \cdot 10^{-6}$	-1,37	$1,94 \cdot 10^4$	3 708

Сравнительный анализ расчетных параметров, полученных из поляризационных кривых, показал, что композиционные ингибиторсодержащие (гибридные) покрытия проявляют наилучшую среди исследуемых поверхностных слоев устойчивость к коррозии. Установлено, что в результате формирования гибридных покрытий происходит снижение плотности тока коррозии I_c для ГП-ИД ($4,99 \cdot 10^{-7}$ А/см²) и ГП-ИИД ($3,02 \cdot 10^{-7}$ А/см²) в 3 и 5 раз соответственно в сравнении с КП-Д ($1,52 \cdot 10^{-6}$ А/см²). Образец ГП-ИИА характеризуется более чем трехкратным снижением значений данного параметра в сравнении

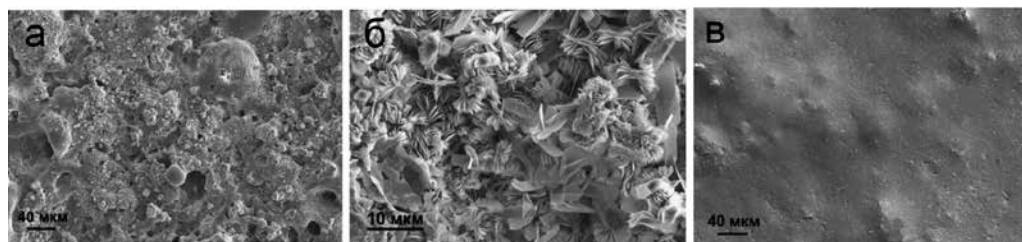


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов с различными типами покрытий: ПЭО (а), ПЭО-И (б) и ГП-ИИД (в)

с КП-А ($5,20 \cdot 10^{-7}$ и $1,74 \cdot 10^{-6}$ А/см² соответственно) (табл. 1). Методом PDP было также установлено электрохимическое поведение образцов после длительного (22 ч) пребывания в 3%-м растворе NaCl. Согласно данным табл. 1, после длительного взаимодействия с агрессивной средой гибридные покрытия демонстрируют наилучшую коррозионную стойкость. Так, величина плотности тока коррозии для ГП-ИД ($3,52 \cdot 10^{-7}$ А/см²) в 3 раза, а для ГП-ИИД ($1,64 \cdot 10^{-7}$ А/см²) более чем в 6 раз ниже, чем для КП-Д; для ГП-ИИА ($6,37 \cdot 10^{-7}$ А/см²) она более чем в 2 раза ниже, чем для КП-А ($1,77 \cdot 10^{-6}$ А/см²).

Результаты исследования уровня защитных свойств покрытий методом потенциодинамической поляризации согласуются с данными электрохимической импедансной спектроскопии. Полученные импедансные спектры были описаны при помощи эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) с последовательно-параллельным соединением двух R-CPE цепочек (рис. 2).

Учитывая гетерогенность полученных поверхностных слоев, элемент постоянного сдвига фазы CPE применялся при описании спектров вместо идеальной емкости. Элементы R_1 -CPE₁ характеризуют сопротивление сопотвливение внешнего слоя, а именно – пористой части ПЭО-покрытия, импрегнированной полимером (в случае КП-Д и КП-А) и раствором полимера с ингибитором (для ГП-ИД, ГП-ИИД и ГП-ИИА), и емкостное поведение всего покрытия. Элемент R_2 -CPE₂ описывает резистивную и емкостную составляющие беспористого подслоя ПЭО-покрытия (внутренний слой, прилегающий к металлу), включая осажденный в процессе импрегнации на дне пор ингибитор и полимер.

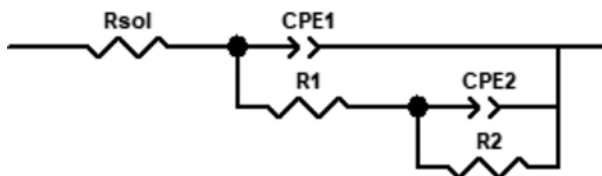


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема, используемая для расчета импедансных спектров, полученных в результате выдержки образцов в 3%-м растворе NaCl в течение 22 ч

Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов с различными типами сформированных на сплаве магния МА8 покрытий в течение 22 ч выдержки в 3%-м растворе NaCl представлено в табл. 2. Параметры Q и n (предэкспоненциальный коэффициент CPE и показатель степени соответственно) в процессе выдержки образца варьируют в небольших пределах, что указывает на незначительное изменение морфологии, гетерогенности состава и свойств покрытий. Такие возможные процессы, как увеличение/уменьшение толщины защитного слоя, деградация покрытия, образование защитной пленки в процессе самозалечивания, формирование продуктов коррозии в зоне дефектов, могут вносить вклад в изменение Q . Анализ данных, представленных в табл. 2, указывает на повышение сопротивлений внутреннего и внешнего слоев исследуемых покрытий (R_1 и R_2 соответственно), что обусловлено их импрегнацией ингибитором коррозии. При этом покрытия ГП-ИИД и ГП-ИИА проявляют высокие защитные свойства даже после длительного пребывания в агрессивной среде. Величина модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), для образца с ГП-ИИД ($105\ 350 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) на порядок выше значения для образца с КП-Д ($10\ 578 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), а для образца с ГП-ИИА – более чем в 4 раза выше соответствующего значения для КП-А ($54\ 074$ и $11\ 318 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ соответственно) (табл. 1).

Расчетное значение эффективности действия ингибитора η_i в составе формируемых покрытий до выдержки в коррозионно-активной среде для ГП-ИД составило 67,2 %, для ГП-ИИД – 80,1 %, а для ГП-ИИА – 70,1 %. После проведения испытаний в течение 22 ч эффективность ингибитора остается высокой (ГП-ИД – 65,4, ГП-ИИД – 83,9, ГП-ИИА – 64,0 %), что указывает на продолжительность эффекта самозалечивания в процессе длительной выдержки гибридных покрытий в 3%-м растворе NaCl. Увеличение эффективности действия ингибитора для ГП-ИИД в процессе выдержки в коррозионно-активной среде (в отличие от ГП-ИД и ГП-ИИА), вероятно, обусловлено особенностями растворимости полимерной компоненты в использованных растворителях, интенсивностью и скоростью диффузионных процессов по мере выхода ингибитора из полимерной матрицы.

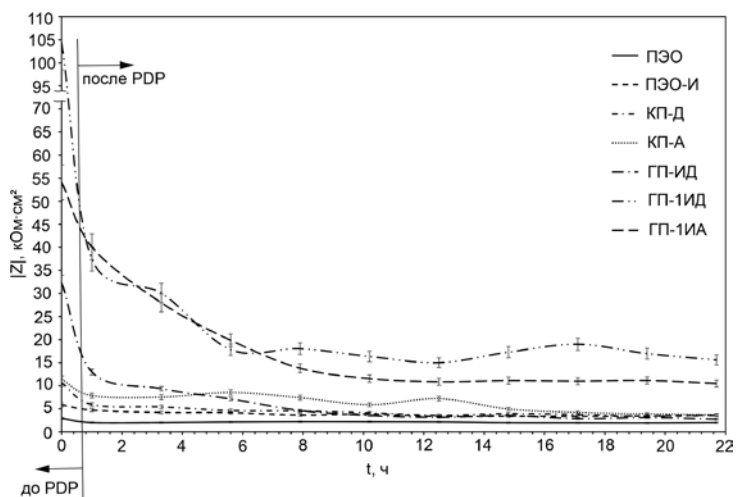
Расчетные параметры ЭЭС для образцов с различными типами покрытия, полученные при моделировании импедансных спектров в процессе выдержки в 3%-м растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$
	$Q_1, \text{ См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_2	
<i>ПЭО-покрытие</i>						
1	$3,27\cdot 10^{-5}$	0,79	36,45	$6,02\cdot 10^{-5}$	0,94	1841
3,3	$3,57\cdot 10^{-5}$	0,81	50,53	$4,74\cdot 10^{-5}$	0,95	1886
5,6	$3,21\cdot 10^{-5}$	0,83	48,42	$4,46\cdot 10^{-5}$	0,94	1872
7,9	$2,16\cdot 10^{-5}$	0,82	27,95	$4,86\cdot 10^{-5}$	0,93	1992
10,2	$1,82\cdot 10^{-5}$	0,83	24,7	$4,83\cdot 10^{-5}$	0,93	2000
12,5	$2,12\cdot 10^{-5}$	0,84	28,99	$4,38\cdot 10^{-5}$	0,93	1806
14,8	$1,83\cdot 10^{-5}$	0,82	20,58	$4,66\cdot 10^{-5}$	0,93	1713
17,1	$1,98\cdot 10^{-5}$	0,79	19,55	$4,44\cdot 10^{-5}$	0,93	1752
19,4	$2,19\cdot 10^{-5}$	0,78	19,53	$4,29\cdot 10^{-5}$	0,93	1646
21,7	$1,96\cdot 10^{-5}$	0,78	17,8	$4,22\cdot 10^{-5}$	0,93	1751
<i>ПЭО-И</i>						
1	$6,66\cdot 10^{-6}$	0,82	350	$1,38\cdot 10^{-5}$	0,87	4071
3,3	$7,46\cdot 10^{-6}$	0,84	294,5	$1,21\cdot 10^{-5}$	0,87	3622
5,6	$6,38\cdot 10^{-6}$	0,87	267,9	$1,51\cdot 10^{-5}$	0,82	3386
7,9	$5,15\cdot 10^{-6}$	0,91	221,7	$2,01\cdot 10^{-5}$	0,78	3351
10,2	$6,70\cdot 10^{-6}$	0,88	200,8	$1,23\cdot 10^{-5}$	0,86	3110
12,5	$6,01\cdot 10^{-6}$	0,89	192,6	$1,39\cdot 10^{-5}$	0,85	3021
14,8	$6,01\cdot 10^{-6}$	0,89	162,3	$1,39\cdot 10^{-5}$	0,85	2971
17,1	$7,03\cdot 10^{-6}$	0,91	169,6	$1,29\cdot 10^{-5}$	0,87	2823
19,4	$7,66\cdot 10^{-6}$	0,88	156,7	$1,20\cdot 10^{-5}$	0,88	2627
21,7	$6,40\cdot 10^{-6}$	0,90	199,7	$1,36\cdot 10^{-5}$	0,87	2584
<i>ГП-ИД</i>						
1	$1,01\cdot 10^{-9}$	0,95	737,4	$1,12\cdot 10^{-5}$	0,66	14112
3,3	$9,47\cdot 10^{-10}$	0,96	655,3	$1,47\cdot 10^{-5}$	0,66	9512
5,6	$1,13\cdot 10^{-9}$	0,95	595,5	$1,38\cdot 10^{-5}$	0,68	7301
7,9	$1,27\cdot 10^{-9}$	0,96	415,6	$1,34\cdot 10^{-5}$	0,71	4390
10,2	$1,47\cdot 10^{-9}$	0,96	360,5	$1,46\cdot 10^{-5}$	0,71	3555
12,5	$1,94\cdot 10^{-9}$	0,94	317,7	$1,44\cdot 10^{-5}$	0,73	3098
14,8	$2,30\cdot 10^{-9}$	0,93	317,6	$1,32\cdot 10^{-5}$	0,75	3354
17,1	$1,99\cdot 10^{-9}$	0,94	307,2	$1,42\cdot 10^{-5}$	0,74	2767
19,4	$1,66\cdot 10^{-9}$	0,96	314,4	$1,34\cdot 10^{-5}$	0,76	2869
21,7	$2,62\cdot 10^{-9}$	0,93	309	$1,43\cdot 10^{-5}$	0,77	2701
<i>ГП-ИИД</i>						
1	$1,30\cdot 10^{-9}$	0,89	2824	$3,60\cdot 10^{-6}$	0,67	37535
3,3	$1,48\cdot 10^{-9}$	0,88	2516	$3,93\cdot 10^{-6}$	0,69	30947
5,6	$1,23\cdot 10^{-9}$	0,89	1997	$5,08\cdot 10^{-6}$	0,72	15995
7,9	$2,07\cdot 10^{-9}$	0,86	1326	$4,94\cdot 10^{-6}$	0,74	13563
10,2	$1,96\cdot 10^{-9}$	0,87	1031	$5,28\cdot 10^{-6}$	0,74	13946
12,5	$2,43\cdot 10^{-9}$	0,86	982,4	$5,06\cdot 10^{-6}$	0,77	13180
14,8	$2,64\cdot 10^{-9}$	0,85	952,8	$5,44\cdot 10^{-6}$	0,76	14068
17,1	$2,72\cdot 10^{-9}$	0,85	905,2	$6,29\cdot 10^{-6}$	0,75	13494
19,4	$2,57\cdot 10^{-9}$	0,85	889,6	$5,46\cdot 10^{-6}$	0,78	13739
21,7	$2,78\cdot 10^{-9}$	0,85	835,5	$5,53\cdot 10^{-6}$	0,78	12995
<i>ГП-ИИА</i>						
1	$9,41\cdot 10^{-9}$	0,77	1601	$4,68\cdot 10^{-6}$	0,69	40227
3,3	$8,97\cdot 10^{-9}$	0,78	1354	$5,51\cdot 10^{-6}$	0,69	30362
5,6	$1,02\cdot 10^{-8}$	0,77	1100	$7,21\cdot 10^{-6}$	0,68	19613
7,9	$1,05\cdot 10^{-8}$	0,78	865	$6,62\cdot 10^{-6}$	0,72	13778
10,2	$1,08\cdot 10^{-8}$	0,78	729	$6,60\cdot 10^{-6}$	0,73	11151

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$
	$Q_1, \text{ См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_2	
12,5	$1,51\cdot 10^{-8}$	0,76	670	$5,95\cdot 10^{-6}$	0,75	11181
14,8	$2,25\cdot 10^{-8}$	0,73	645	$6,08\cdot 10^{-6}$	0,76	10485
17,1	$2,16\cdot 10^{-8}$	0,74	602	$6,04\cdot 10^{-6}$	0,77	10962
19,4	$3,85\cdot 10^{-8}$	0,70	597	$5,92\cdot 10^{-6}$	0,79	10426
21,7	$4,23\cdot 10^{-8}$	0,69	581	$5,99\cdot 10^{-6}$	0,80	10167
<i>КП-Д</i>						
1	$9,99\cdot 10^{-7}$	0,51	540,4	$8,86\cdot 10^{-6}$	0,70	10471
3,3	$2,89\cdot 10^{-7}$	0,61	298,5	$9,78\cdot 10^{-6}$	0,70	5854
5,6	$3,92\cdot 10^{-7}$	0,57	258,3	$1,09\cdot 10^{-5}$	0,74	4406
7,9	$4,56\cdot 10^{-7}$	0,59	205,4	$1,03\cdot 10^{-5}$	0,76	4538
10,2	$6,31\cdot 10^{-7}$	0,55	190	$9,60\cdot 10^{-5}$	0,79	3995
12,5	$3,32\cdot 10^{-7}$	0,61	168,9	$1,06\cdot 10^{-5}$	0,79	3835
14,8	$1,37\cdot 10^{-7}$	0,52	176,5	$9,75\cdot 10^{-5}$	0,81	3781
17,1	$9,76\cdot 10^{-7}$	0,54	173,2	$1,04\cdot 10^{-5}$	0,81	3472
19,4	$1,07\cdot 10^{-7}$	0,53	174,3	$1,09\cdot 10^{-5}$	0,81	3352
21,7	$1,24\cdot 10^{-7}$	0,51	165,8	$1,26\cdot 10^{-5}$	0,80	3817
<i>КП-А</i>						
1	$2,93\cdot 10^{-8}$	0,74	368,6	$1,05\cdot 10^{-5}$	0,70	11102
3,3	$3,05\cdot 10^{-8}$	0,74	312,1	$1,05\cdot 10^{-5}$	0,72	8926
5,6	$5,23\cdot 10^{-8}$	0,68	335,2	$1,00\cdot 10^{-5}$	0,76	8557
7,9	$4,41\cdot 10^{-8}$	0,72	256,8	$9,84\cdot 10^{-6}$	0,77	7496
10,2	$3,60\cdot 10^{-8}$	0,73	237,6	$1,05\cdot 10^{-5}$	0,77	6192
12,5	$5,32\cdot 10^{-8}$	0,71	236,9	$9,49\cdot 10^{-6}$	0,79	7250
14,8	$2,94\cdot 10^{-8}$	0,80	192,3	$1,41\cdot 10^{-5}$	0,80	5321
17,1	$2,09\cdot 10^{-8}$	0,85	107,4	$1,42\cdot 10^{-5}$	0,80	4278
19,4	$2,74\cdot 10^{-8}$	0,74	94,63	$1,56\cdot 10^{-5}$	0,80	3783
21,7	$1,65\cdot 10^{-8}$	0,58	113	$1,51\cdot 10^{-5}$	0,81	3712

Полученные данные хорошо согласуются с изменением $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ в течение 22 ч выдержки в среде NaCl образцов с различным типом поверхностных слоев (рис. 3). Установлено, что образцы с ГП-ИИД обладают наилучшей коррозионной стойкостью в исследуемой среде. Это подтверждается наиболее высокими значениями модуля импеданса после 5 ч выдержки, а также динамикой его изменения, свидетельствующей о проявлении свойств самозалечивания: в период 8–18 ч выдержки наблюдаются стадии роста $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$.

Рис. 3. Изменение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ в течение 22 ч выдержки образцов в 3%-м растворе NaCl



Выводы

В результате проведенных исследований был разработан эффективный способ снижения скорости коррозионной деградации биорезорбируемых магниевых имплантатов (на примере сплава МА8), заключающийся в формировании на их поверхности гибридных ингибитор- и полимерсодержащих покрытий со свойствами самозалечивания на базе многофункционального оксидного ПЭО-слоя. Установлено, что импрегнирование пористой части ПЭО-покрытия биорезорбируемым полимером (поликапролактоном) и ингибитором коррозии 8-оксихинолином способствует существенному улучшению коррозионной стойкости базовых ПЭО-покрытий. Наилучшими свойствами обладает покрытие, импрегнированное в одну стадию раствором поликапролактона и 8-оксихинолина в дихлорметане (ГП-ИИД).

ЛИТЕРАТУРА

1. Al Zoubi W., Ko Y.G. Self-assembly of hierarchical N-heterocycles-inorganic materials into three-dimensional structure for superior corrosion protection // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 356. P. 850–856. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.089.
2. Catauro M., Papale F., Sapio L., Naviglio S. Biological influence of Ca/P ratio on calcium phosphate coatings by sol-gel processing // *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 2016. Vol. 65. P. 188–193. DOI: 10.1016/j.msec.2016.03.110.
3. Chalisgaonkar R. Insight in applications, manufacturing and corrosion behaviour of magnesium and its alloys – A review // *Materials Today: Proceedings.* 2020. Vol. 26, pt 2. P. 1060–1071. DOI:10.1016/j.matpr.2020.02.211.
4. Dash T.K., Konkimalla V.B. Poly-ε-caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review // *J. Control. Release.* 2011(2012). Vol. 158 (1). P. 15–33. DOI: 10.1016/j.jconrel.2011.09.064.
5. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Features of the corrosion processes development at the magnesium alloys surface // *Surf. Coat. Tech.* 2013. Vol. 225. P. 112–118. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.03.023.
6. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Inhibitor-containing composite coatings on Mg alloys: Corrosion mechanism and self-healing protection // *Solid State Phenomena.* 2016. Vol. 245. P. 89–96. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.245.89.
7. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Localized corrosion of the Mg alloys with inhibitor-containing coatings: SVET and SIET studies // *Corros Sci.* 2016. Vol. 102. P. 269–278. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.10.015.
8. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Protective properties of inhibitor-containing composite coatings on a Mg alloy // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 102. P. 348–354. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.10.026.
9. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Self-healing effect of the protective inhibitor-containing coatings on Mg alloys // *AIP Conf. Proceedings.* 2017. Vol. 1874. DOI: 10.1063/1.4998041.
10. Kaseem M., Ko Y.G. Formation of flower-like structures for optimizing the corrosion resistance of Mg alloy // *Mater. Lett.* 2018. Vol. 221. P. 196–200. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.03.119.
11. Montemor M.F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances // *Surf. Coat. Tech.* 2014. Vol. 258. P. 17–37. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.031.
12. Sergienko V.I., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V. Inhibitor-containing composite coatings on the magnesium alloys for the offshore structures equipment // *Proceedings of the Intern. Offshore and Polar Eng. Conf.* Vol. 2016, January. P. 400–405.
13. Sezer N., Evis Z., Kayhan S.M., Tahmasebifar A., Koç M. Review of magnesium-based biomaterials and their applications // *J. Magnes. Alloy.* 2018. Vol. 6 (1). P. 23–43. DOI: 10.1016/j.jma.2018.02.003.
14. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Isolated corrosion of MA8 alloy with inhibitor-containing composite coating on the surface: Kinetics, mechanism and protection // *Tsvetnye Met.* 2015. Vol. 7. P. 49–54. DOI: 10.17580/tsm.2015.07.09.
15. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Protection properties of inhibitor-containing composite coatings on magnesium alloy // *Tsvetnye Met.* 2015. Vol. 4. P. 33–38. DOI: 10.175.80/tsm.2015.04.06.
16. Wang X., Li L., Xie Z.H., Yu G. Duplex coating combining layered double hydroxide and 8-quinolinol layers on Mg alloy for corrosion protection // *Electrochim Acta.* 2018. Vol. 283. P. 1845–1857. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.07.113.

Д.П. ОПРА, А.К. ЦВЕТНИКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ,
В.И. СЕРГИЕНКО, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Электродные материалы с улучшенными характеристиками для литиевых и натриевых электрохимических источников тока: результаты и перспективы (Обзор)

Научные исследования по совершенствованию химических источников тока не прекращаются с момента возникновения самой идеи их разработки. Во многом усилия ученых нацелены на модернизацию материала электродов, определяющего электрохимическую систему и природу токообразующей реакции. Настоящая статья содержит краткий обзор результатов исследований Института химии Дальневосточного отделения РАН, посвященных разработке новых и усовершенствованных материалов для электродов литиевых и натриевых химических источников электрической энергии. Обобщены данные, достигнутые в области синтеза соединений (в том числе органических и фторсодержащих) и композитов с высокой удельной энергоемкостью для первичных и вторичных литиевых химических источников тока. Описаны успехи в сфере создания улучшенных электродных материалов на основе наноструктурированного диоксида титана для безопасных литий-ионных аккумуляторов. Приведены данные о возможностях применения таких наноматериалов в качестве матриц для обратимого внедрения ионов натрия в натрий-ионных аккумуляторах.

Ключевые слова: электрохимические источники тока, органические электродные материалы, фториды и оксифториды, диоксид титана, наноматериалы.

Electrode materials with improved characteristics for lithium and sodium electrochemical power sources: progress and prospects (A review). D.P. OPRA, A.K. TSVETNIKOV, S.L. SINEBRYUKHOV, V.I. SERGIENKO, S.V. GNEDENKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

Scientific research for the improvement of electrochemical power sources has not stopped since their creation. Mainly, the efforts of scientists are aimed on improving the material of electrodes, which determines the electrochemical system and the mechanism of cell reaction. This review highlights briefly the results of scientific studies devoted to designing novel and advanced materials for electrodes of lithium and sodium electrochemical power sources, which were performed in the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences. Achievements in synthesis of compounds (including organic and fluorine-containing) and composites with high energy density for primary and secondary lithium power sources are summarized. Advances in the development of improved electrode materials based on titanium dioxide nanostructures for safety lithium-ion batteries are described. The possibilities of using such nanomaterials as matrices for reversible insertion of sodium ions for sodium-ion batteries are discussed.

Key words: electric chemical power sources, organic electrode materials, fluoroorganic compounds, titanium dioxide.

*ОПРА Денис Павлович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ЦВЕТНИКОВ Александр Константинович – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, доцент, заместитель директора, СЕРГИЕНКО Валентин Иванович – академик РАН, заведующий отделом, председатель ДВО РАН, вице-президент РАН, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: dp.opra@ich.dvo.ru

Статья подготовлена в рамках бюджетной темы № 0205-2021-0004 государственного задания Института химии ДВО РАН. Исследования, посвященные возможностям применения в литий- и натрий-ионных аккумуляторах наноматериалов на основе допированного $\text{TiO}_2(\text{B})$, проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10017).

Начало исследованиям в области химических источников тока (ХИТ) на основе лития было положено в конце 60-х годов XX в. А уже в первой половине 1980-х годов состоялось промышленное внедрение (прежде всего в военной сфере) литиевых ХИТ, включая Li / MnO_2 , $\text{Li} / (\text{CF}_x)_n$, Li / I_2 , Li / CuO и $\text{Li} / \text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$. Перечисленные электрохимические системы относятся к непerezаряжаемым (так называемым первичным) литиевым источникам тока и по сей день достаточно широко эксплуатируются как в технических устройствах специального назначения (системах наведения ракет и торпед, радиопередатчиках, приборах ночного видения, сигнальных средствах, космических аппаратах и пр.), так и в потребительском секторе (часах, калькуляторах, слуховых аппаратах, кардиостимуляторах, игрушках, системах безопасности и аварийного освещения, компьютерной технике и т.д.) [5, 16].

Созданию литиевых ХИТ многоразового действия (перезаряжаемых или вторичных) предшествовали работы ряда исследователей, проводимые с начала 70-х годов прошлого столетия. Наибольшего успеха в этом направлении достигли британский химик С. Уиттингем, американский физик Дж. Гуденаф и японский химик А. Есино (Нобелевская премия по химии, 2019 г.), которые ориентировались на применение в качестве электродов материалов, способных интеркалировать / деинтеркалировать ионы лития в свою структуру / из своей структуры (по так называемому принципу кресла-качалки). В 1991 г. компания Sony первой коммерциализировала такого рода системы, названные литий-ионными. За сравнительно короткий промежуток времени литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) вытеснили прочие из целого ряда областей благодаря повышенной энергоемкости и надежности. Сегодня они не только доминируют в электропитании портативной техники (смартфонов, ноутбуков, фото- и видеотехники, беспроводного инструмента), но и захватывают новые ниши, такие как, например, гибридный и электроавтотранспорт, морская техника и пр. Стоит отметить, что с момента своего создания и до сих пор ЛИА в своей основе (имеется в виду электрохимическая пара, обеспечивающая протекание токообразующей реакции) практически не претерпели изменений. Так, большинство современных ЛИА состоят из углеродистого анода (чаще всего графита) и катода из литированного оксида кобальта (LiCoO_2), никеля (LiNiO_2) или марганца (LiMn_2O_4) либо многокомпонентных систем на их основе (NCA, NMC) [34]. Помимо перечисленных электрохимических систем распространение получили ЛИА на основе феррофосфата лития (LiFePO_4) и пентатитаната лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). При этом если интерес к LiFePO_4 обусловлен экономическими соображениями [25], то литий-титанатный аккумулятор (здесь графит выступает уже в роли катода) призван удовлетворить требованиям аппаратуры, функционирующей в специфических условиях, включая заряд в ускоренном режиме и/или тяжелую климатическую обстановку (до -30°C), продолжительный срок эксплуатации без необходимости обслуживания (до 25 000 циклов заряда / разряда) и безопасность [47].

Работы по созданию натрий-ионных аккумуляторов (НИА) начались примерно в тот же период, что и разработка ЛИА. Однако лучшие удельные рабочие характеристики ЛИА определили приоритеты развития в области металл-ионных аккумуляторов в сторону литиевого иона. Тем не менее удорожание сырья для производства ЛИА (рис. 1), рост количества направлений применения аккумуляторов, включая крупногабаритные аккумуляторные установки для, например, гибридного и электрического транспорта, возобновляемой энергетики, автономного и резервного энергоснабжения и т.п., создали сегодня спрос на альтернативные электрохимические системы со сниженными экономическими издержками при изготовлении, такие как НИА [35]. Действительно, натрий входит в семерку наиболее распространенных на планете элементов (Al, Na, K, Ca, Fe, Ti, Mg). Так, стоимость Na_2CO_3 по крайней мере в 20–25 раз ниже таковой для Li_2CO_3 . Кроме того, при создании НИА можно обойтись без использования меди на аноде, заменив ее алюминием. Электродный потенциал натрия равен $-2,714\text{ В}$ (отн. стандартного водородного электрода), что близко к литиевому ($-3,045\text{ В}$). Подвижность натрия в электролите выше, чем лития. Помимо этого натрий является вторым самым легким металлическим элементом

после лития (не считая токсичный бериллий). Важно и то, что подходы и производственные мощности, использованные при производстве ЛИА, могут быть адаптированы для создания натрий-ионных электрохимических источников тока благодаря схожим принципам функционирования.

Исследования в области электрохимических устройств накопления и преобразования энергии в Институте химии ДВО РАН (ИХ ДВО РАН) ведутся с 1985 г. В начальный период интерес в основном был сосредоточен на поиске веществ для электродных (катодных) материалов первичных литиевых ХИТ, характеризующихся повышенной в сравнении с известными аналогами энергоемкостью. Частичный обзор этих работ представлен в [24]. Для реализации электрохимических систем с высокой удельной энергией перспективно применение электродных материалов на основе соединений легких элементов, таких как O, F, C, S, Cl, Li и др. [36]. При этом важной характеристикой, учитываемой при выборе электродных веществ, является электропроводность. Исходя из этого, к многообещающим материалам для литиевых ХИТ относятся интеркалированные соединения графита (ИСГ).

Так, с применением терморасширенного графита был разработан базирующийся на десорбции интеркалатов способ получения ИСГ с высшими фторидами переходных металлов и платины: $C_{16}VF_5$, $C_{23}NbF_5$, $C_{14}TaF_5$, $C_{10}MoF_6$, C_8MoF_5 , C_8PtF_6 [17, 20]. Изучены строение полученных ИСГ, определена форма нахождения интеркалата в углеродной матрице. Установлено, что MoF_5 внедряется в графитовую матрицу в виде полимерной молекулы, а в ИСГ с PtF_6 протекает твердофазная реакция с перестройкой структуры ИСГ, образованием PtF_4 и C–F-связи в матрице графита, а кроме того, свободных CF_4 и C_6F_6 . Все ИСГ имели высокую электропроводность, сравнимую с металлами. В табл. 1 для рассматриваемых соединений указаны теоретические значения электродного потенциала и удельной энергии, рассчитанные в соответствии с уравнением токообразующей электрохимической реакции:



Таблица 1

Электродный потенциал и теоретическая энергоемкость ИСГ с фторидами ванадия, ниобия, тантала, молибдена и платины в высшей степени окисления [17, 20]

Токообразующая реакция	E^0 , В	Теоретическая удельная энергия, Вт·ч/кг
$5Li^+ + C_{16}VF_5 + 5e^- \rightarrow 5LiF + 16C + V$	4,2	1665
$5Li^+ + C_{23}NbF_5 + 5e^- \rightarrow 5LiF + 23C + Nb$	3,1	895
$5Li^+ + C_{14}TaF_5 + 5e^- \rightarrow 5LiF + 14C + Ta$	3,8	1157
$5Li^+ + C_8MoF_5 + 5e^- \rightarrow 5LiF + 8C + Mo$	3,7	1728
$6Li^+ + C_{10}MoF_6 + 6e^- \rightarrow 6LiF + 10C + Mo$	3,7	1801
$6Li^+ + C_8PtF_6 + 6e^- \rightarrow 6LiF + 8C + Pt$	3,7	1224

Электрохимические испытания в макетах (типоразмер BR1225) литиевых элементов с электролитом на основе 1 М раствора $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната и метилацетата в объемном соотношении 4 : 1 подтвердили, что рассматриваемые материалы перспективны к применению в качестве катодных веществ для первичных литиевых химических

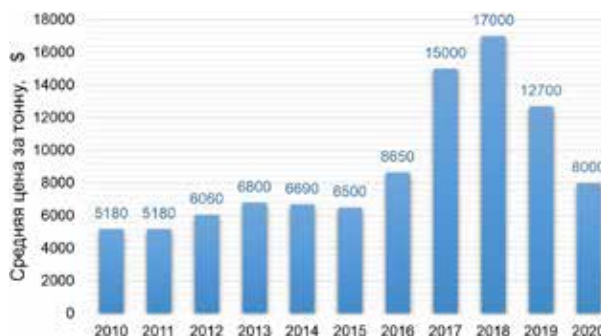


Рис. 1. Изменение стоимости Li_2CO_3 за последние 10 лет по данным аналитического агентства Statista [26]

источников тока (табл. 2). Наилучшие показатели энергозапаса из указанного ряда соединений продемонстрировал ИСГ с MoF_6 . Для ИСГ с гексафторидом платины зафиксирована хорошая устойчивость к нагрузкам (рис. 2). Следует отметить и то, что для электрода из C_{10}VF_5 оказалась возможной стабильная работа при заряде / разряде (табл. 2). Это характеризует принципиальную возможность создания перезаряжаемых ЛИТ на основе таких материалов.

Таблица 2

Показатели реализованной емкости литиевых источников тока с электродами из ИСГ с фторидами ванадия, ниобия, тантала и молибдена в высшей степени окисления [17, 20]

Материал ИСГ	U^* , В	Реализованная емкость, мА·ч			
		Разряд 1 / заряд 1	Разряд 2 / заряд 2	Разряд 3 / заряд 3	Разряд 4
$\text{C}_{23}\text{NbF}_5$	3,08	0,66 / 0,21	0,34 / 0,06	0,05 / –	–
C_{10}VF_5	4,17	2,59 / 0,40	2,46 / 0,52	1,72 / 0,6	1,6
$\text{C}_{10}\text{MoF}_5$	3,84	2,80 / 1,00	0,92 / 0,60	0,68 / –	–
$\text{C}_{12}\text{TaF}_5$	3,04	0,66 / 0,30	0,08 / 0,06	0,06 / –	–
$\text{C}_{10}\text{MoF}_6$	3,86	10,2 / –	– / –	– / –	–

* U – напряжение элемента при разрядном сопротивлении 100 кОм.

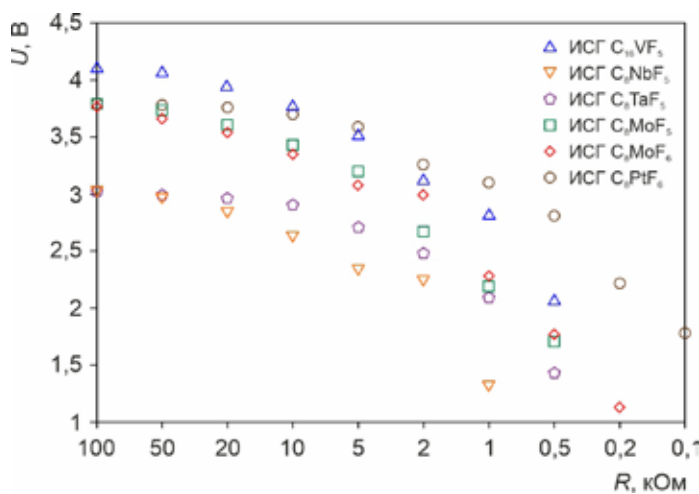


Рис. 2. Результаты тестирования литиевых ХИТ с катодными материалами из обсуждаемых соединений состава C_xMF_y (где $M = \text{V, Nb, Ta, Mo, Pt}$) при различных нагрузках [17, 20]

Известны оценки перспективности использования в роли катодного материала для первичных литиевых ХИТ оксида графита [48]. Ученными ИХ ДВО РАН проведено исследование взаимодействия оксидов графита различных степеней окисления с трифторидом брома; методом химического диспергирования получен ряд фтороксидов графита (ФОГ) с общей формулой $(\text{C}_x\text{O}_y\text{F}_z)_n$ [19, 22, 23]. Обнаружено, что фторирование оксида графита трифторидом брома не загрязняет карбонил матрицы, вследствие чего способность оксографита к фторированию падает по мере уменьшения отношения C/O . Вольтамперные характеристики литиевых элементов (типоразмер РЦ-31С, массовая нагрузка вещества на электрод – 30 мг) на основе фтороксидов графита измеряли при различной нагрузке (через 30 с после подключения нагрузки) в диапазоне от 500 Ом до 50 кОм (рис. 3). При общей тенденции к снижению напряжения с увеличением нагрузки сила тока максимальна для фтороксида графита предельной степени окисления ($\text{C}_8\text{O}_{4,6}\text{F}_{2,2}$). В табл. 3 приведены результаты теоретических расчетов энергетических характеристик литиевых ХИТ с описанными катодами.

Далее осуществляли измерение разрядных характеристик литиевых ХИТ с катодами из рассматриваемых фтороксографитов (рис. 4). Испытания проводили при постоянных нагрузках, равных 50 и 500 кОм, до значения конечного напряжения 1 В. Тестирование

Теоретические значения энергетических характеристик литиевых ХИТ на основе фтороксидов графита различной степени фторирования ($E^0 = 3,2$ В) [22, 23]

Энергообразующая реакция	Теоретическая удельная энергия, Вт·ч/кг
$C_8F_{3,8} + 3,8Li \rightarrow 8C + 3,8LiF$	1940
$C_8O_{4,6}F_{2,2} + 11,4Li \rightarrow 8C + 2,2LiF + 4,6Li_2O$	4626

при сопротивлении 50 кОм обнаруживает пологий участок в области 2,8–2,2 В на разрядной кривой максимально фторированного оксида графита $C_8F_{3,8}$, в то время как аналогичный участок на кривой для максимально окисленного продукта $C_8O_{4,6}F_{2,2}$ лежит в области значительно более низкого напряжения 1,6–1,2 В. Увеличение разрядного сопротивления в 10 раз (до 500 кОм) позволяет более детально наблюдать характер разрядной кривой и при наличии тех же закономерностей, как и для разряда при 50 кОм, выявить новые особенности. Так, для $C_8O_{4,6}F_{2,2}$ разрядная кривая выглядит существенно иначе: область с относительно пологим участком лежит между 2,7 и 2,4 В. Это может быть обусловлено достаточной при данных условиях разряда энергетикой электрохимического взаимодействия Li с CF, существенно более высокой, чем Li с CO. Аналогично, для $C_8F_{3,8}$ зафиксировано увеличение разрядного напряжения до 3–2,4 В. По результатам испытаний при нагрузке 500 кОм на электроде из $C_8O_{4,6}F_{2,2}$ реализована практическая разрядная емкость, составляющая 48 % от теоретически возможной.

Таким образом, фактором, определяющим (и лимитирующим) мощностные характеристики литиевых ХИТ с катодами на базе фтороксидов графита, является содержание кислорода. Это вызвано более высокой электронной проводимостью углеродной матрицы по сравнению с матрицей фтороксида графита. При низких разрядных токах более эффективны фторированные углеродные матрицы с предельным содержанием фтора.

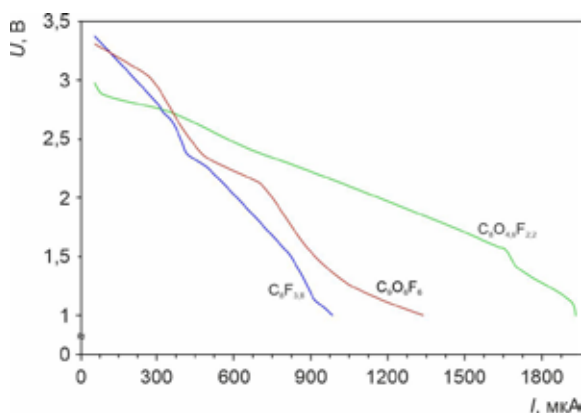


Рис. 3. Вольтамперные характеристики электродов из фтороксидов графита состава $C_8F_{3,8}$ и $C_8O_{4,6}F_{2,2}$ и фторированного лигнина $C_9O_6F_6$, зарегистрированные в литиевых ячейках [22, 23]

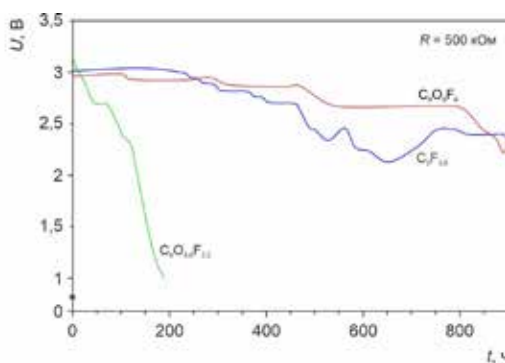
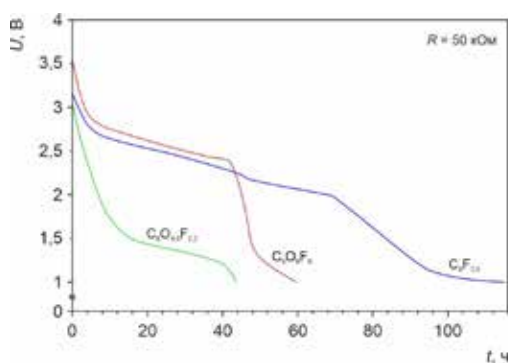


Рис. 4. Разрядные характеристики литиевых ХИТ с катодами из фтороксидов графита различной степени фторирования и фторлигнина при нагрузке 50 и 500 кОм [22, 23]

В последние годы значительное внимание уделяется разработке принципов получения функциональных материалов из возобновляемых источников, в том числе растительно-го происхождения. Одним из наиболее распространенных в природе полимеров является лигнин. Его значительные, постоянно пополняемые и практически невостребованные запасы в виде отходов целлюлозных и гидролизных заводов стимулируют интерес к разработке решений их эффективного использования. По информации Международного института лигнина (International Lignin Institute), мировые запасы данного органического ресурса увеличиваются на 40–50 млн т в год, при этом в коммерческий продукт обращается не более 2 % [46]. Одним из наиболее эффективных способов получения из лигнина полезных продуктов для различных областей применения признано его химическое модифицирование [15]. В данном направлении усилия исследователей ИХ ДВО РАН во многом были сосредоточены на разработке способов получения фторированного лигнина за счет газофазного и жидкофазного фторирования [18, 21, 28, 30]. Газофазное фторирование лигнина проводили в среде элементарного фтора (чистота не ниже 99,95 %), полученного на генераторе Generation-F80® фирмы “ВОС Edwards” (Великобритания) (рис. 5). В ходе экспериментов обнаружено, что по мере увеличения температуры фторирования вначале идет замещение на фтор алифатических атомов водорода, затем ароматических, далее кислорода и присоединение фтора по двойным углеродным связям. Степень фторирования при этом достигает 20 ат.%. Максимальная же степень фторирования лигнина, вплоть до 30 ат.%, достигается путем жидкофазного фторирования, в ходе которого роль фторирующего агента исполняет раствор трифторида брома в безводном фтористом водороде в объемном отношении $\text{BrF}_3 : \text{HF} = (10-1) : 1$. Реакцию проводят при температуре от -20 до 19 °С. Полученные в результате фторокислые углеродные материалы состава $\text{C}_x\text{O}_y\text{F}_z$ (где $x = 5-6$, $y = 6-7$), как установлено, представляют собой полимерные соединения, содержащие в своем составе алифатические и ароматические углеводородные фрагменты с кислород- и фторсодержащими ($\equiv\text{CF}$ и $>\text{CF}_2$) функциональными группами. Материалы термически стабильны вплоть до 300 °С. Продукты были испытаны в роли катодных материалов для литиевых ХИТ в ячейках типоразмера РЦ-31С (рис. 3, 4; табл. 4).

Кроме описанного, в данном направлении исследователями ИХ ДВО РАН предложены и развиты основы модификации лигнина, базирующиеся на направленном физическом воздействии (путем пиролиза в высоком вакууме при различных температурах) [6, 37]. Сделаны попытки по



Рис. 5. Внешний вид генератора Generation-F80® (а) и реактора для фторирования (б) углеродных материалов

Удельная энергия литиевых элементов с катодом из фторированного лигнина, синтезированного жидкофазным способом (напряжение разомкнутой цепи 3,2 В) [21]

Продукт	Энергоемкость, Вт·ч/кг	
	теоретическая	реализованная
$C_9O_6F_6$ (при $-20\text{ }^\circ\text{C}$)	4860	3160
$C_9O_{5,7}F_6$ (при $3\text{ }^\circ\text{C}$)	4760	3330
$C_9O_5F_7$ (при $19\text{ }^\circ\text{C}$)	4540	3090

использованию комплексной модификации, совмещающей физическую активацию лигнина и его последующую химическую обработку фтором. Установлено, что основными структурными единицами продуктов пиролиза лигнина являются нанографиты и/или несколькослойные нанографены с краями, имеющими зигзаго- и креслообразные формы. Во фторированных образцах активированного лигнина обнаружены связи «полуионного» типа между фтором и углеродом. Результаты электрохимических испытаний полученных таким способом материалов в литиевых ячейках (типоразмер CR2025) приведены на рис. 6 и 7.

Из представленных данных следует (рис. 6), что максимальное значение удельной емкости, реализованной на электродах из активированного лигнина, в результате непрерывного разряда до 0,9 В при плотности тока 100 мкА/см^2 составило $560\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$. Рабочее напряжение ХИТ – около 1,7 В. Энергоемкость – около $950\text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$. Полученные данные позволяют сделать вывод об эффективности пиролиза лигнина при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ с целью получения энергоемких катодных материалов для литиевых ХИТ в основном одноразового действия. Только некоторые образцы демонстрируют потенциал применения в перезаряжаемых источниках тока (рис. 7).

Интерес к фторуглеродным материалам привел к тому, что в 1980-х годах исследователями ИХ ДВО РАН был разработан новый способ диспергирования политефторэтилена (ПТФЭ), базирующийся на термоударном воздействии в термоградиентных условиях. Основной продукт технологии –

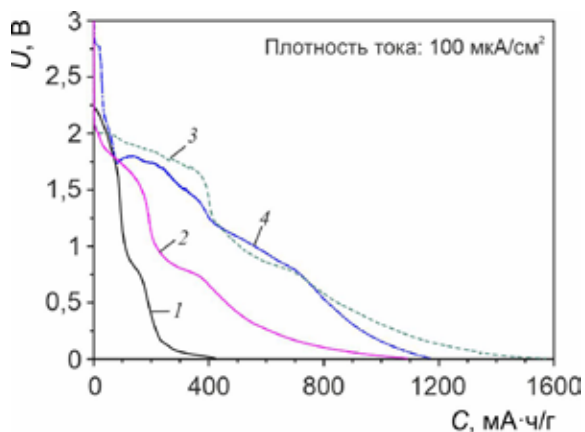


Рис. 6. Разрядные кривые литиевых элементов с катодами из лигнина (1), продуктов его активации при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (2) и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (3) с последующим фторированием (4) [6]

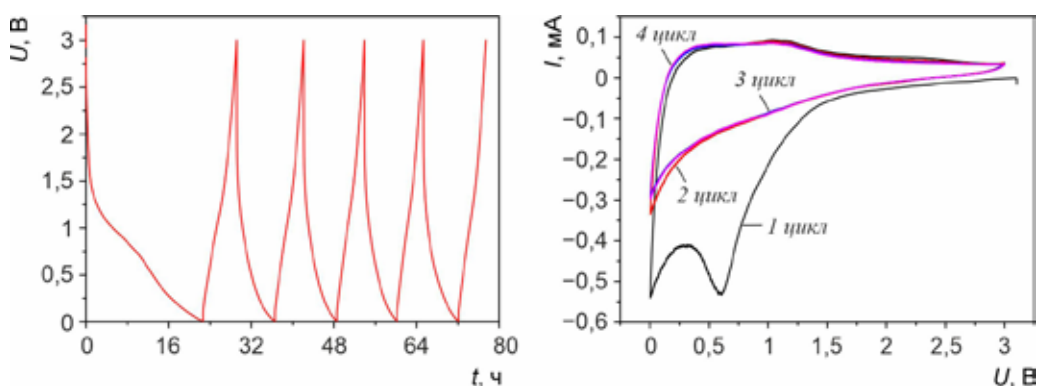


Рис. 7. Циклические характеристики электрода из фторированного активированного лигнина [6]

нанодисперсный ПТФЭ – является ключевым компонентом противоизносных, антифрикционных, восстанавливающих добавок к маслам и смазкам торговой марки ФОРУМ® для автомобильных двигателей и трансмиссий, стрелкового оружия, технологий формирования антикоррозионных, антифрикционных композиционных многофункциональных покрытий, изготовления специальных красок, машин и механизмов для различных отраслей промышленности. При этом процесс получения нанодисперсного ПТФЭ сопровождается образованием фторуглеродных соединений, приближающихся по степени фторирования к CF_2 и содержащих в своем составе наночастицы углерода в свободной форме (что обеспечивает электропроводность вплоть до 10^{-2} См/см [3, 29]). Теоретическая энергоемкость таких материалов может достигать $1100 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, что почти на 30 % превышает соответствующее значение для монофторида углерода ($860 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$) – известного катодного материала для первичных литиевых ХИТ. Тем не менее, как показали экспериментальные исследования, во всех случаях емкостные характеристики указанных фторуглеродных продуктов не превышали половины от теоретически возможных [12]. Это определяется прочностью С–F связи в $>\text{CF}_2$ - и $-\text{CF}_3$ -группах, входящих в состав рассматриваемых фторуглеродных соединений (тогда как реакционноспособность фторуглерода в ЛИТ обеспечивается за счет $\equiv\text{CF}$ -групп).

В последнее десятилетие, ввиду необходимости кардинального улучшения рабочих показателей литий-ионных аккумуляторов, сложилась насущная необходимость в поиске альтернативных электродных материалов, создании на их основе новых электрохимических систем. В этом ключе большие надежды связывались с соединениями переходных металлов, функционирующими по конверсионному механизму (уравнение 2) и обладающими зачастую высокими значениями удельной емкости ($500\text{--}1000 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$). При этом для обеспечения устойчивого обратимого взаимодействия такого рода веществ с литием требуется освоение технологий их организации на наноразмерном уровне. Подобные исследования на электродах из наноматериалов на основе оксидов, фторидов и оксифторидов металлов, проводили в последние годы и в ИХ ДВО РАН. По оригинальной методике, основанной на деструкции вещества при взаимодействии с плазмой, были синтезированы композиционные и смешанные с углеродом наноматериалы на основе TiOF_2 , Fe_2O_3 , FeOF , FeF_3 , в том числе со структурой ядро/оболочка, исследованы особенности их литирования и делиитирования. В ряде случаев реализованная на электродах из таких материалов емкость была близка к теоретической [10, 13, 32, 33, 42]:



где М – переходный металл; R – неметалл.

Триоксид молибдена имеет ромбическую слоистую структуру, которая построена из искаженных октаэдров MoO_6 , связанных между собой ребрами в направлении (001) и вершинами в направлении (100). Взаимодействие между слоями осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса, действующих между атомами кислорода. Такой каркас обеспечивает обратимую интеркаляцию (в диапазоне потенциалов от 1,5 до 3,5 В) ионов лития в MoO_3 вплоть до $1,5 \text{ Li}^+$ на формульную единицу (это соответствует $280 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$) с объемными изменениями, не превышающими 4 %. В ИХ ДВО РАН твердофазным синтезом получен оксифторид молибдена $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ – ромбической структуры с параметрами ячейки, близкими к слоистому MoO_3 [11, 43]. Установлено, что замещение $\text{F}^- / \text{O}^{2-}$ осуществляется по концевым позициям лиганда в полиэдре. Фторирование способствует увеличению электропроводности до 10^{-6} См/см (для оксида молибдена она равна 10^{-9} См/см). Деинтеркаляционная емкость, зарегистрированная на электроде из $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$, составила около $240 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$.

Вещества, в состав которых входят элементы (олово, цинк, германий, кремний, свинец и др.), способные поглощать значительные количества лития с образованием интерметаллических фаз, вследствие повышенного энергозапаса имеют преимущества для применения в составе отрицательного электрода ЛИА. Общим недостатком подобного рода

материалов является значительное изменение их удельного объема при литировании / делитировании (250–300 %), приводящее к возникновению внутренних напряжений и разрушению электрода. Снизить объемные деформации можно путем уменьшения размера частиц материала (наномасштабирование), усреднения их по гранулометрическому составу. Другим способом является создание смешанных композиций с использованием веществ, способных демпфировать изменения объема. В рамках проводимых учеными ИХ ДВО РАН исследований был получен ряд олово- и свинецсодержащих продуктов, включая оксиды, фториды, сульфаты и окисульфаты, в том числе в виде композитов с гидроксидом алюминия в роли демпфера [1, 2, 4, 31, 40]. Измерены их практические показатели в роли электродов ЛИА, идентифицированы факторы, определяющие деградацию емкости при циклировании, выработаны конкретные шаги дальнейшего совершенствования.

Как и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, диоксид титана может быть использован в роли альтернативного графиту анодного материала для создания максимально безопасных ЛИА, готовых к эксплуатации в специфических климатических условиях и/или в режиме ускоренного заряда. При этом теоретически возможная удельная емкость TiO_2 почти в 2 раза (335 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$) превышает таковую для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (175 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$), следовательно, ЛИА на основе диоксида титана потенциально могут обладать заметно большей удельной энергией. Как и пентатитанат лития, диоксид титана обладает низкой электропроводностью, ограничивающей его применение в ЛИА. Высокая востребованность TiO_2 в различных областях промышленности породила вал исследований с целью его модификации, в том числе улучшения электронных свойств. Среди наиболее известных способов в этом направлении следует выделить наномасштабирование и введение в кристаллическую структуру примесей металлов и неметаллов (допирование). Именно поэтому представлялось интересным исследовать совместное влияние размерного фактора (включая гранулометрическую однородность) и присутствия допирующих добавок на электрохимическое поведение диоксида титана в качестве анодного материала для металл-ионных аккумуляторов.

В 2013–2018 гг. интерес ученых ИХ ДВО РАН был сосредоточен главным образом на анатазной модификации диоксида титана. Так, было изучено влияние на электрохимические характеристики анатаза примесей гафния, циркония, марганца, совместно циркония, фтора и азота [9, 14, 27, 38, 39, 45]. Установлено, что введение Zr/Hf (изовалентное допирование) в решетку TiO_2 приводит к улучшению устойчивости его структуры при литировании / делитировании и облегчает диффузию ионов Li^+ . Тогда как легирование фтором и азотом обеспечивает рост электропроводности (на 5–6 порядков, вплоть до 10^{-5} Cm/cm) и стабилизирует фазу анатаза, предотвращая его переход в рутил. При тестировании в ячейках литий-ионных аккумуляторов обнаружено, что обратимая емкость наноструктурированных микротрубок на основе $\text{Ti}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}\text{O}_2$ и $\text{Ti}_{0,95}\text{Hf}_{0,05}\text{O}_2$, реализованная в условиях невысоких токовых нагрузок (до 50 $\text{mA}/\text{г}$), в разы превышает таковую для недопированного TiO_2 . Наночастицы Zr-, F- и N-содержащего анатаза с общей формулой $\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_k\text{F}_n\text{N}_m$ продемонстрировали устойчивое циклирование даже при высокой плотности тока, равной 3000 $\text{mA}/\text{г}$. При модифицировании анатаза марганцем вблизи оптимального уровня обнаружен положительный эффект как на структуру (расширение решетки), так и на электронные свойства. Так, даже после продолжительного циклирования (рис. 8) при 300 $\text{mA}/\text{г}$ на электроде из наночастиц $\text{Ti}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ зафиксирована емкость вблизи 120 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$, что выше, чем для недопированного продукта (приблизительно 90 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$).

В последние годы усилия ученых ИХ ДВО РАН сосредоточены на поиске путей совершенствования бронзового полиморфа TiO_2 ($\text{TiO}_2(\text{B})$). В отличие от анатаза, бронзовая фаза диоксида титана обладает слоистой структурой с наличием параллельно оси *b* открытых каналов, ширина которых дает возможность «гостевым» ионам свободно двигаться: в случае лития скорость перемещения не лимитируется твердотельной диффузией (механизм псевдоемкостного накопления заряда) [49]. В ходе проводимых исследований были получены образцы допированного цирконием, никелем, цинком и ванадием $\text{TiO}_2(\text{B})$ в виде нанолент и нанотрубок [7, 8, 41, 44]. Во всех случаях было установлено улучшение элект-

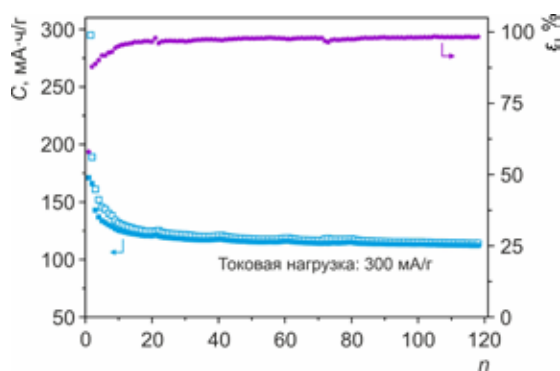


Рис. 8. Зависимость удельной емкости от номера цикла для электрода из наночастиц $\text{Ti}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ в фазе анатаза (зарядная емкость отмечена пустыми символами, разрядная – заполненными) [39]

диоксида титана со структурой бронз показали деинтеркационную емкость около 245 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при плотности тока 150 $\text{mA}/\text{г}$, тогда как на наноленточном $\text{TiO}_2(\text{B})$ было получено 165 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при 50 $\text{mA}/\text{г}$. Что касается мощностных характеристик, то ванадийсодержащий $\text{TiO}_2(\text{B})$ в виде многослойных нанотрубок продемонстрировал емкость около 130 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при 3000 $\text{mA}/\text{г}$ после 100 циклов (рис. 9, б).

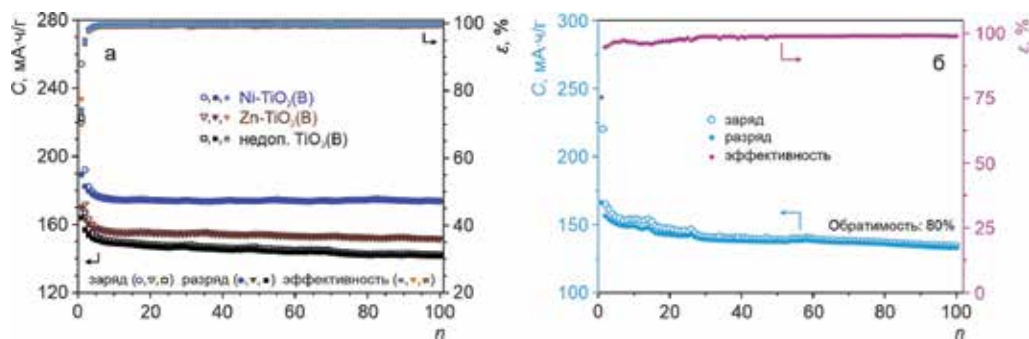


Рис. 9. Результаты циклирования нанолент недопированного и модифицированного никелем и цинком $\text{TiO}_2(\text{B})$ при 50 $\text{mA}/\text{г}$ (а) и нанотрубок ванадийсодержащего $\text{TiO}_2(\text{B})$ при 3000 $\text{mA}/\text{г}$ (б) [41, 44]

Активизированы работы, нацеленные на создание конкурентоспособных образцов НИА. Однако одной из проблем, сдерживающей создание натриевых аккумуляторов, является отсутствие консенсуса по поводу того, какой материал использовать в качестве отрицательного электрода. Так, в отличие от лития (а также K, Rb, Cs), натрий не образует интеркалированные соединения NaC_x системы «щелочной металл – графит» низшего порядка, а переходит в растворимые формы интеркалатов с высокими порядковыми числами. Дополнительные проблемы для поиска подходящих материалов для отрицательного электрода НИА создает тот факт, что радиус иона натрия (1,02 Å) существенно превышает значение данного параметра для иона лития (0,76 Å). Это может вызывать серьезные искажения и деформации в решетке материалов при внедрении / извлечении ионов Na^+ , значительно сокращая срок их службы (деградация емкости при циклировании). Ясно, что в данном случае перспективу имеют трехмерные кристаллические матрицы со слоистым мотивом сборки и наличием открытых для размещения ионов Na^+ каналов и пустот, к которым относится и TiO_2 в фазе бронзы. Исходя из этого были проведены исследования возможности накопления натрия в наноструктурированных объектах на основе допированного $\text{TiO}_2(\text{B})$, получаемых в ИХ ДВО РАН, равно как и обратимости такого процесса. Так,

электрохимического поведения для модифицированного $\text{TiO}_2(\text{B})$ в сравнении с недопированным. При этом наибольший эффект, в том числе в отношении стабильности литирования / делиитирования, из исследуемого ряда примесей достигнут для никеля. Так, за счет встраивания Ni в решетку $\text{TiO}_2(\text{B})$ (с ленточной наноструктурой) емкость электрода, реализованная в ходе многократного циклирования (рис. 9, а), возросла на приблизительно 25 %. Одновременно с этим установлено, что электрохимические свойства $\text{TiO}_2(\text{B})$ сильно зависят от формы кристаллитов, формирующих наноматериал. Например, многослойные нанотрубки

согласно полученным экспериментальным данным (рис. 10), наноленты никельсодержащего $\text{TiO}_2(\text{B})$ показали устойчивое циклирование с удельной емкостью около $100 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ после 50 циклов заряда / разряда при плотности тока 35 mA/г , что, пожалуй, является наилучшим результатом. Что касается многослойных нанотрубок $\text{TiO}_2(\text{B})$, то, как обнаружено, их характерной чертой является способность поглощать относительно большое количество натрия. Однако стабильность циклирования в НИА таких структур, в том числе модифицированных ванадием, остается пока неудовлетворительной.

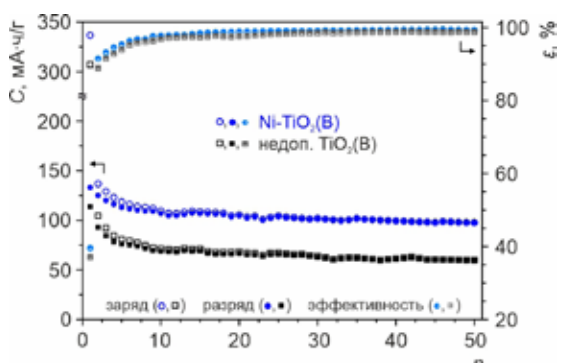


Рис. 10. Циклирование при 35 mA/г электродов из нанолент допированного никелем $\text{TiO}_2(\text{B})$ в сравнении с немодифицированным [41]

Таким образом, можно говорить о достигнутом прогрессе в ряде ключевых направлений, связанных с разработкой новых, усовершенствованных электродных материалов для литиевых и натриевых электрохимических источников тока. Так, получен ряд высокоэнергоемких фторидов и фтороксидов углерода, обладающих высоким потенциалом применения в роли катодных материалов для первичных литиевых ХИТ. Синтезированы и изучены различные наноматериалы, в том числе композиционные и смешанные с углеродом, на основе соединений Sn , Pb , Ti , Mo , Fe , включая оксиды, фториды, оксифториды, сульфаты и оксисульфаты. Получены обширные экспериментальные данные о механизме их литирования / делиитирования, факторах, вызывающих деградацию емкости при многократном циклировании, предложены способы дальнейшего улучшения материалов. Показана перспективность диоксида титана со структурой бронз для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов, способных обеспечить стабильную и безопасную работу электрохимических накопителей, в том числе крупногабаритных, эксплуатируемых в нестандартных климатических условиях и/или в режиме форсированного заряда. Установлено, что при допировании ионный радиус замещающих примесей имеет важное значение, способствует улучшению стабильности при циклировании TiO_2 и облегчает диффузию в его структуре «гостевых ионов», таких как Li^+ и Na^+ . Среди изученных металлических примесей (Zr , Hf , Ni , Zn , Mn , V) наибольший эффект достигнут для никеля. Показано, что мощностные характеристики аккумуляторов на основе диоксида титана могут быть улучшены за счет совмещения подходов, основанных на наномасштабировании (важным фактором является и гранулометрическая однородность наночастиц) и гетеровалентном допировании металлами и неметаллами. Синтез и изучение $\text{TiO}_2(\text{B})$ в виде различных наноструктур подтверждает влияние данного фактора на особенности процессов литирования и делиитирования.

Подводя итог, следует отметить, что в ходе проведенных исследований достигнуты определенные успехи, позволяющие приблизиться к решению стоящих сегодня перед электрохимической энергетикой проблем. В то же время многие из рассматриваемых вопросов требуют дополнительных исследований и уточнений. Так, необходимо досконально изучить механизм накопления лития в нанотрубках $\text{TiO}_2(\text{B})$ (это справедливо и для других соединений в виде нанотрубок), показавших многообещающие характеристики в роли материала для электродов литий-ионных аккумуляторов. Нерешенной остается проблема снижения емкости в процессе циклирования для соединений, функционирующих по конверсионному механизму и за счет сплавления с литием. Далее, известно, что преимущества наноматериалов в роли электродов аккумуляторов зачастую сводятся на нет интенсификацией деградационных процессов на границе раздела электрод/электролит в

ходе начального цикла. Следовательно, необходим поиск решений, способных свести к минимуму разложение электролита в процессе циклирования и позволяющих тем самым воспользоваться преимуществами подобного рода веществ. Одним из решений может быть нанесение покрытий из неактивных материалов, таких как, например, NaBr, ZnO, Al₂O₃ и т.п. Следует продолжить исследования в области допирования как способа, продемонстрировавшего большой потенциал для усовершенствования материала электродов. В области натрий-ионных аккумуляторов необходимо усилить поиск веществ для электродов прежде всего среди действующих по интеркаляционному принципу. Перспективны в этом плане различные титансодержащие соединения с редокс-переходом Ti³⁺/Ti⁴⁺.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гнеденков С.В., Опра Д.П., Курявый В.Г., Синебрюхов С.Л., Соколов А.А., Неумоин А.И., Сергиенко В.И. Анодные материалы на основе сульфата и оксисульфата свинца для литий-ионных аккумуляторов // Вестн. ДВО РАН. 2020. № 3. С. 73–78.
2. Гнеденков С.В., Опра Д.П., Курявый В.Г., Синебрюхов С.Л., Соколов А.А., Сергиенко В.И. Наноструктурированный гибридный материал на основе оксидов олова и свинца: синтез и электрохимические свойства // Вестн. ДВО РАН. 2019. № 2. С. 5–11.
3. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Опра Д.П., Сергиенко В.И. Перспективные катодные материалы на основе новых фторуглеродных соединений // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 5–11.
4. Гнеденков С.В., Опра Д.П., Подгорбунский А.Б., Соколов А.А., Синебрюхов С.Л. Синтез и электрохимические свойства бинарной системы Al(OH)₃-PbSnF₄ как анодного материала Li-ионного аккумулятора // Фундам. пробл. соврем. материаловедения. 2016. Т. 13, № 3. С. 369–375.
5. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. Применение лития, его сплавов и соединений в химических источниках тока (к 25-летию начала производства литий-ионных аккумуляторов) // Науч.-техн. ведомости Санкт-Петербург. гос. политехн. ун-та. 2016. Т. 238. С. 65–79.
6. Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Устинов А.Ю., Курявый В.Г., Майоров В.Ю., Соколов А.А., Зиятдинов А.М., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Перспективные электродные материалы на основе производных лигнина для устройств преобразования и накопления энергии // Вестн. ДВО РАН. 2019. № 6. С. 70–77.
7. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Устинов А.Ю., Подгорбунский А.Б., Соколов А.А. Влияние изовалентного допирования ионами Zr⁴⁺ на электрохимическое поведение TiO₂(B) // Журн. неорг. хим. 2019. Т. 64. С. 553–562.
8. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Соколов А.А., Подгорбунский А.Б., Курявый В.Г., Майоров В.Ю., Машгалар Д.В., Устинов А.Ю. Допированный ванадием диоксид титана со структурой бронз как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов с улучшенными циклическими и мощностными характеристиками // Электрохим. энергетика. 2020. Т. 20. С. 3–19.
9. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Подгорбунский А.Б., Соколов А.А., Устинов А.Ю., Курявый В.Г., Майоров В.Ю., Железнов В.В. Легированный марганцем диоксид титана с улучшенными электрохимическими характеристиками для литий-ионных аккумуляторов // Электрохим. энергетика. 2019. Т. 19. С. 123–140.
10. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Соколов А.А., Курявый В.Г., Устинов А.Ю., Кайдалова В.И., Сергиенко Т.А. Наноструктурированный композит FeOF-FeF₃: синтез и физико-химические свойства // Вестн. ДВО РАН. 2015. № 5. С. 131–136.
11. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Лаптаж Н.М., Соколов А.А., Синебрюхов С.Л. Оксифторид молибдена – материал положительного электрода Li-ионного аккумулятора // Изв. высш. учебн. завед. Сер. хим. и хим. технол. 2016. Т. 59. С. 63–70.
12. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Устинов А.Ю., Сергиенко В.И. Первичный литиевый источник тока на основе органического фторуглеродного полимерного материала // Вестн. ДВО РАН. 2013. № 5. С. 23–32.
13. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Курявый В.Г., Зверев Г.А., Соколов А.А., Минаев А.Н., Сергиенко В.И. Синтез и электрохимическое поведение композитного материала α-Fe₂O₃/углерод со структурой ядро/оболочка // Вестн. ДВО РАН. 2018. № 5. С. 86–90.
14. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Железнов В.В., Войт Е.И., Сушков Ю.В., Соколов А.А., Сергиенко В.И. Электрохимические свойства допированного цирконием наноструктурированного диоксида титана // Вестн. ДВО РАН. 2015. № 5. С. 124–130.
15. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. Методы утилизации технических лигнинов // Журн. Сиб. федерал. ун-та. Химия. 2010. Т. 4. С. 340–354.
16. Скундин А.М., Воронков Г.Я. Химические источники тока: 210 лет. М.: Поколение, 2010. 352 с.
17. Способ получения гексафторида платины: а. с. 1419069 РФ, МКИ4 С01С 55/00 / Цветников А.К., Уминский А.А. Оpubл. 22.04.1988. 3 с.: ил.

18. Способ получения катодного материала для химических источников тока: пат. 2482571 РФ, Н01М4/02, Н01М4/96 / Цветников А.К., Опра Д.П., Матвеевко Л.А., Синябрюхов С.Л., Гнеденков В.И., Сергиенко С.В. Опубл. 20.05.2013, Бюл. № 14. 8 с.
19. Способ получения оксифторида графита: а. с. 1683284 РФ, МКИ5 С01В 31/00 / Цветников А.К., Уминский А.А., Манухин А.Ф. Опубл. 28.12.1989. 3 с.: ил.
20. Способ получения пентафторида молибдена: а. с. 760642 РФ, МКИ2 С01У 39/00 / Гончарук В.К., Цветников А.К., Полищук С.А. Опубл. 27.09.1999. 4 с.: ил.
21. Способ получения фторированного углеродного материала: пат. 2036135 РФ, МКИ6 С01В 31/00 / Цветников А.К., Назаренко Т.Ю. Опубл. 27.05.1995. 3 с.: ил.
22. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Матвеевко Л.А., Мищенко Н.М. Влияние стадии интеркалирования на состав и свойства оксидов графита // Журн. неорг. хим. 1997. Т. 42. С. 705–710.
23. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Матвеевко Л.А., Николенко Ю.М. Синтез и исследование фтороксидов графита // Журн. неорг. хим. 1992. Т. 37. С. 483–490.
24. Цветников А.К. Термоградиентный метод синтеза нано- и микродисперсных фторуглеродных материалов. Свойства и применение // Вестник ДВО РАН. 2009. № 2. С. 18–22.
25. Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2015. Т. 84. С. 826–852.
26. Average lithium carbonate price from 2010 to 2020. – <https://www.statista.com/statistics/606350/battery-grade-lithium-carbonate-price> (accessed 20.08.2021).
27. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zhelezov V.V., Opra D.P., Voit E.I., Modin E.B., Sokolov A.A., Ustinov A.Yu., Sergienko V.I. Effect of Hf-doping on electrochemical performance of anatase TiO₂ as an anode material for lithium storage // R. Soc. Open Sci. 2018. Vol. 5. Article ID 171811.
28. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Zemnukhova L.A., Sinebryukhov S.L., Kedrinskii I.A., Patrusheva O.V., Sergienko V.I. Electrochemical performance of Klason lignin as a low-cost cathode-active material for primary lithium battery // J. Energy Chem. 2015. Vol. 24, N 3. P. 346–352.
29. Gnedenkov S.V., Tsvetnikov A.K., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Sergienko V.I. Fluorocarbon materials produced by the thermo destruction of polytetrafluoroethylene and possibility of their application in Li/(CF_x)_n batteries // Phys. Procedia. 2012. Vol. 23. P. 86–89.
30. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. Hydrolysis lignin: electrochemical properties of the organic cathode material for primary lithium battery // J. Ind. Eng. Chem. 2014. Vol. 20. P. 903–910.
31. Gnedenkov S.V., Kuryavii V.G., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Sokolov A.A., Neumoin A.I., Sergienko V.I. Nanocomposite of tin and lead oxides prepared in plasma of pulsed high-voltage discharge process: synthesis and electrochemical characteristics // Solid State Phenomena. 2020. Vol. 312. P. 335–340.
32. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Kuryavii V.G., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. Structural and electrochemical investigation of nanostructured C:TiO₂-TiOF₂ composite synthesized in plasma by an original method of pulsed high-voltage discharge // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 621. P. 364–370.
33. Kuryavii V.G., Ustinov A.Y., Opra D.P., Zverev G.A., Kaidalova T.A. Composite containing nanosized titanium oxide and oxyfluoride and carbon synthesized in plasma of pulse high-voltage discharge // Mater. Lett. 2014. Vol. 137. P. 398–400.
34. Manthiram A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry // Nat. Commun. 2020. Vol. 11. Article ID 1550.
35. Maxwell P., Mora M. Lithium and Chile: looking back and looking forward // Miner. Econ. 2020. Vol. 33. P. 57–71.
36. Nakajima T., Kawaguchi M., Watanabe N. Electrochemical behavior of graphite intercalation compounds of fluorine and metal fluorides // Electrochim. Acta. 1982. Vol. 27. P. 1535–1538.
37. Nikolenko Y.M., Opra D.P., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Kuryavii V.G., Sokolov A.A., Silantev V.E., Zverev G.A., Mayorov V.Y., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. High-capacity derivatives produced from hydrolytic lignin as electrode materials for energy storage and conversion // Defect Diffus. Forum. 2018. Vol. 386. P. 359–364.
38. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., Sokolov A.A., Modin E.B., Podgorbunsky A.B., Sushkov Y.V., Zhelezov V.V. Characterization and electrochemical properties of nanostructured Zr-doped anatase TiO₂ tubes synthesized by sol-gel template route // J. Mater. Sci. Technol. 2017. Vol. 33. P. 527–534.
39. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Podgorbunsky A.B., Sokolov A.A., Ustinov A.Y., Kuryavii V.G., Mayorov V.Y., Zhelezov V.V. Doping of titania with manganese for improving cycling and rate performances in lithium-ion batteries // Chem. Phys. 2020. Vol. 538. Article ID 110864.
40. Opra D.P., Podgorbunsky A.B., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Sokolov A.A., Telin I.A. Effect of Al(OH)₃ in enhancing PbSnF₄ anode performances for rechargeable lithium-ion battery // Solid State Phenomena. 2015. Vol. 245. P. 153–158.
41. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Gerasimenko A.V., Ziatdinov A.M., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Ustinov A.Y., Kuryavii V.G., Mayorov V.Y., Tkachenko I.A., Sergienko V.I. Enhancing lithium and sodium storage properties of TiO₂(B) nanobelts by doping with nickel and zinc // Nanomaterials. 2021. Vol. 11. Article ID 1703.

42. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Kuryavyi V.G., Zverev G.A., Sokolov A.A., Minaev A.N., Sergienko V.I. Facile synthesis of α -Fe₂O₃/carbon core-shell composite for lithium storage and conversion // *Defect Diffus. Forum.* 2018. Vol. 386. P. 301–304.
43. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Laptash N.M., Sinebryukhov S.L. Fluorine substituted molybdenum oxide as cathode material for Li-ion battery // *Mater. Lett.* 2015. Vol. 160. P. 175–178.
44. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Kuryavyi V.G., Mayorov V.Y., Mashtalyar D.V., Ustinov A.Y. Vanadium-doped bronze titanium dioxide as anode material for lithium-ion batteries with enhanced cycleability and rate performance // *Electrochem. Energ.* 2020. Vol. 20. P. 3–19.
45. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., Sokolov A.A., Ustinov A.Y., Zheleznov V.V. Zr⁴⁺/F⁻-co-doped TiO₂(anatase) as high performance anode material for lithium-ion battery // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2018. Vol. 28. P. 542–547.
46. Rosas J.M., Berenguer R., Valero-Romero M.J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Preparation of different carbon materials by thermochemical conversion of lignin // *Front. Mater.* 2014. Vol. 1. Article ID 29.
47. Yan H., Zhang D., Qilu, Duo X., Sheng X. A review of spinel lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂) as electrode material for advanced energy storage devices // *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 5870–5895.
48. Yazami R., Touzain P. Lithium – graphite oxide cells. Part III: effect of origin and oxidation of graphite on batteries performances // *Synth. Met.* 1985. Vol. 12. P. 499–503.
49. Zukalová M., Kalbáč M., Kavan L., Exnar I., Graetzel M., Kalbáč M., Kavan L., Exnar I., Graetzel M. Pseudocapacitive lithium storage in TiO₂(B) // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 1248–1255.

А.К. ЦВЕТНИКОВ

Энерго- и ресурсосберегающие материалы на основе ультрадисперсного низкомолекулярного политетрафторэтилена

В Институте химии в 1982 г. было открыто явление переноса тяжелых молекул политетрафторэтилена (ПТФЭ) в газовую фазу при термодеструкции ПТФЭ с образованием нанопленок или пакетов нанопленок в виде многослойных микротрубок и микросфер в условиях градиента температур. Создана технология получения ультрадисперсного ПТФЭ (УПТФЭ) из отходов фторопласта-4, на основе УПТФЭ налажено производство товарной продукции торговой марки ФОРУМ®.

Исследованы физико-химические, структурные и морфологические свойства УПТФЭ, определены молекулярные веса его различных температурных фракций и их влияние на антифрикционные и противоизносные свойства масел и смазок, на гидрофобные, антикоррозионные, противообрастающие и антиобледенительные свойства некоторых лакокрасочных материалов. Изучены также металл-полимерные покрытия, нанесенные методом холодного газодинамического напыления, полимероксидные покрытия, нанесенные методом плазменно-электролитического окисления, а также ПТФЭ-покрытия, нанесенные методом натирания порошком УПТФЭ любых твердых поверхностей.

Ключевые слова: ультрадисперсный политетрафторэтилен, фторопласт-4, покрытия, добавки в масла и смазки, добавки в лакокрасочные материалы.

Energy- and resource-saving materials based on ultrafine low molecular weight polytetrafluoroethylene.

A.K. TSVETNIKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

In 1982, the phenomenon of the transfer of heavy polytetrafluoroethylene (PTFE) molecules into the gas phase during the thermal destruction of PTFE with the formation of nanofilms or nanofilm packages in the form of multilayer microtubules and microspheres under temperature gradient was first discovered at the Institute of Chemistry. The technology for producing ultrafine PTFE (UPTFE) from fluoroplast-4 waste was created and the production of commercial products under FORUM® trademark on the basis of UPTFE was established.

The physicochemical, structural and morphological properties of UPTFE have been investigated; the molecular weights of PTFE of various temperature fractions of PTFE and their influence on the antifriction and anti-wear properties of oils and lubricants have been determined, as well as their influence on the hydrophobic, anticorrosive, anti-fouling and anti-icing properties of some paint and varnish materials. Metal polymer coatings applied by cold gas-dynamic spraying, polymer oxide coatings applied by plasma-electrolytic oxidation have also been investigated, along with PTFE coatings applied by rubbing with PTFE powder on any hard surfaces.

Key words: ultrafine polytetrafluoroethylene, fluoroplast-4, coatings, additives to oils and lubricants, additives to varnish materials.

Введение

В Институте химии ДВО РАН в рамках работ по созданию высокодисперсных фторуглеродных материалов [14] проводилось изучение процесса термодеструкции фторопласта-4 в различных газодинамических режимах, что привело к обнаружению в

ЦВЕТНИКОВ Александр Константинович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: tsvetnikov@ich.dvo.ru

1982 г. ранее неизвестного явления – переноса тяжелых молекул ПТФЭ в газовую фазу с последующей конденсацией в виде нанопленок (рис. 1, *а*), наноструктурированных микро-трубок диаметром около 10 мкм и длиной до 300 мкм (рис. 1, *б*) и микросфер диаметром около 1 мкм (рис. 1, *в*). Существующее в то время представление о термодеструкции политетрафторэтилена (ПТФЭ) предполагало его разложение под влиянием температуры до мономеров, в основном тетрафторэтилена и гексафторпропилена [5]. В дальнейшем обнаруженный эффект был использован для решения практической задачи – переработки отходов фторопласта-4 термогазодинамическим (ТГД) методом и создания технологии получения порошка ультрадисперсного ПТФЭ (УПТФЭ). В 1987 г. способ получения УПТФЭ был рекомендован межведомственной комиссией к внедрению на заводах Министерства среднего машиностроения СССР, он позволял не только производить простые порошки УПТФЭ, но и модифицировать их с целью придания им определенных физико-химических свойств. Например, результат термодеструкции ПТФЭ в восстановительной атмосфере – низкомолекулярный порошок УПТФЭ с заметным содержанием водорода, что повышает его лиофильные свойства и эффективность в качестве катодного материала для литиевых химических источников тока [11]. При термодеструкции ПТФЭ в атмосфере тетрафторэтилена или инертной образуется УПТФЭ, обладающий химическими и трибологическими свойствами блочного ПТФЭ и нашедший широкое применение в качестве «сухой» смазки и компонента масляных, полимерных и металл-полимерных композитов [10].

В ИХ были созданы опытная технология и производственное оборудование для переработки отходов фторопласта-4 в УПТФЭ [17]. Сравнительно низкий выход порошка УПТФЭ (около 30 %) требовал совершенствования технологии, что привело к появлению новой установки с «кипящим» слоем, резко повысившей выход целевого продукта до 70 % [18]. Исследования обеспечили организацию на базе Института химии ДВО РАН опытного производства антифрикционной противоизносной добавки к маслам и смазкам на основе УПТФЭ, получившей зарегистрированное в РФ товарное название ФОРУМ® (№ 140123). С целью повышения адгезии порошка УПТФЭ к металлическим трущимся поверхностям термодеструкцию ПТФЭ проводили в атмосфере, содержащей, помимо продуктов термодеструкции, до 1 % кислорода или до 5 % насыщенного влагой воздуха, в результате чего появлялось незначительное количество карбонильных групп в молекуле ПТФЭ и адгезия частиц порошка к металлу повышалась [12].

Области практического применения УПТФЭ ФОРУМ обширны: протекторные покрытия на металлических изделиях, работающих в агрессивных и стерильных средах, антипригарные и антифрикционные покрытия, нейтральные наполнители для парфюмерных и медицинских препаратов, сухие смазки [13] и компоненты противопожарных средств, добавки к маслам для снижения трения, виброактивности и износа механизмов, антифрикционные компоненты в полимерных, лакокрасочных материалах и плазменно-электролитических покрытиях на металлах, лыжные смазки и т.п. [1].

Целью проведенных фундаментальных и прикладных исследований являлось создание новых

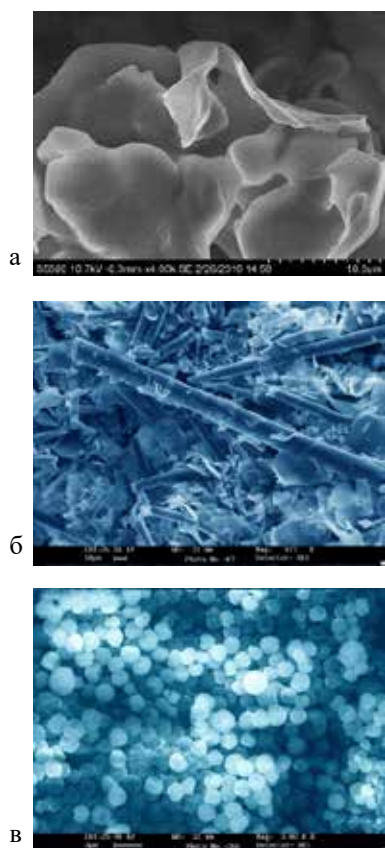


Рис. 1. Электронная микроскопия различных форм УПТФЭ: *а* – нанопленки, *б* – микротрубки, *в* – микросферы

материалов на основе УПТФЭ и поиск возможных путей, средств и оптимальных вариантов их реализации в самых различных областях человеческой деятельности.

Структурное строение УПТФЭ

Возникновение не имеющей аналогов в мире технологии получения УПТФЭ ФОРУМ® и, как следствие, возможность производства его в товарных количествах обусловили научный интерес к новому классу фторполимеров – ультрадисперсному политетрафторэтилену. Физико-химические, структурные, реологические и прикладные свойства нового материала исследовали различными методами в различных научных и производственных организациях. Решение задачи идентификации и структурного анализа осуществляли методом порошковой дифракции. Анализ и интерпретацию структурного строения УПТФЭ проводили, сопоставляя с данными для стандартного ПТФЭ [21]. Рентгеновские дифракционные данные получены на дифрактометре ДРОН-4-07 Института химии и химической технологии СО РАН при 20–22 °С при использовании $\text{CuK}\alpha$ -излучения, преобразованного плоским графитовым монохроматором. Интервал сканирования составил 3–110° по 2 Θ , шаг – 0,02°, время накопления в точке – 10 с. Образцы для съемки готовили прямой запрессовкой избыточного количества порошка в стандартную кювету.

Для первичного описания структуры и расчета рентгенограммы УПТФЭ был использован метод моделирования непрерывной функцией плотности. Уточнение параметров функции распределения плотности путем подгонки рассчитанной рентгенограммы к экспериментальной обеспечило достаточно хорошее их соответствие и позволило получить некоторые параметры структуры, использованные на дальнейших этапах моделирования. В частности, были найдены значения эффективных радиусов колец плотности, соответствующих расстояниям углеродных и фторидных атомов от оси спиралевидной молекулы ПТФЭ: $r_C = 0,441 \text{ \AA}$, $r_F = 1,632 \text{ \AA}$. Данное уточнение также позволило определить начальные фазы рефлексов. На рис. 2 приведена карта электронной плотности, рассчитанная при использовании экспериментальных интенсивностей и определенных фаз. На карте хорошо видны кольца плотности, соответствующие радиально-разупорядоченным позициям атомов фтора, и более темные центральные области, отвечающие расположению углеродных атомов.

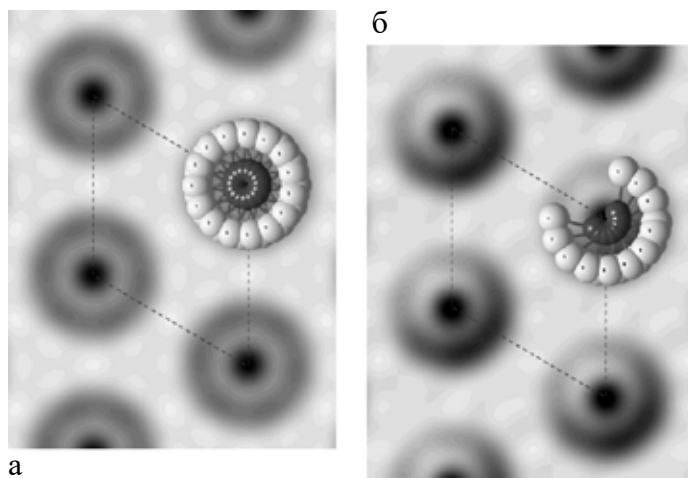


Рис. 2. Базальное сечение (001) карты распределения электронной плотности: *a* – образец ПТФЭ ФОРУМ®, *б* – фторопласт-4. Показано разупорядочение позиций атомов С и F. Ребра элементарной ячейки обозначены пунктирными линиями

Модель УПТФЭ представляет полную круговую разориентацию спиралевидных молекул относительно друг друга. Для соотнесения данной модели с наблюдаемой рентгенограммой каждый атом кристаллической структуры ПТФЭ был размножен в 15 псевдопозиций, каждая из которых соответствует развороту предыдущей вокруг оси спирали на 24° . Как видно из рис. 2, а, рассчитанная исходя из такой модели рентгенограмма УПТФЭ исчерпывающе воспроизводит эксперимент. При моделировании рентгенограммы фторопласта-4 наилучшее соответствие между расчетом и экспериментом (рис. 2, б) было достигнуто введением в модель структуры восьми вышеописанных псевдопозиций, что соответствует взаимной разориентации молекул вокруг их осей с угловым разбросом 168° .

Таким образом, рассмотрение рентгенографических дифракционных данных и моделирование структуры позволяют уверенно сформулировать элементы различий двух форм политетрафторэтилена. УПТФЭ представляет собой форму ПТФЭ с полной угловой разупорядоченностью спирали, в то время как у исследованного образца фторопласта-4 разупорядочение составляет 168° . Угловое разупорядочение для УПТФЭ сопровождается сдвиговым разупорядочением соседних молекул вдоль оси спирали. Сформулированные изменения проявляются в исчезновении всех рефлексов общего вида и увеличении параметра решетки с 5,653 до 5,681 Å.

Продукты пиролиза фторопласта-4 и УПТФЭ

Для идентификации полимеров, в том числе ПТФЭ, широко используют пиролитическую хромато-масс-спектрометрию (Py-GC/MS) – метод, позволяющий в рамках одного анализа и в режиме реального времени изучать термическое разложение полимера, разделяя продукты пиролиза на отдельные компоненты и определяя структуры каждого. Применение метода Py-GC/MS для идентификации полимеров базируется на том, что в одинаковых (стандартизированных) условиях пиролиза структура и количество образующихся фрагментов макромолекулы отражают ее строение. Методом Py-GC/MS исследовали ФОРУМ® и его фракции [22], а также производственные отходы фторопласта-4. В работе использовали пиролизер Double-Shot Pyrolyzer PY-2020iD, соединенный с газовым хромато-масс-спектрометром Shimadzu GCMS QP-2010 [7]. На хроматограмме продуктов пиролиза отходов фторопласта-4 (ТУ-6-05-041-061-88) присутствует только один пик, идентифицированный библиотекой масс-спектров NIST08 как тетрафторэтилен (C_2F_4).

На хроматограмме продуктов пиролиза ФОРУМ®, кроме пика C_2F_4 , обнаружены пики других фторуглеродов, что свидетельствует о неполном пиролизе и сложном составе продуктов. Доля C_2F_4 составляет только около 7,2 %. При повышении температуры пиролиза до $650^\circ C$ на хроматограмме появляется дополнительный пик гексафторпропилена C_3F_6 . При повышении температуры до 700 и $750^\circ C$ интенсивность пика C_2F_4 увеличивается, пик C_3F_6 исчезает, однако остаются пики других фторуглеродов. Вероятной причиной такого поведения ФОРУМ® при пиролизе является то, что его молекулы успевают испариться в камере пиролизера до того, как подвергнутся термическому разложению. Быстрое испарение молекул ФОРУМ® связано с их небольшой массой: число атомов углерода от 5 до 70 [6]. Аналогичное поведение – испарение практически без пиролиза – наблюдается и для фракций ФОРУМ®, полученных возгонкой при температурах до 70 , 220 и $310^\circ C$. На хроматограммах продуктов пиролиза фракций ФОРУМ® наблюдается пик C_2F_4 и пики других фторуглеродов (рис. 3). Хроматограммы фракций ФОРУМ® индивидуальны, однако полные масс-спектры похожи друг на друга и на исходный ФОРУМ® и отличаются соотношением основных ионов.

Таким образом, путем исследования методом Py-GC/MS ФОРУМ® и его фракций установлено, что для таких нанодисперсных фторполимерных материалов в обычных условиях происходит не пиролиз, а возгонка, т.е. переход молекул в газовую фазу без деструкции. Получаемые хроматограммы (пирограммы) и полные масс-спектры ФОРУМ® и его

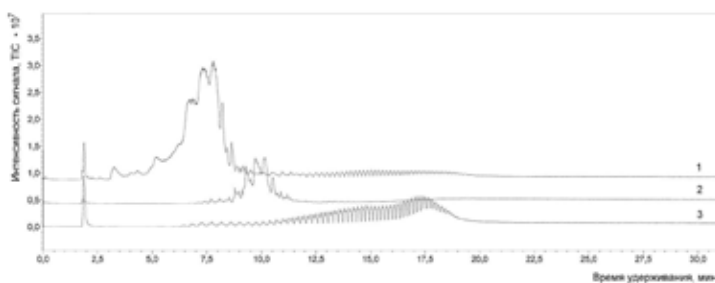


Рис. 3. Хроматограммы (пирограммы) фракций ФОРУМ®, полученных возгонкой при температуре: 1 – до 70 °С, 2 – до 220 °С, 3 – до 310 °С

фракций значительно отличаются от таковых для фторполимеров, содержащихся в библиотеке F-Search «All-in-One». Создана библиотека для идентификации нанодисперсных фторполимерных материалов [7]. Установлена зависимость между молекулярным весом фракций и их физико-химическими свойствами, в частности температурой возгонки и морфологией частиц [7]. Определен оптимальный молекулярный вес и модификация для достижения максимального эффекта в случае применения фракций ФОРУМ® в качестве защитных покрытий, в том числе от морской коррозии и обрастаний, химического и ультрафиолетового воздействия на краски и материалы [19].

Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что при получении нанодисперсного или наноструктурированного (нанопленки ПТФЭ собраны в микропакеты) УПТФЭ ФОРУМ® путем контролируемой термодеструкции блочного ПТФЭ состав (%) газообразных продуктов следующий: тетрафторэтилен – 82,12, гексафторпропилен – 4,15, перфторгексан – 3,83, перфторгептан – 2,46, перфтороктан – 0,76, перфтордодекановая кислота – 1,01. Все эти продукты ценны как сырье для синтеза ПТФЭ и его сополимеров, а также в качестве диэлектриков – теплоносителей в радиоэлектронной и электротехнической промышленности; разделительной, гидравлической, запорной жидкости; растворителя для фторорганических соединений. В медицине и косметике перфторированные жидкости широко применяются в качестве переносчиков кислорода и углекислого газа. Проведена фотохимическая реакция газообразных продуктов термодеструкции ПТФЭ с бромом. Получена прозрачная жидкость состава $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ (фреон-114Б2) – эффективное средство для тушения пожаров различных классов, в том числе для тушения оборудования, находящегося под электрическим напряжением.

Фракционное разделение УПТФЭ

Разработаны основные подходы к исследованию процессов фракционного разделения политетрафторэтилена ФОРУМ®. Установлено, что гомофазная нуклеация молекул в зависимости от молекулярного веса приводит к конденсации на охлажденных поверхностях слоистых (пленочных) или трубчатых порошков для низкомолекулярных фракций и онионных порошков для сравнительно высокомолекулярных фракций. Разработаны технологические решения и создана опытная установка для разделения УПТФЭ ФОРУМ® на температурные фракции производительностью до 3 кг/сут. Все фракции подвергались хромато-масс-спектрометрическому анализу. Образцы ПТФЭ возгоняли без разложения, нагревая от 50 до 500 °С со скоростью 100 °С/мин. Разделение проводили на колонке Ultra ALLOY-5 при программировании температуры от 40 до 320 °С. На хроматограмме для ПТФЭ с числом атомов углерода от 5 до 8 (C5–C8) и начиная с 31 (C31–C65) пики насыщенного и ненасыщенного ($\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ и C_nF_{2n}) ПТФЭ не разделяются, и наоборот – в интервале (C9–C30) [6].



Рис. 4. Установка для получения и фракционного разделения УПТФЭ ФОРУМ®

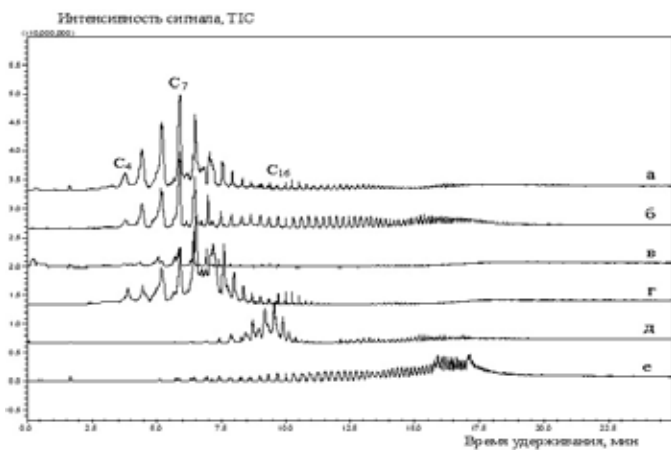


Рис. 5. Хроматограммы фракций ФОРУМ®, полученных при различных температурах (°C) пиролиза: а – до 70, б – 70–100, в – 100–150, г – 150–200, д – до 220, е – до 310

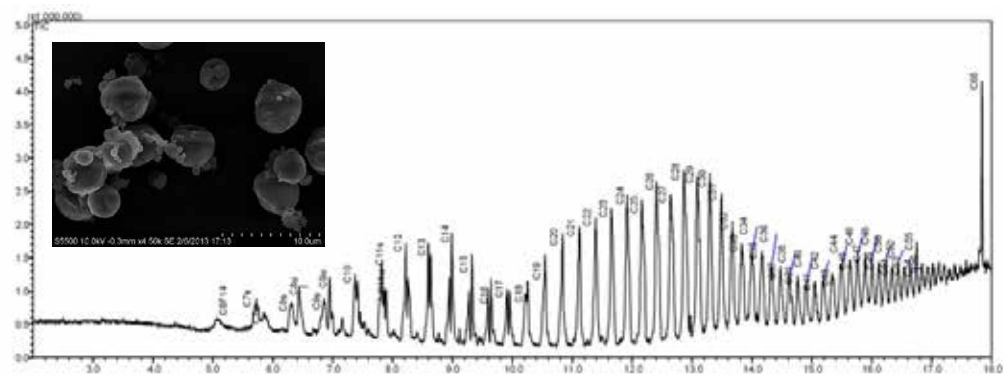


Рис. 6. Хроматограмма и СЭМ-изображение высокотемпературного политетрафторэтилена ФОРУМ®

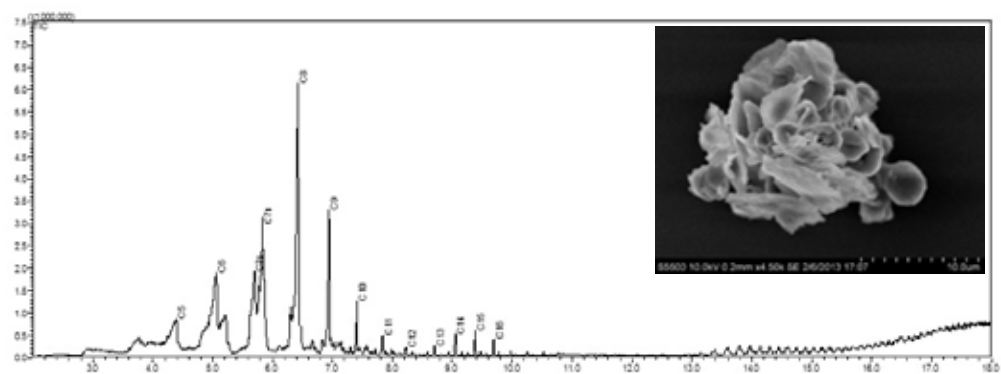


Рис. 7. Хроматограмма и СЭМ-изображение низкотемпературного политетрафторэтилена ФОРУМ®

Исследование процессов фракционного разделения политетрафторэтилена ФОРУМ® позволило создать на базе ТГД-установки (рис. 4) опытную технологию получения наиболее востребованных фракций УПТФЭ ФОРУМ® [20]. Установка позволяет перерабатывать 10 кг УПТФЭ ФОРУМ® в сутки и получать различные температурные фракции политетрафторэтилена ФОРУМ® (рис. 5). Высокотемпературные фракции УПТФЭ ФОРУМ® (рис. 6) применяются в качестве сухой смазки и антифрикционного, противозносного, антикоррозионного, антинакипного компонента ПЭО-покрытий, работающих при высоких температурах. Низкотемпературные фракции УПТФЭ ФОРУМ® (рис. 7) применяются в чистом виде или как основной компонент для лыжных смазок.

УПТФЭ в составе консистентных смазок, полимерных и металлических композитов

Специфическое строение частиц УПТФЭ обусловило их применение в трибосистемах. Наибольший эффект получен при введении УПТФЭ ФОРУМ® в качестве присадки к смазочным маслам и пластичным смазкам [8]. При этом существенно повышаются триботехнические характеристики: повышается индекс задира и снижается износ по сравнению с наиболее распространенными добавками к смазкам (табл. 1).

Таблица 1

Основные эксплуатационные характеристики смазки ЦИАТИМ-201 с антифрикционными добавками

Антифрикционная добавка (концентрация в смазке 10 %)	Индекс задира (Из), Н*	Диаметр пятна износа (U), мм*	Предел прочности на сдвиг при 50 °С, Па	Коллоидная стабильность, выделенное масло, %
Контроль (без добавки)	184	0,67	150	20,0
Дисульфид молибдена (MoS ₂)	811	0,54	220	18,0
Диселенид вольфрама (WSe ₂)	521	0,84	200	19,0
УПТФЭ (ФОРУМ®)	382	0,43	180	18,8
Графит	360	0,96	230	17,6
Окись меди	354	0,65	200	19,5

*По результатам испытаний на четырехшариковой машине трения.

В табл. 2 приведены результаты испытаний на четырехшариковой машине трения трех образцов смазок, изготовленных с использованием масляной суспензии ФОРУМ® (25 ГосНИИ МО РФ). Во всех случаях наблюдается существенный положительный триботехнический эффект в случае добавления ФОРУМ®.

Таблица 2

Основные эксплуатационные характеристики пластичных смазок, содержащих противозносную антифрикционную добавку ФОРУМ® в концентрации 20 %

Показатель	ЦИАТИМ-201		Солидол		Литол-24	
	-	+	-	+	-	+
Индекс задира (Из), Н	167–265	345	290–304	342	304–333	409
Диаметр пятна износа (dn) при P = 20 кг, мм	0,59–0,7	0,43	0,6–0,7	0,4	0,71–0,93	0,54

Примечание. Минус – без добавки, плюс – с добавкой ФОРУМ®.

Полимер–УПТФЭ композиты эффективны и в качестве покрытия на деталях трения [15]. Главной проблемой промышленного применения функциональных полимерных покрытий является обеспечение необходимой величины адгезионной прочности в сочетании

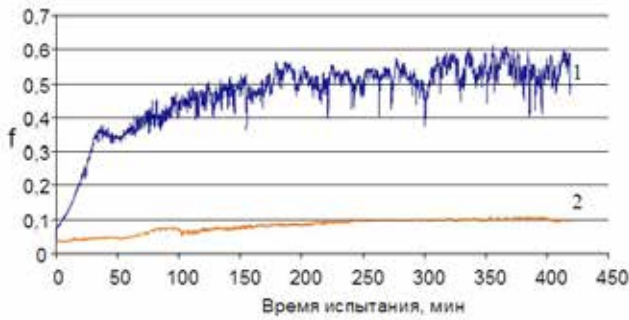


Рис. 8. Зависимость коэффициента трения от времени для покрытия ПА-11 (1) и композиционного покрытия (2). $V = 0,5$ м/с, $P = 2$ МПа

высокой адгезией (не менее 1 балла по методу решетчатых надрезов), но и низким коэффициентом трения, близким по значению к коэффициенту трения смазанной пары (рис. 8).

Еще одним применением полимерных композитов с УПТФЭ-наполнителями является гидрофобизация поверхности. Совместные с ООО «Биомиметикс» (Москва) исследования

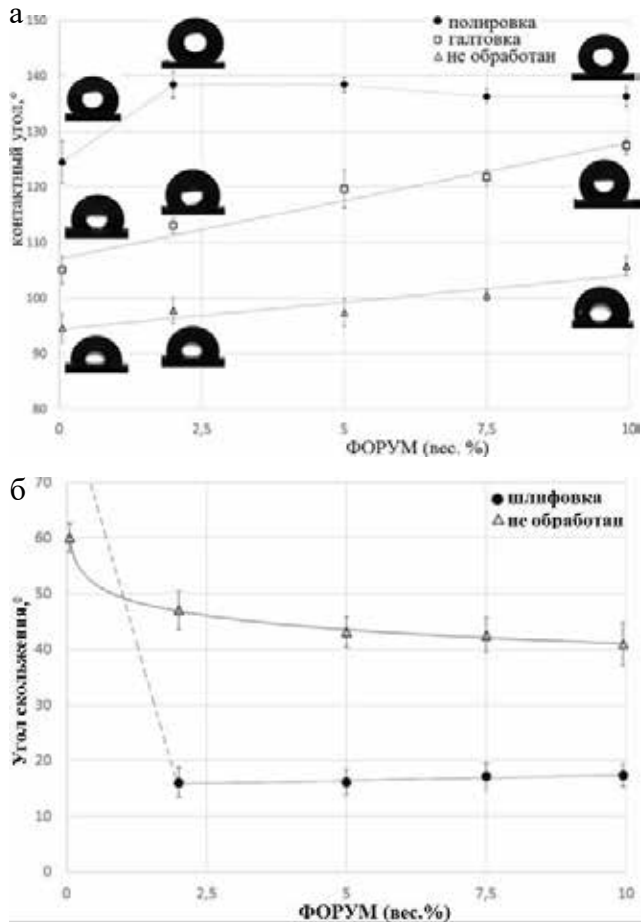


Рис. 9. Влияние концентрации УПТФЭ в составе СВМПЭ и способов обработки поверхности на гидрофобные свойства поверхности (а) и угол скольжения (б)

с оптимальными триботехническими характеристиками. Эффективным решением этой проблемы является применение композиционного покрытия, сочетающего слои с разными функциями: внутренний слой обеспечивает достаточную величину адгезии с металлической подложкой, а наружный – заданные износостойкость и коэффициент трения. Исследования свидетельствуют, что композиционное покрытие обладает не только

высокой адгезией (не менее 1 балла по методу решетчатых надрезов), но и низким коэффициентом трения, близким по значению к коэффициенту трения смазанной пары (рис. 8). Исследования показали, что введение в сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) до 10 % УПТФЭ в сочетании с механическими методами обработки (галтовка, шлифовка, полировка) существенно влияет на гидрофобные свойства поверхности и угол скольжения (рис. 9). С целью определения влияния механического воздействия на полимерные композиты на примере СВМПЭ с различной концентрацией УПТФЭ проведено изучение угла контакта деионизированной воды на поверхности СВМПЭ и СВМПЭ + УПТФЭ на установке SAM 101 KSV. Моделирование механического воздействия каменной массы на поверхность образцов СВМПЭ и СВМПЭ + УПТФЭ в лабораторных условиях осуществлялось в вибрационной мельнице МВ-0,005. Для исследования влияния шероховатой текстуры поверхности на смачивающие свойства СВМПЭ отформованные образцы обрабатывали абразивной бумагой. В результате угол соприкосновения для всех

исследуемых материалов был резко увеличен. Для незаполненного СВМПЭ средний угол контакта увеличивается с 94 до 125°. При введении 2 масс.% УПТФЭ контактный угол увеличивается от 125 до 138°, а затем не изменяется. То есть, создавая специфическую шероховатую текстуру поверхности, можно значительно улучшить гидрофобность СВМПЭ с низкой степенью заполнения УПТФЭ (2 масс.%).

Таким образом, фторсодержащий компонент, полученный по технологиям ТГД, является эффективным модификатором комплексного механизма действия благодаря особенностям состава, зарядового состояния и дисперсности.

Газодинамическое нанесение УПТФЭ ФОРУМ® с порошками различных металлов (Cu, Zn, Al) на стальную поверхность [2] с помощью установки ДИМЕТ, модель 405, позволяет достичь мгновенного охлаждения расплава ПТФЭ при контакте с металлом. По результатам проведенных опытов было установлено, что внесение в металлическое покрытие УПТФЭ ФОРУМ® приводит к заметному снижению коэффициента трения μ :

$$\begin{array}{ll} \text{Al} - 0,4332, & \text{Al} + \text{УПТФЭ} - 0,3416; \\ \text{Zn} - 0,3229, & \text{Zn} + \text{УПТФЭ} - 0,2973; \\ \text{Cu} - 0,4012, & \text{Cu} + \text{УПТФЭ} - 0,3717. \end{array}$$

Исследование покрытия методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также элементного анализа показало заметное снижение шероховатости покрытия и наличие фтора и углерода в случае применения УПТФЭ ФОРУМ®. (рис. 10)

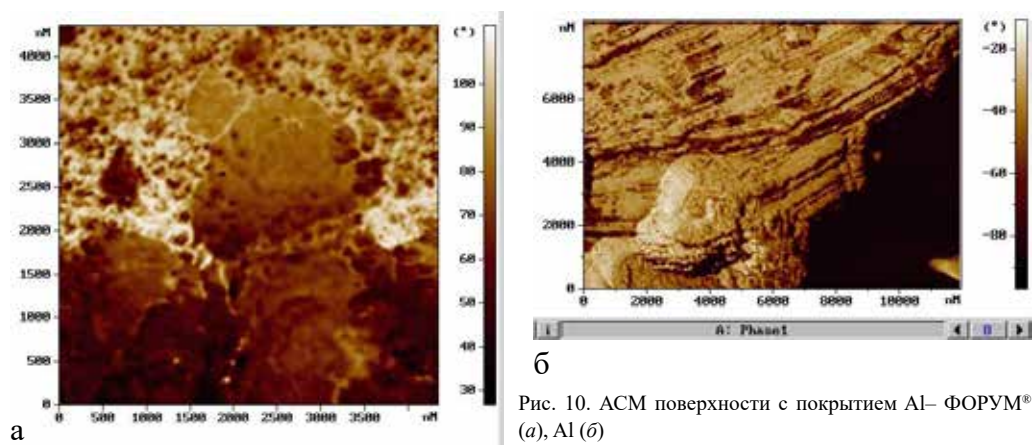


Рис. 10. АСМ поверхности с покрытием Al- ФОРУМ® (а), Al (б)

Антифрикционная противоизносная УПТФЭ-добавка к маслам

Разработана антифрикционная противоизносная добавка ФОРУМ® – масляная суспензия порошка ФОРУМ® в маслах и консистентных смазках. Применение добавки ФОРУМ® позволяет создать на трущихся поверхностях прочное и сверхскользящее покрытие, резко уменьшающее коэффициент трения, контактные нагрузки, устраняющее дефекты поверхности и, как следствие, увеличивающее уплотнение деталей и снижающее вибрацию [3]. В результате резко снижается износ деталей, улучшаются рабочие характеристики двигателей, трансмиссий и других механизмов. В настоящее время налажен выпуск добавки ФОРУМ® для двигателей, трансмиссий всех видов транспорта.

С целью определения характера воздействия УПТФЭ ФОРУМ® на металлические поверхности были изучены поверхности трения дизельных двигателей 4С10.5/13, эксплуатируемых без добавок, с добавкой ФОРУМ® и с добавкой РВС на основе серпентинита. Двигатели с добавками эксплуатировались примерно одинаковое время – около 100 ч. В оптическом диапазоне на поверхности вкладышей и колец при отсутствии присадок

был виден желто-коричневый нагар. При использовании добавки ФОРУМ® поверхность имеет чистый металлический блеск, при обработке присадкой РВС – матовый темно-серый цвет. Данные туннельной микроскопии поверхности позволяют практически на атомарном уровне судить о ее морфологии и строении. Поверхность, которая не подвергалась обработке присадками, представляет сложную структуру, на которой помимо рыхлых образований (нагар, окислы и т.д.) имеются обнажившиеся структурированные участки металла. Обработка двигателя присадкой РВС приводит к образованию на поверхности рыхлых структур. Поверхность, обработанная добавкой ФОРУМ®, имеет четко выраженную однородную, гладкую поверхность со скрытой кристаллической структурой поверхности металла (рис. 11).

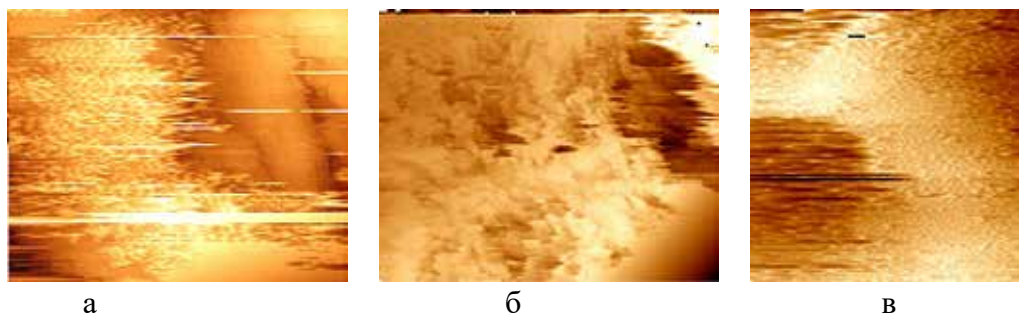


Рис. 11. Туннельная микроскопия поверхности коренных вкладышей двигателя 4С10.5/13 после 100 ч работы с маслом без добавок (а), с добавкой РВС (б) и с добавкой ФОРУМ® (в)

Добавка ФОРУМ® устраняет пусковой износ двигателя и значительное время защищает двигатель при работе без масла. Стендовыми испытаниями на заводе АЗЛК установлен, например, нулевой износ на поршневых кольцах и коренных вкладышах коленвала через 300 ч работы двигателя (эквивалент 35 тыс. км пробега). На стенде испытания шестерен АО «ВНИИТрансмаш» (Санкт-Петербург) показано, что добавка ФОРУМ® в 52 раза снижает интегральный износ шестерен через 100 ч работы стенда.

Были исследованы также шатунный и коренной вкладыши, снятые с рабочего двигателя автопогрузчика Нино Н 07D с V-образным двигателем с объемом цилиндров 7 412 см³. Двигатель после работы в течение 8 тыс. ч был один раз обработан добавкой ФОРУМ и после этого проработал 1000 ч. Вкладыши были исследованы методами рентгеноэлектронной спектроскопии. На поверхности образцов присутствует фторуглеродный материал, в котором углерод связан с двумя атомами фтора ковалентными связями

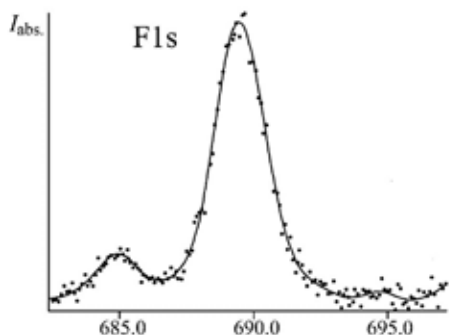


Рис. 12. Рентгеноэлектронные спектры фтора (F1s) на поверхности коренных вкладышей двигателя Нино Н 07D через 1000 ч работы после разовой обработки добавкой ФОРУМ®

с характерной энергией связи F1s электронов $E_{св} = 689,6 \pm 0,3$ эВ, как и в политетрафторэтилене (ФОРУМ®). Следовательно, несмотря на длительную (в течение 1000 ч) эксплуатацию двигателя без возобновления обработки добавкой ФОРУМ® при каждой смене масла, пленка ПТФЭ ФОРУМ® на трущихся поверхностях сохраняется (рис. 12).

Добавка ФОРУМ® прошла весь комплекс испытаний в ряде научных и промышленных организаций России и за рубежом.

Испытания на новых двигателях и шестернях показали:

мощность двигателя возрастает до 6 % с одновременным снижением расхода горючего на 2–10 %;

износ шестерен уменьшается в 52 раза;
минеральное масло сохраняет свои эксплуатационные свойства в 2–3 раза дольше;
в 2 раза снижается расход масла на угар;
в 2 раза снижается нагарообразование;
износ цилиндро-поршневой группы снижается в 2–3 раза, вкладышей – в десятки раз;
трение в масле уменьшается на 17 %, без масла – в 100 раз;
срок службы подшипников и приводов повышается в 2–3 раза;
шум механизмов снижается на 2–7 дБ.

На изношенных двигателях эффект от применения добавки ФОРУМ® возрастает многократно.

Низкотемпературные (–22 °С) испытания на двигателе автомобиля КАМАЗ 7403.10 показали, что за 40 холодных пусков при электрофакельном зажигании время после запуска до устойчивой работы сократилось в 2,5 раза, срок службы масла увеличился в 3 раза (по щелочному числу), на 30 % снизился износ цилиндро-поршневой группы, на 50 % – колленвала и вкладышей.

Добавка к маслам ФОРУМ® допущена Государственной межведомственной комиссией («Общество производителей масел и присадок», ВНИИ НП, НАТИ, НИИАТ, АО «НАМИ-ХИМ», АМО «ЗИЛ», ЯМЗ, АО «ГАЗ», 25 ГОСНИИ МО РФ, АО «Москвич») к применению в легковом автотранспорте. По результатам испытаний принято совместное Решение ЦУРТГ МО РФ, ГАБТУ МО РФ и АО «КАМАЗ» о допуске к применению добавки ФОРУМ® на федеральной военной автомобильной технике.

Эксплуатационные испытания на судовых двигателях также подтвердили высокую эффективность добавки ФОРУМ® в составе штатных моторных масел. Например, испытания добавки на вспомогательном дизель-генераторе (ВДГ) показали, что расход масла снизился в 18–20 раз, в 2 раза повысилась критическая нагрузка, при которой идет перегрев двигателя, на 10 % выросла мощность двигателя (танкер «Павино», ООО «Судоходная компания „Павино“»). Испытания на главном двигателе 6 NVD 48 A2Y, ВДГ 6ЧН 18/22, ГТН РДН 32 показали отсутствие признаков разрушения подшипников, явно выраженных до обработки, в 2 раза увеличился срок службы масла, на ВДГ в 2 раза снизился расход масла на «угар», исчез сизый дым при холодном запуске, повысилась мощность двигателя (СТР «Виданово», ООО «Рыболовная компания „Море“»). Испытания на главном двигателе 8 NVD 48 A2Y, ВДГ 6ЧН18/22 показали уменьшение зольности масла, был облегчен пуск, отсутствовал сизый дым при холодном запуске, существенно снизился расход топлива, повысилась мощность ВДГ (СРТМ «Залив Петра», ООО «Рыболовная компания „Море“»). Испытания на одном из двух судовых двигателей 3Д6 буксира ТОФ БУК-149 показали многократное снижение износа деталей двигателя и более чем десятикратное



а



б

Рис. 13. Нагарообразование на днище поршня судового двигателя 3Д6 без добавки ФОРУМ® в масле (а) и с добавкой ФОРУМ® (б)

снижение нагарообразования на днище поршня при использовании добавки ФОРУМ® в моторном масле (рис. 13).

Влияние УПТФЭ покрытия на противоизносные, гидрофобные, антифрикционные, противообрастающие, антиобледенительные свойства

Для исследования возможности повышения противоизносных, гидрофобных, антифрикционных, противообрастающих, антиобледенительных свойств поверхностей сухой порошок УПТФЭ ФОРУМ® наносили механическим натиранием хлопчатобумажной тканью на отвержденные лакокрасочные покрытия из железного сурика МА-15, судовой эмали ПФ-167 и противообрастающей краски SeaForce 30 на металле и на предварительно обезжиренные и зачищенные от ржавчины пластины из стали Ст3. Параллельно проводили изучение покрытий на основе железного сурика МА-15, судовой эмали ПФ-167 и противообрастающей краски SeaForce 30 с добавлением 10 % по сухому остатку порошка УПТФЭ ФОРУМ®.

С целью определения влияния молекулярного веса ПТФЭ в составе УПТФЭ на свойства чистых ПТФЭ-покрытий на металле и красках, а также в составе лакокрасочных материалов (ЛКМ) изучались низко- и высокомолекулярные фракции, получивших название ФОРУМ®-3, ФОРУМ®-4 [20]. Фракции выделяли из исходного УПТФЭ возгонкой при различных температурах. Анализ смесей проводили на хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010, оснащенный пиролизером PY-2020iD. Для идентификации компонентов образцов использовали библиотеки масс-спектров Wiley 8 и NIST 08/08s. Из данных анализа следует, что в самой легкой фракции УПТФЭ, названной ФОРУМ®-2, применяемой в составе лыжных смазок, наибольшее количество молекул имеют химическую формулу $CF_3(CF_2)_{13}CF_3$, в легкой фракции УПТФЭ ФОРУМ®-3 – $CF_3(CF_2)_{20}CF_3$, а в тяжелой фракции ФОРУМ®-4 преобладают молекулы $CF_3(CF_2)_{50}CF_3$.

Трибологические испытания покрытий, полученных методом натирания ФОРУМ®, ФОРУМ®-3, ФОРУМ®-4 на поверхности стали Ст-3, проводили на автоматизированной машине трения Revetest (CSM Instruments, Швейцария) по схеме «шарик–диск». В качестве контртела был выбран стальной шар (100Cr6) диаметром 10 мм. Все исследования шли в режиме сухого трения на воздухе при температуре 25 °С и нагрузке 1 Н. Линейная скорость вращения была равна 50 мм/с, диаметр трека составлял 10 мм. На рис. 14 показана зависимость коэффициента трения и, как следствие, сохранность УПТФЭ покрытия на поверхности металла от молекулярного веса и количества циклов.

Влияние концентрации ФОРУМ® в ЛКМ на коэффициент трения на примере судовой эмали ПФ-167 показано на рис. 15. Износ статического партнера (контртела) в данном исследовании не был обнаружен и при расчете не учитывался.

Прочность сцепления льда с покрытием связана с поверхностной энергией материала и, соответственно, с критическим поверхностным натяжением. Для проведения испытаний на прочность сцепления льда с исследуемой поверхностью использовали стальной конус, погруженный в воду, находящуюся в стальном цилиндре, футерованном резиной.

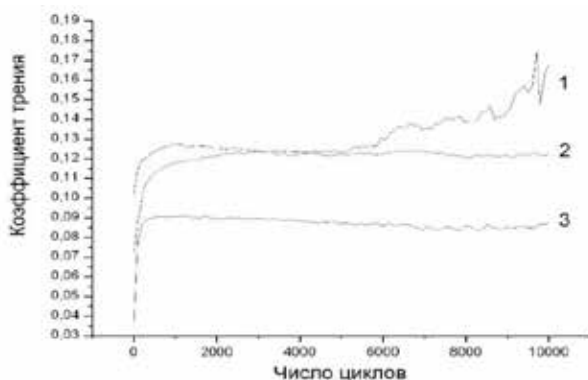


Рис. 14. Временная зависимость коэффициента трения пары стальной шар – Ст-3 с покрытиями ФОРУМ® (1), ФОРУМ®-3 (2), ФОРУМ®-4 (3)

На поверхность конуса наносили покрытие, после отверждения которого конус опускали в цилиндр с деионизированной водой и замораживали до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ в термощафе Shimadzu thermostatic chamber TCE-N300-CE + 125 mm, установленном на разрывной машине Shimadzu autograf AG-X plus 50 kN. Замораживание проводили в течение 1 ч, после чего измеряли усилие, необходимое для отрыва конуса от льда. Среденные данные для покрытия УПТФЭ и различных растворов NaCl приведены на рис. 16 и в табл. 3.

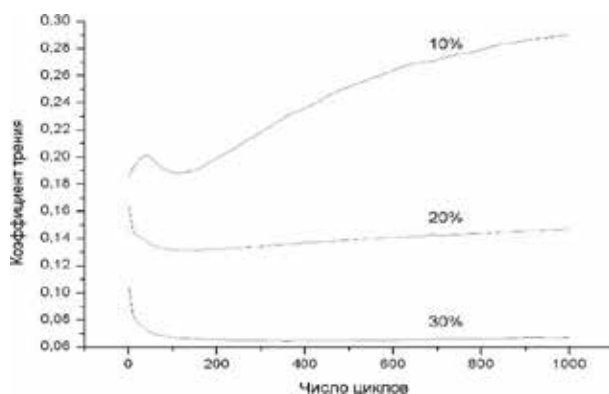


Рис. 15. Влияние количества (%) ФОРУМ®, добавленного в судовую эмаль ПФ-167, на коэффициент трения пары стальной шар – испытуемый образец

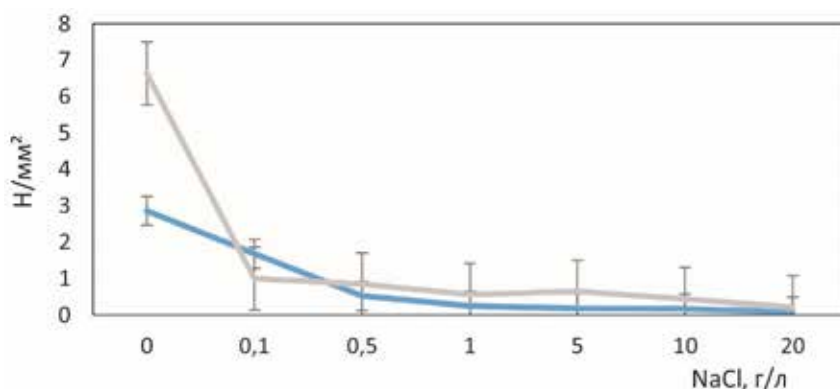


Рис. 16. Усилие отрыва льда от судовой эмали ПФ-167 (1) и УПТФЭ ФОРУМ® (2)

Таблица 3

Значения контактных углов капли деионизированной воды и удельной нагрузки отрыва испытуемых образцов УПТФЭ-покрытий от льда

Образец (№ и характер покрытия)	Контактный угол, °	Сила отрыва льда, Н
1. ФОРУМ® на Ст3	122 ± 3	2,0 ± 0,2
2. Сурик МА-15	87 ± 2	182 ± 17
3. Противообрастающая краска «SeaForce 30»	87 ± 4	132 ± 15
4. ФОРУМ® на сурике МА-15	117 ± 1	3,0 ± 0,3
5. ФОРУМ® на противообрастающей краске «SeaForce 30»	118 ± 2	2,0 ± 0,2
6. Сурик МА-15 + ФОРУМ®	95 ± 2	71 ± 6
7. Противообрастающая краска «SeaForce 30» + ФОРУМ®	81 ± 5	64 ± 5
9. ФОРУМ®-3 на Ст3	118 ± 1	2,0 ± 0,2
10. ФОРУМ®-4 на Ст3	122 ± 5	1,5 ± 0,1
11. Сталь Ст3	32 ± 5	312 ± 35

Влияние УПТФЭ на противообрастающий эффект различных ЛКМ при покраске подводной части морских судов определяли в естественных условиях, для чего экспериментальные пластины из стали Ст-3 размерами 20 × 20 см были помещены на экспозицию в морскую воду 27.04.2016 г. на акватории бухты Тихая заводь (зал. Восток, зал. Петра Великого, Японское море), а также в проточном стенде, имитирующем воздействие потоков воды на различные участки подводной части судна [4]. Пластины экспонировали (пирс МБС «Запад» ННЦМБ ДВО РАН) на глубине 0,5–1 м в течение 6 мес. Для проведения предварительного наблюдения за обрастанием (визуального осмотра) пластины вынимали на 5–15 мин на пирс, после чего производили макросъемку камерой Sony Alpha A5100. В дальнейшем фото пластин просматривали на экране ПК с максимальным цифровым увеличением. На рис. 17 представлены стальные пластины с различными покрытиями после 6 мес. пребывания в морской воде.

С целью установления влияния состояния поверхности подводной части судов на гидросопротивление и гидрофобность сделана оценка силы трения вращающихся дисков. Испытания были проведены в глубоководном опытовом бассейне ФГУП «Крыловский государственный научный центр» на экспериментальной установке Н39, предназначенной для испытаний моделей гребных винтов в свободной воде. Экспериментальная установка Н39 (Cussons Technology Ltd, Великобритания) обеспечивает измерение момента сопротивления до 50 Н·м.

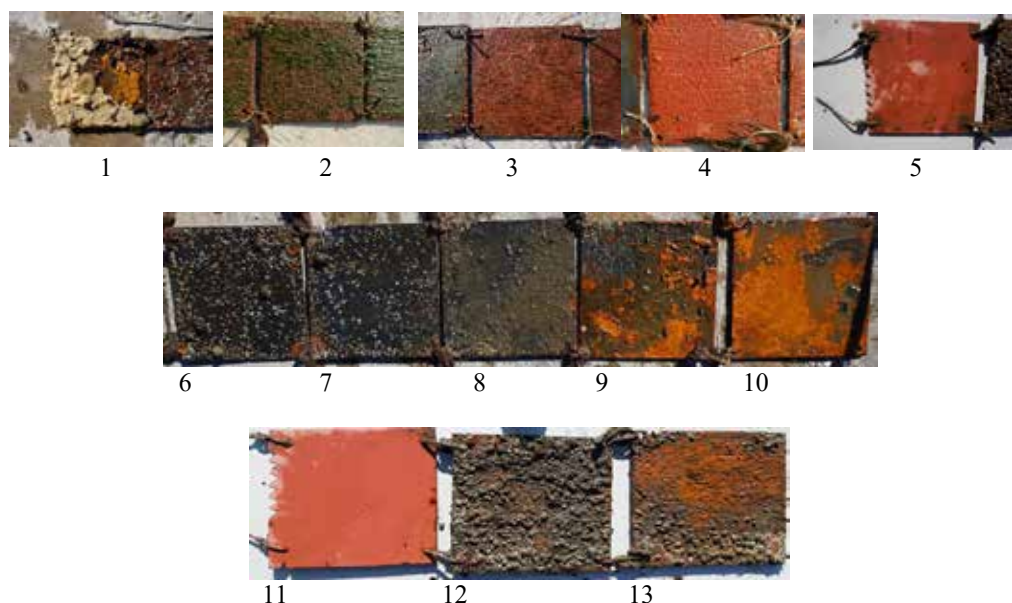


Рис. 17. Обрастание (окраска без грунтовки) стальных пластин в морской среде за 6 мес.: сурик МА-15 без обработки (1); SeaForce 30 (2); SeaForce 30 + 10 % ФОРУМ® (3); сурик МА-15 с обработкой ФОРУМ® (4); SeaForce 30 натерта ФОРУМ® (5); CUMIXAN ECO (6), CUMIXAN ECO + 5 % ФОРУМ® (7), CUMIXAN ECO + 10 % ФОРУМ® (8), CUMIXAN ECO + 20 % ФОРУМ® (9), CUMIXAN ECO + 30 % ФОРУМ® (10); краска ХВ с добавкой 34 % ФОРУМ® на грунтовке «Эпипрайм-046» (11) с напылением алюминия (12) и меди (13)

При исследовании сил трения на вращающихся дисках необходимо учитывать очень высокие окружные скорости, особенно вблизи наибольших радиусов. При принятом для опытов диаметре диска, равном 0,34 м, скорости на максимальном радиусе 0,17 м достигают значений 48 м/с (более 93 узлов).

УПТФЭ ФОРУМ® был нанесен методом натирания на поверхность диска, покрытую полиэфирной краской. На рис. 18 приведены фотографии капель воды на поверхности



Рис. 18. Капли воды на поверхности диска с гидрофобным покрытием УПТФЭ ФОРУМ®: а – до испытаний, б – после испытаний

диска с гидрофобным покрытием УПТФЭ ФОРУМ®, нанесенным на окрашенную поверхность методом натирания.

Испытания показали, что гидрофобное покрытие, полученное методом простого натирания порошком УПТФЭ ФОРУМ®, сохраняется на поверхности после вращения диска в воде на линейных скоростях до 93 узлов (172 км/ч).

В результате испытаний МПСК «Генерал Улыбин» ЗФ ГОСАКВАСПАС МЧС России, с окрашенными штатной краской с добавкой УПТФЭ ФОРУМ® днищевой и кормовой частями корпуса, установлено повышение скорости хода при равных метеоусловиях с 48 до 50,5 узлов в течении 4 ч. При осмотре водолазами через 4 мес. после окраски подводной части катера обрастание водорослями окрашенных участков не обнаружено.

Проведены контрольные испытания большого ракетного катера проекта 1241 (ТОФ), покрашенного краской JOTUN SeaForce 30 с добавкой УПТФЭ. В ходе очередной постановки в док выполнен осмотр корпуса корабля и выявлено, что корпус не имеет обрастаний, а степень истирания лакокрасочного покрытия не превышает установленных параметров. Принято решение о продлении эксплуатации корабля без перекраски подводной части.

Проведены контрольные испытания сейнера-траулера рефрижератора «Оссора» (группа компаний «Магаданрыба»), окрашенного краской JOTUN SeaForce 30 с добавкой на основе УПТФЭ ФОРУМ® для лакокрасочных материалов. В ходе очередной постановки в док выполнен осмотр корпуса корабля. Установлено, что корпус не имеет обрастаний, степень истирания лакокрасочного покрытия не превышает установленных параметров.

Заключение

Впервые обнаруженный эффект переноса тяжелых молекул ПТФЭ в газовую фазу при термодеструкции фторопласта-4 и созданная на его основе уникальная технология получения ультрадисперсного ПТФЭ методом частичной термодеструкции всех видов фторопласта-4, включая отходы, привела к созданию новых энерго- и ресурсосберегающих материалов для самых различных областей применения. Особенности структуры микрочастиц УПТФЭ, состоящих из пакетов нанопленок, позволяют без специальной химической и термической обработки легко наносить прочное ПТФЭ-покрытие на любую поверхность. Формируется микронное покрытие с химическими и трибологическими свойствами блочного ПТФЭ. С 1995 г. УПТФЭ под товарным названием ФОРУМ® используется в качестве добавки к маслам и смазкам для различных механизмов и двигателей внутреннего сгорания, в качестве добавки в составе различных ЛКМ, полимерных и металлических композитов с целью защиты от химического и биологического воздействия

[9], а также в качестве сухой краски для защиты металлов от трения, износа, биообрастания и для повышения гидрофобности покрытий. Проведенные широкомасштабные испытания в стране и за рубежом подтвердили высокую эффективность УПТФЭ ФОРУМ® и определили направление дальнейшей работы по совершенствованию материала и применению в различных областях хозяйственной деятельности [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бирюков Ю.А., Бузник В.М., Дунаевский Г.Е., Ивонин И.В., Ищенко А.Н., Лернер М.И., Лымарь А.М., Обьедков А.Ю., Псахье С.Г., Цветников А.К. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. В.М. Бузника. Томск: Изд-во науч.-техн. лит-ры, 2009. 192 с.
2. Бузник В.М., Цветников А.К., Алхимов А.П., Лаврушин В.В., Ломовский О.И., Беляев Е.Ю. Состав для покрытий и способ его нанесения: пат. № 2149218 РФ, МКИ⁶ C23C30/00 C23C24/04 (РФ). Заявл. 18.12.1998; опубл. 20.05.2000, Бюл. № 14. С. 342.
3. Глухоманюк Г.Г., Цветников А.К. Способ снижения виброактивности: пат. № 2084716 РФ, МКИ⁶ F16C 17/00/ (РФ). Заявл. 31.03.1995; опубл. 20.07.1997, Бюл. № 31.
4. Звягинцев А.Ю., Масленников С.И., Цветников А.К., Бегун А.А., Григорьева Н.И. Исследование формирования сообществ обрастания в условиях установки регулируемого потока воды // Мор. биол. журн. 2021. Т. 6, № 1. С. 17–33.
5. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
6. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Использование пиролитической хромато-масс-спектрометрии для идентификации нанодисперсных фторполимерных материалов // Вестн. ДВО РАН. 2013. № 5. С. 39–43.
7. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Использование пиролитической хроматомасс-спектрометрии для определения состава ФОРУМа и его фракций // Вестн. ДВО РАН. 2011. № 5. С. 51–55.
8. Цветников А.К., Улитко А.В. Антифрикционная противозносная добавка к маслам и смазкам Форум // Материалы Междунар. конф., посвящ. 50-летию химмотологии. М., 2014. С. 200–205.
9. Цветников А.К., Калачева Т.А., Бузник В.М. Влияние ультрадисперсного политетрафторэтилена ФОРУМ® на химическую стойкость лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. № 1. С. 20–21.
10. Цветников А.К., Уминский А.А. Способ переработки политетрафторэтилена: пат. № 1775419 РФ, МКИ⁵ C08J 11/04/ (РФ). Заявл. 10.09.1990; опубл. 15.11.1992.
11. Цветников А.К., Уминский А.А. Способ получения полифторуглерода: пат. № 1808194 РФ, МКИ⁵ C08F 8/50, C08J 11/18/ (РФ). Заявл. 10.09.1990; опубл. 10.08.2000, Бюл. № 22.
12. Цветников А.К., Бузник В. М., Матвеев Л.А. Способ получения тонкодисперсного ПТФЭ и содержащая его масляная композиция: пат. № 2100376 РФ, МКИ⁶ C08F 114/26, C08J 11/04, 11/10/ (РФ). Заявл. 12.10.1995; опубл. 27.12.1997.
13. Цветников А.К. Сухая смазка ФОРУМ и композиционные покрытия на ее основе // Материалы Междунар. конф., посвящ. 50-летию химмотологии. М. 2014. С. 268–270.
14. Цветников А.К. Термоградиентный метод синтеза нано- и микродисперсных фторуглеродных материалов. Свойства и применение // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 2. С. 18–22.
15. Цветников А.К., Струк В.А., Овчинников Е.В., Антонов А.С., Заяц П.И. Триботехнические композиции на основе олигомер-полимерных фторсодержащих матриц // Горная механика. 2008. № 3. С. 76–81.
16. Цветников А.К., Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. Ультрадисперсные порошки политетрафторэтилена. Гл. 9 // Фторполимерные материалы / отв. ред. академик В.М. Бузник. Томск: Изд-во науч.-техн. лит-ры, 2017. С. 394–448.
17. Цветников А.К., Уминский А.А., Царев В.А. Установка для переработки политетрафторэтилена: пат. 1763210 РФ, МКИ⁵ B29B 17/00/ (РФ). Заявл. 10.09.1990; опубл. 23.09.1992.
18. Цветников А.К. Установка для переработки политетрафторэтилена: пат. № 2035308 РФ, МКИ⁵ B29B 17/00/ (РФ). Заявл. 12.03.1992; опубл. 20.05.1995, Бюл. № 14.
19. Цветников А.К., Матвеев Л.А., Машталар Д.В., Егоркин В.С., Голуб А.В., Павлов А.Д., Масленников С.И., Николенко Ю.М. Гнеденков С.В. Физико-химические свойства и области применения многофункциональных покрытий на основе нанодисперсного политетрафторэтилена // Хим. технология. 2019. № 13. С. 620–625.
20. Цветников А.К., Матвеев Л.А., Машталар Д.В., Егоркин В.С., Голуб А.В., Масленников С.И., Павлов А.Д., Гнеденков С.В. Функциональные материалы и покрытия на основе нанодисперсного политетрафторэтилена различных температурных фракций // Вестн. ДВО РАН. 2018. № 5. С. 77–85.
21. Bouzник V.M., Kirik S.D., Solovyov L.A., Tsvetnikov A.K. A crystal structure of ultra-dispersed form of polytetrafluoroethylene based on X-ray powder diffraction data // Powder Diffraction. 2004. Vol. 19, N 3. P. 219–224.
22. Tsvetnikov A., Matveenko L., Sukhoverkhov S. Non-crystalline material on the basis of low-molecular polytetrafluoroethylene // Abstr. 11th Intern. Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials. Paris, 2010. P. 179.

А.Б. СЛОБОДЮК, М.М. ПОЛЯНЦЕВ, В.К. ГОНЧАРУК, В.Я. КАВУН

Функциональные материалы с высокой ионной проводимостью на основе трифторида висмута

Проанализированы и обобщены результаты исследований ионной подвижности и электрофизических свойств твердых растворов со структурой флюорита, образующихся в тройных системах, содержащих BiF_3 . Рассмотрены случаи отклонения концентрационных зависимостей параметров решетки некоторых из твердых растворов от предписываемых законом Vegard, проанализированы причины этих отклонений. Полученные твердые растворы обладают проводимостью $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ См/см в области температур 400–550 К, что позволяет рассматривать их в качестве перспективной основы для получения функциональных материалов.

Ключевые слова: трифторид висмута, твердые растворы, ионная подвижность, проводимость, ЯМР, импедансная спектроскопия.

Functional materials with high ionic conductivity based on bismuth trifluoride. A.B. SLOBODYUK, M.M. POLYANTSEV, V.K. GONCHARUK, V.Ya. KAVUN (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

Studies of ionic mobility and electrophysical properties of solid solutions with fluorite structure formed in ternary systems containing BiF_3 were analyzed and summarized. Cases of the cell parameter concentration dependence deviations of some solid solutions from the Vegard's law were studied and the reasons of the deviations were suggested. The synthesized solid solutions possess high ionic conductivity of $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ S/cm in temperature range 400–550 K that allows to consider them as prospective functionalized materials.

Key words: bismuth trifluoride, solid solutions, ionic mobility, conductivity, NMR, impedance spectroscopy.

Введение

Интерес к поиску и исследованию соединений, твердых растворов, стекол, керамики и других веществ с перспективными электрофизическими свойствами, на основе которых могут быть получены новые функциональные материалы, остается достаточно высоким. Обладая достаточно высокой электропроводностью, такие материалы имеют хорошую перспективу практического использования при разработке химических источников тока (ХИТ), твердотельных электрохимических устройств и др. [4, 5]. Твердые электролиты находят широкое применение в различных областях современной науки и техники. Переход от систем с жидким и гелеобразным электролитом к полностью твердотельным позволяет обеспечить униполярный характер проводимости, кардинально повысить прочность и надежность устройства, расширить диапазон рабочих температур и нагрузок.

*СЛОБОДЮК Арсений Борисович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ПОЛЯНЦЕВ Михаил Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник, ГОНЧАРУК Владимир Кириллович – доктор химических наук, заведующий лабораторией, КАВУН Валерий Яковлевич – доктор химических наук, главный научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: ampy@ich.dvo.ru

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0265-2021-0001 Института химии ДВО РАН при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00279).

Рассматривая ряд соединений с наиболее высокой анионной проводимостью, можно заметить, что в их составе зачастую присутствуют неполновалентные р-катионы, такие как висмут(III), сурьма(III), свинец(II), олово(II) [6]. Это объясняется наличием стереохимически-активной неподеленной электронной пары и связанной с этим высокой поляризуемостью данных ионов. Выяснение роли высокой поляризуемости неполновалентных р-катионов в механизме обеспечения эффективного ионного переноса относится к числу актуальных проблем современной физической химии.

Одним из перспективных семейств анионных твердых электролитов на основе Bi(III) с величиной ионной проводимости порядка 10^{-2} См/см выше 400–490 К являются твердые растворы флюоритовой структуры, такие как $M\text{BiF}_4$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) [14, 23, 24]. К этому ряду примыкают ионные проводники на основе сурьмы(III) [41] и Pb(II) [19, 23] со структурой флюорита.

Электрофизические свойства твердых растворов (ТР) в бинарных системах NaF-BiF_3 , KF-BiF_3 и RbF-BiF_3 достаточно хорошо изучены [5, 13, 14, 26]. Так, в работах [13, 26] рассмотрена электропроводность твердых растворов $x\text{KF}-(1-x)\text{BiF}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.50$). Авторы обеих статей приходят к выводу, что проводимость уменьшается, а энергия активации проводимости увеличивается при введении ионов висмута в решетку соединения KBiF_4 . Этот эффект был объяснен захватом дополнительных анионов фтора большими по размеру катионами висмута. В системах $(1-y)\text{PbF}_2-y\text{BiF}_3$ и $x\text{KF}-(1-x)\text{BiF}_3$ образуются твердые растворы с флюоритовой структурой в диапазоне концентраций $0 < y < 0.5$ и $0.35 \leq x \leq 0.50$. По данным [14, 27] электропроводность в твердых растворах $x\text{KF}-(1-x)\text{BiF}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.70$) достигает значений $4 \cdot 10^{-5}$ ($x = 0.30$) – $4 \cdot 10^{-3}$ См/см ($x = 0.50$) при 373 К, тогда как для образцов $\text{Na}_{0.30}\text{Bi}_{0.70}\text{F}_{2.40}$ и $\text{Na}_{0.40}\text{Bi}_{0.60}\text{F}_{2.20}$ при такой же температуре проводимость равна $2 \cdot 10^{-4}$ и 10^{-3} См/см соответственно. Для твердых растворов $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.60}\text{F}_{2.20}$, $\text{Rb}_{0.50}\text{Bi}_{0.50}\text{F}_2$ эти значения равны $4 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ См/см соответственно [27].

Для различных типов ближнего порядка и образования дефектов в твердых растворах с избытком анионов со структурой типа флюорита были предложены различные модели, основанные на данных рентгенографии и нейтронографии. Согласно одной из них [28], в твердых растворах $M_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$) точечные дефекты образуют кубооктаэдрические кластеры 8:12:0, содержащие 8 анионных вакансий и 12 междуузельных анионов, смещенных от идеальных $1/4, 1/4, 1/4$ позиций в элементарной кубической ячейке вдоль направления (110). Структура кубооктаэдрического кластера показана на рис. 1. Обобщенная кластерная модель, связывающая ионную проводимость с ближним порядком во флюоритовых твердых растворах, предложена в работе [32].

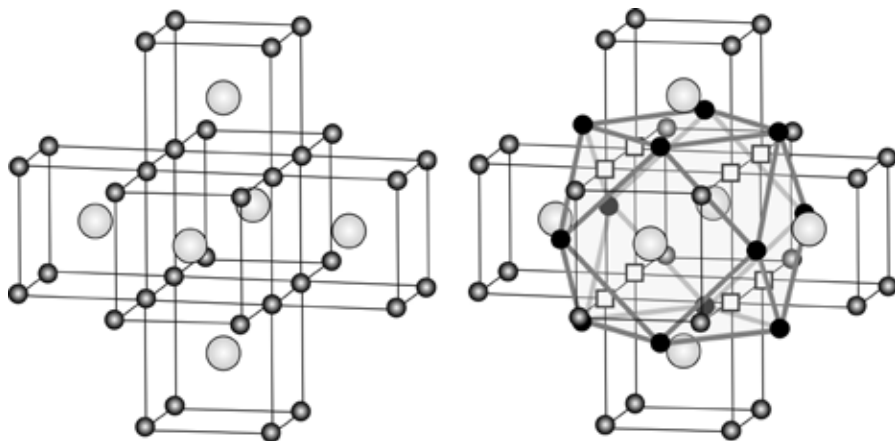


Рис. 1. Фрагменты идеальной структуры флюорита и кубооктаэдрического кластера. Анионы и катионы показаны соответственно темными и светлыми шариками. Анионные вакансии (\square) и междуузельные анионы (F) отмечены белыми квадратами и черными кружками

Одним из наиболее эффективных методов изучения ионной подвижности и структурных особенностей кристаллических и аморфных соединений является спектроскопия ЯМР [3, 6]. Методом ЯМР изучались процессы диффузии ионов в флюоритовых твердых растворах $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ [2, 15, 33], $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ [22], $\text{Rb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ [25] и др. [17, 37]. На основании данных ЯМР кластерная модель была подтверждена и дополнена. Анализ спектров ЯМР ^{19}F флюоритовых твердых растворов позволил выяснить влияние температуры на характер движения ионов фтора с целью выявления типов ионной подвижности в соответствующих температурных диапазонах.

Таким образом, литературные данные свидетельствуют об образовании флюоритовых твердых растворов в бинарных системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3$, KF-BiF_3 , NaF-BiF_3 и RbF-BiF_3 с высокой ионной проводимостью. Менее изучены тройные системы, содержащие трифторид висмута и фториды щелочных металлов. В литературе практически отсутствуют данные по ионной подвижности и транспортным свойствам в твердых растворах в тройных системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Электрофизические свойства изучены в твердых растворах в тройных системах $\text{PbF}_2\text{-InF}_3\text{-BiF}_3$ [38] и $\text{PbF}_2\text{-ZrF}_4\text{-BiF}_3$ [40], а в тройной системе $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3\text{-InF}_3$ синтезированы стекла с высокой фтор-ионной проводимостью [10, 11].

В настоящей работе обобщены результаты исследований флюоритовых твердых растворов в двойных и тройных системах, содержащих трифторид висмута, синтезированных в Институте химии ДВО РАН. Цель работ заключалась в поиске условий формирования кластеров с высокими значениями координационного числа примесного металла (кубookтаэдрических кластеров 8:12:0) способствующими повышению эффективности ионного транспорта. В результате исследований синтезированы новые твердые растворы в тройных фторидных системах с проводимостью $10^{-3} - 10^{-2}$ См/см в области температур 400–550 К, что позволяет рассматривать их в качестве перспективной основы для получения функциональных материалов.

Экспериментальная часть

Методики синтеза обсуждаемых соединений, условия регистрации и интерпретации их ЯМР спектров, выполнения рентгеноструктурного эксперимента приведены в работах [20, 21, 36].

Ионная подвижность и проводимость твердых растворов в системах MF-BiF_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$)

Ход температурных трансформаций спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ сходен [21]. Для образцов $67\text{BiF}_3\text{-}33\text{NaF}$, $60\text{BiF}_3\text{-}40\text{KF}$, $60\text{BiF}_3\text{-}40\text{RbF}$ температура 150 К соответствует «жесткой решетке» в терминах ЯМР (отсутствие ионных движений с частотами выше 10^4 Гц). Для образцов $55\text{BiF}_3\text{-}45\text{KF}$, $55\text{BiF}_3\text{-}45\text{RbF}$, $50\text{BiF}_3\text{-}50\text{RbF}$ при этой температуре и для всех образцов при 170 К и более высоких температурах уже имеют место локальные движения ионов фтора, проявляющиеся в сужении и трансформации формы спектров ЯМР (рис. 2). Можно отметить, что указанная разница термического поведения соответствует известной из литературы закономерности: чем ближе состав к

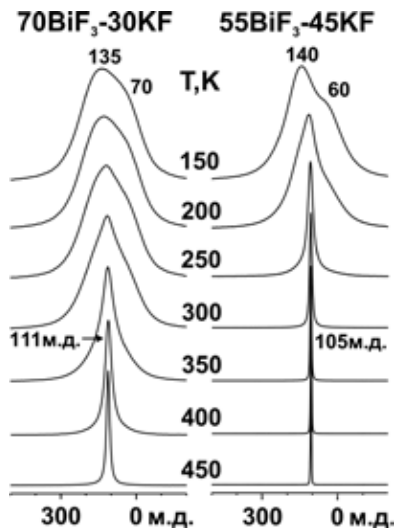


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{19}F твердых растворов при разных температурах

стехиометрическому отношению $M\text{BiF}_4$, тем более низкой энергией активации характеризуются движения ионов фтора (при этом склонность к распаду твердого раствора на отдельные фазы возрастает). Самая низкая энергия активации локальных ионных движений во фторидной подрешетке (ниже 0.25 эВ) характерна для составов $55\text{BiF}_3\cdot 45\text{KF}$ и $50\text{BiF}_3\cdot 50\text{RbF}$. Для образца $67\text{BiF}_3\cdot 33\text{NaF}$ оценка E_a равна ≈ 0.43 эВ.

При температуре около 280 К для ТР $55\text{BiF}_3\cdot 45\text{KF}$ и $50\text{BiF}_3\cdot 50\text{RbF}$ и 300 К для ТР $60\text{BiF}_3\cdot 40\text{KF}$, $60\text{BiF}_3\cdot 40\text{RbF}$ и $55\text{BiF}_3\cdot 45\text{RbF}$ развитие локальных ионных движений приводит к трансформации спектров ЯМР в одиночную линию. Для твердых растворов $\text{Na}_{0.33}\text{Bi}_{0.67}\text{F}_{2.34}$ и $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ этот процесс завершается при температуре выше 340 и 400 К. Спектры ЯМР ^{19}F рассматриваемых твердых растворов на конечном этапе трансформации состоят из одиночных лоренцевых линий с шириной $\Delta H_{1/2}(\text{F}) \approx 2,3\text{--}1,2$ кГц, что свидетельствует о доминирующей роли трансляционной диффузии в твердых растворах $M_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$.

Сравнение температур перехода ионов фтора к локальным и трансляционным движениям, а также значений проводимости для твердых растворов в системах $\text{KF}\text{--}\text{BiF}_3$ и $\text{RbF}\text{--}\text{BiF}_3$ (см. таблицу) позволяет сделать тот вывод, что значение параметра ячейки, ионного радиуса и поляризуемости щелочного катиона не полностью определяют величину проводимости в исследуемом ряде ТР. При этом для твердых растворов, содержащих данный тип щелочного катиона величина параметра ячейки коррелирует с энергией активации локальных и трансляционных движений и величиной проводимости.

Параметры ячейки и характеристики ионной проводимости в некоторых твердых растворах в системах $M\text{F}\text{--}\text{BiF}_3$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$) и $\text{RbF}\text{--}\text{BiF}_3\text{--}\text{InF}_3$ [20, 21, 36]

Образец	$a_c, \text{Å}$	T, К	$\sigma, \text{См/см}$	$E_a, \text{эВ}$
$\text{K}_{0.30}\text{Bi}_{0.70}\text{F}_{2.40}$	5.856	574	1.7×10^{-3}	0.55
$\text{K}_{0.40}\text{Bi}_{0.60}\text{F}_{2.20}$	5.889	373	4.1×10^{-5}	0.36
$\text{K}_{0.40}\text{Bi}_{0.60}\text{F}_{2.20}$	5.889	536	2.0×10^{-2}	0.36
$\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{F}_{2.10}$	5.922	550	1.8×10^{-2}	0.38
$\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.60}\text{F}_{2.20}$	6.036	528	1.3×10^{-5}	0.71
$\text{Rb}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{F}_{2.10}$	6.077	500	7.7×10^{-4}	0.31
$\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.55}\text{In}_{0.05}\text{F}_{2.20}$	6.071	500	7.3×10^{-4}	0.32
$\text{Rb}_{0.45}\text{Bi}_{0.50}\text{In}_{0.05}\text{F}_{2.10}$	6.085	500	6.4×10^{-4}	0.28
$\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.50}\text{In}_{0.10}\text{F}_{2.20}$	6.016	500	1.6×10^{-4}	0.36
$\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.45}\text{In}_{0.15}\text{F}_{2.20}$	6.007	500	2.0×10^{-5}	0.63

Ионная подвижность и проводимость твердых растворов в системе $\text{KF}\text{--}\text{BiF}_3\text{--}x\text{ZrF}_4$ ($2.5 \leq x \leq 10$ мол. %)

Параметр ячейки a флюоритового ТР состава $48.75\text{BiF}_3\text{--}48.75\text{KF}\text{--}2.5\text{ZrF}_4$ равен 5.9152 Å [9], что близко к параметру ячейки твердого раствора $40\text{KF}\text{--}60\text{BiF}_3$ ($a = 5.889 \text{ Å}$ [21]). Можно заметить, что, несмотря на меньший ионный радиус циркония по сравнению с висмутом и калием (соответственно 0.84, 1.17 и 1.51 Å для КЧ 8 [35]), параметр ячейки при допировании увеличился. Дифрактограмма образца $47.5\text{BiF}_3\text{--}47.5\text{KF}\text{--}5\text{ZrF}_4$ сходна с дифрактограммой соединения $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$, имеющего удвоенное значение параметра решетки. Параметр ячейки этой фазы ($5,893 \text{ Å}$) заметно меньше, чем содержащей 2.5 мол.% ZrF_4 [9].

На дифрактограммах образца состава $45\text{BiF}_3\text{--}45\text{KF}\text{--}10\text{ZrF}_4$ помимо фазы, изоструктурной $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$, наблюдались дополнительные малоинтенсивные неидентифицируемые рефлексы. На основании данных ДСК и ЯМР ^{19}F данная фаза была отнесена к примеси соединения K_2ZrF_6 .

Для ТР исследованной системы характерно наличие ионных движений с низкой энергией активации – состояние жесткой решетки по данным ЯМР ^{19}F реализуется ниже 150 К [12]. Частоты локальных движений, положение обменного сигнала и ход трансформации спектров (рис. 3, 4) определяются концентрацией ZrF_4 . В ТР, содержащих 2,5 и 5 мол.% ZrF_4 , узкая линия в спектре появляется при температуре 220 К, а ее сдвиг составляет 109 и 112 м.д. соответственно. При 250 К площадь узкой компоненты в спектрах указанных образцов составляет более 55 % общей площади спектра, тогда как площадь обменной линии в спектре ТР, содержащего 10 мол.% ZrF_4 , не превышает 4 % при этой температуре.

Зависимость сдвига обменного сигнала от концентрации допанта свидетельствует о том, что описываемые движения имеют место в локальном окружении атома циркония. Низкая энергия активации локальных ионных движений может быть связана с образованием кубооктаэдрического кластера 8:12:0 (рис. 1), характеризующегося нарушением периодичности анионной упаковки во флюоритовой решетке при сохранении координационного числа металла, равного восьми, и образованием структурных пустот. Расположение атомов в таком кластере повторяет построение структуры упорядоченной фазы $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ [22], поэтому закономерно, что дифрактограммы ТР схожи с дифрактограммами $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ при высокой концентрации ZrF_4 в образце. С повышением температуры до 450 К частоты обмена возрастают, что приводит к трансформации спектров ЯМР всех твердых растворов к одиночной линии лоренцевой формы с полушириной 1.2 кГц (рис. 3, 4). Химический сдвиг (ХС) обменных линий составляет 104–111 м.д., что близко к значениям, характерным для спектров ЯМР ТР в системе $\text{BiF}_3\text{-KF}$ (105–111 м.д.) [21]. Указанное значение полуширины линии в спектре ЯМР свидетельствует о наличии трансляционной диффузии фтора в исследованных твердых растворах при температурах выше 350–400 К.

Величина ионной электропроводности (рис. 5) ТР зависит от содержания ZrF_4 в образце. Так же, как и для ТР в системе KF-BiF_3 , наблюдается увеличение электропроводности при приближении к составу с эквимолярными количествами фторидов висмута и калия. При этом если для двухкомпонентной системы однофазный ТР указанного состава не может быть получен, то в системе, содержащей тетрафторид циркония, ТР $48.75\text{BiF}_3\text{-}48.75\text{KF}\text{-}2.5\text{ZrF}_4$ и $47.5\text{BiF}_3\text{-}47.5\text{KF}\text{-}5\text{ZrF}_4$ были получены однофазными. Можно заметить, что введение дополнительного количества тетрафторида циркония в систему при сохранении отношения количеств висмута и калия приводит к уменьшению электропроводности. Возможными причинами такого эффекта могут быть образование прочно связанных ассоциатов и комплексов анионов фтора с катионами циркония,

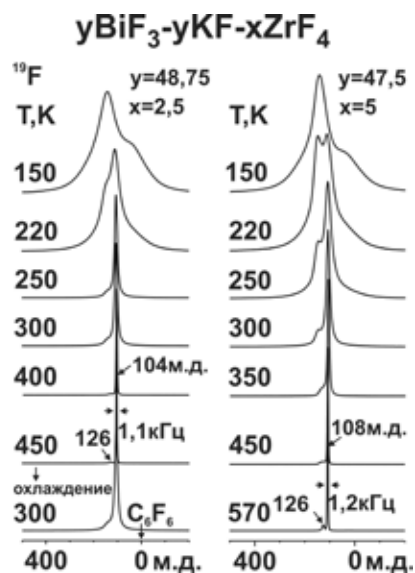


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{19}F исследованных ТР при вариациях температуры

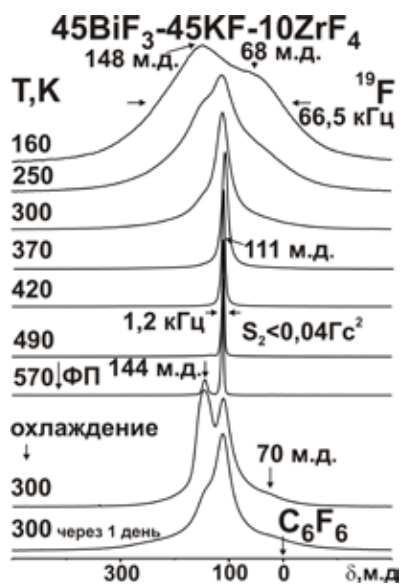


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{19}F твердого раствора $\text{Bi}_{0,45}\text{K}_{0,45}\text{Zr}_{0,10}\text{F}_{2,2}$ при разных температурах

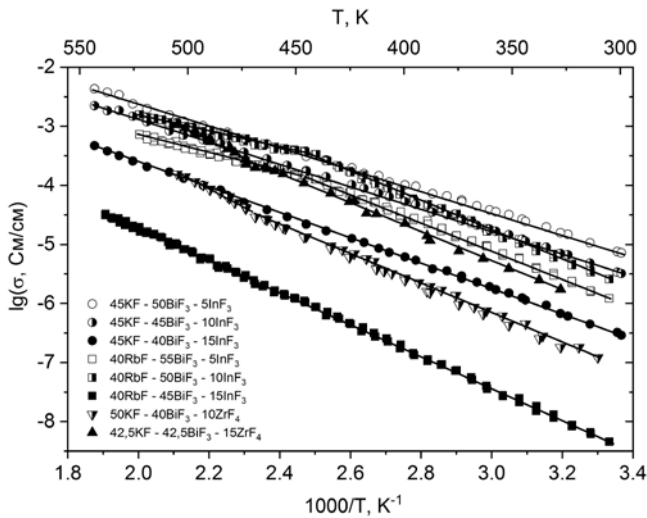


Рис. 5. Температурные зависимости ионной проводимости твердых растворов в исследованных тройных системах

что приводит к уменьшению числа носителей тока, и уменьшение параметра решетки ТР вследствие малого ионного радиуса циркония. Оба указанных фактора тесно связаны с возможностью образования цирконием восьмикоординированного окружения и кубооктаэдрического кластера.

Можно заключить, что при низких концентрациях тетрафторида циркония исследованные твердые растворы могут быть использованы в качестве ТЭЛ с высокой ионной проводимостью $\sim 10^{-2} - 10^{-4}$ См/см.

Ионная подвижность и проводимость твердых растворов $K_{0.45}Bi_{0.55-x}In_xF_{2.1}$

Как и для ТР, содержащих тетрафторид циркония, допирование кубических ТР, образующихся в системе $KF-BiF_3$, фторидом индия приводит к резкому снижению энергии активации локальных движений во фторидной подрешетке твердых растворов $K_{0.45}Bi_{0.55-x}In_xF_{2.1}$ ($x \leq 0.10$) [20] по сравнению с ТР в двухкомпонентной системе $KF-BiF_3$. Как можно видеть из температурных зависимостей полуширины спектров ЯМР ^{19}F ТР (рис. 6), в области температур 150–250 К не наблюдается выхода зависимости на плато, что свидетельствует об отсутствии локальных ионных движений. Жесткая решетка для твердых растворов $K_{0.45}Bi_{0.55-x}In_xF_{2.1}$ ($x = 0,5$ и $0,10$) реализуется ниже 150 К.

Характерным отличием спектров ТР, содержащих InF_3 , является наличие компонент в области сильного магнитного поля, которую можно связать с ионами фтора, входящими в координацию индия (рис. 7, б). ХС асимметричной линии в спектре ЯМР ^{19}F соединения InF_3 в области температур 300–450 К равен -25 ± 5 м.д. Аналогичные сигналы примесных кластеров в сильнополевой области наблюдались в спектрах ЯМР ^{19}F для флюоритовых ТР $Pb_{1-x}Al_xF_{2+x}$, $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$ [7, 8, 16, 31].

При температурах выше 200 К в спектре ТР $K_{0.45}Bi_{0.50}In_{0.05}F_{2.1}$ (рис. 7) регистрируется узкая компонента с полушириной $\approx 3,7$ кГц и $\delta = 111$ м.д., что свидетельствует о появлении мобильных ионов фтора. С повышением температуры интегральная интенсивность этой компоненты растет, и выше 320 К в спектре ЯМР остается

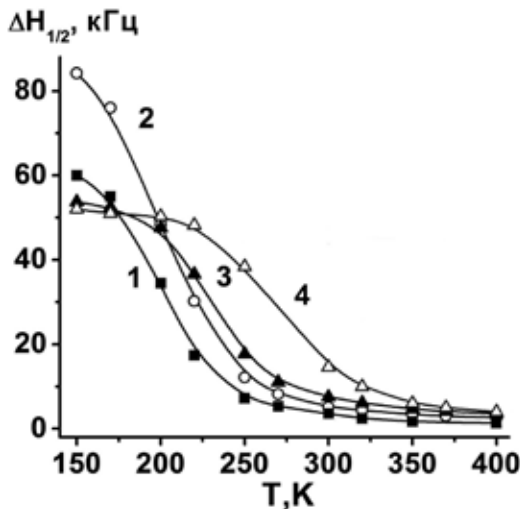


Рис. 6. Температурные зависимости ширины $\Delta H_{1/2}$ спектров ЯМР ^{19}F ТР $K_{0.45}Bi_{0.55-x}In_xF_{2.1}$ ($x = 0$ (3), $0,05$ (1), $0,1$ (2)) и $KBiF_4$ (4)

практически одна линия лоренцевой формы с ХС 102 м.д. и шириной 3.3 кГц, что свидетельствует о доминирующей роли трансляционной диффузии ионов фтора в твердом растворе. Можно отметить, что при высокой температуре становится заметна асимметрия обменной линии, что связано с неполным усреднением тензора магнитного экранирования фтора при диффузии.

Трансформация спектров ЯМР ^{19}F твердого раствора $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.45}\text{In}_{0.10}\text{F}_{2.10}$ при температурах 150–420 К протекает аналогично. Ниже 200 К спектры ЯМР состоят из двух асимметричных линий с $\delta \approx 155$ и -10 м.д. Увеличенная интенсивность компоненты с ХС -10 м.д. подтверждает предположение о принадлежности этой компоненты к фтору, входящему в координационное окружение индия. Регистрация в спектре компоненты, которую можно отнести к трансляционно-

подвижным ионам фтора, происходит при 220 К. Число мобильных ионов фтора растет по мере повышения температуры, и при 350 К спектр ЯМР состоит из двух компонент с ХС 97 и -10 м.д. шириной 4.4 и 20.3 кГц соответственно. При дальнейшем повышении температуры становится заметной остаточная анизотропия магнитного экранирования, проявляющаяся в асимметрии линии ЯМР. Параметры спектров указывают на доминирующую роль диффузии во фторидной подрешетке твердого раствора $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.45}\text{In}_{0.10}\text{F}_{2.1}$ выше 350 К. При этом в составе ТР остаются ионы фтора, расположенные в координации катионов In^{3+} , не участвующие в ионном транспорте. При 420 К на их долю приходится $\approx 7\%$ от общего количества ионов фтора в образце.

Отсутствие изменений в спектрах ЯМР ^{19}F (жесткая решетка) образца $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.40}\text{In}_{0.15}\text{F}_{2.10}$ наблюдается в более широкой области температур (150–250 К). Интенсивность компоненты с ХС -10 м.д. также заметно увеличена по сравнению с составами, содержащими 5 и 10 мол.% InF_3 .

Помимо интенсивной узкой компоненты при 420 К в спектрах ЯМР ^{19}F наблюдается достаточно широкая симметричная линия с ХС ~ -15 м.д., площадь которой зависит от содержания InF_3 в образце. Эта компонента, очевидно, относится к ионам фтора, находящимся в локальном окружении катионов индия, но принимающим участие только в реориентационном движении. Можно предположить что в структуре твердого раствора наряду с кубооктаэдрическими кластерами, ионы которых участвуют в трансляционной диффузии, образуются октаэдрические кластеры, в которых движения фторидных группировок ограничены реориентациями. По мере увеличения концентрации индия доля октаэдрических кластеров возрастает. Ход температурной трансформации спектров ТР с октаэдрическими кластерами напоминает таковой для ТР на основе $\beta\text{-PbF}_2$, допированного фторидами алюминия и галлия [8], где, в соответствии с особенностями кристаллохимии этих элементов, их малым ионным радиусом могут формироваться только октаэдрические кластеры.

Проводимость ТР $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.55-x}\text{In}_x\text{F}_{2.1}$ (рис. 5) подчиняется аррениусовской зависимости $\sigma = (A/T)\exp(-E_a/kT)$. На зависимости для образца $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{F}_{2.1}$ наблюдается слабый рост проводимости из-за фазового перехода, сопровождающийся изменением E_a . В образцах, легированных InF_3 , этот переход не наблюдался. В общем введение InF_3 в матрицу KBiF_4 приводит к монотонному снижению проводимости и увеличению энергии активации

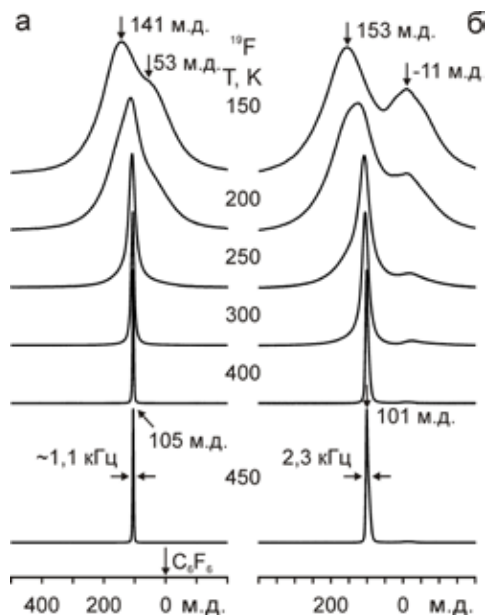


Рис. 7. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F ТР $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{F}_{2.10}$ (а) и $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.50}\text{In}_{0.05}\text{F}_{2.10}$ (б) при вариациях температуры

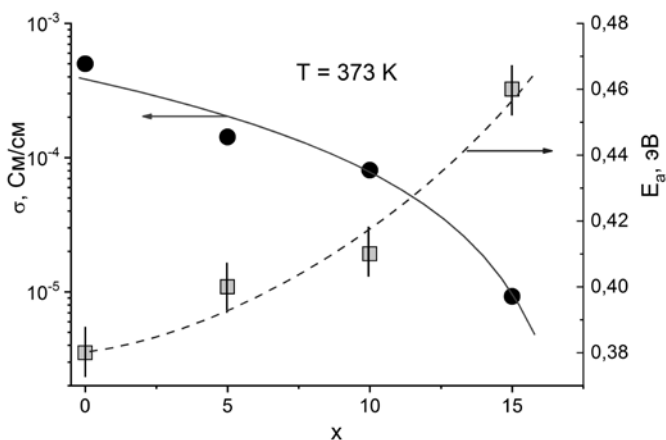


Рис. 8. Зависимость проводимости твердых растворов $K_{0.45}Bi_{0.55-x}In_xF_{2.1}$ от содержания InF_3

40 BiF_3 -15 InF_3 , линейно уменьшаются по закону Вегарда и составляют 5.9221, 5.9066, 5.8928 и 5.8851 Å соответственно. Данные по проводимости согласуются с оценкой частоты ионных движений по данным ЯМР ^{19}F [20], согласно которым концентрация анионов $(F_i)_{In}$ монотонно увеличивается с увеличением x , а частота прыжков иона v_c , оцененная на основе модели БПП [1], уменьшается с увеличением x .

Ионная подвижность и проводимость в твердых растворах $Rb_{0.4}Bi_{0.60-x}In_xF_{2.2}$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.15$)

Среди ТР в системе $RbF-BiF_3$ наибольшие значения проводимости были получены для $Rb_{0.45}Bi_{0.55}F_{2.10}$ [36] (см. таблицу). Увеличение концентрации фторида висмута приводит к падению проводимости на несколько порядков, увеличению энергии активации проводимости. Эти эффекты являются результатом уплотнения структуры из-за меньшего ионного радиуса Bi^{3+} по сравнению с ионом Rb^+ . С учетом поляризуемости и размеров ионных радиусов индия и висмута ($\alpha(Bi^{3+}) = 3.95 \text{ \AA}^3$, $\alpha(In^{3+}) = 1.95 \text{ \AA}^3$, $r(Bi^{3+}) = 1.31 \text{ \AA}$, $r(In^{3+}) = 0.94$) [34, 35] можно было бы сделать вывод о неизбежном ухудшении транспортных свойств твердых растворов, легированных индием. Однако допирование $Rb_{0.40}Bi_{0.60}F_{2.20}$ умеренными количествами InF_3 приводит к увеличению ионной проводимости твердого раствора (рис. 5). Образец $Rb_{0.4}Bi_{0.5}In_{0.1}F_{2.2}$ имеет проводимость на 3 порядка выше при 450 К по сравнению с нелегированным образцом $Rb_{0.40}Bi_{0.60}F_{2.20}$ с равным количеством RbF . Увеличение проводимости может быть связано с увеличением среднего координационного числа трехвалентного металла, связанным с легированием, увеличением концентрации кубооктаэдрических кластеров, построенных из межузельных ионов фтора, и увеличением параметра ячейки (см. таблицу). Подобное увеличение проводимости при умеренных концентрациях легирующей примеси наблюдалось для твердых растворов, легированных InF_3 , на основе $\beta-PbF_2$ [29]. Снижение проводимости при $x > 0.10$ связано с уменьшением параметра ячейки, что может быть вызвано переходом трехвалентного металла к более низким координационным числам в узлах, где два атома индия находятся поблизости друг от друга.

Данные ЯМР ^{19}F указывают на отсутствие движений ионов фтора ниже 200 К в твердых растворах $Rb_{0.4}Bi_{0.60-x}In_xF_{2.2}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$) [36]. Выше 200 К в спектрах (рис. 9) регистрируется новая компонента лоренцевой формы с шириной ≈ 12 кГц и ХС 117 м.д., свидетельствующая о появлении мобильных ионов фтора. При повышении температуры

проводимости (рис. 8). Наблюдаемый эффект можно объяснить преимущественным формированием октаэдрических кластеров (ионов InF_6^{3-}), характеризующихся высокой прочностью связи $In-F$. Вследствие малого ионного радиуса индия имеет место уплотнение кристаллической решетки. Значения постоянной решетки, оцененные по данным порошковой рентгеновской дифракции для образцов 45KF-55 BiF_3 , 45KF-50 BiF_3 -5 InF_3 , 45KF-45 BiF_3 -10 InF_3 , 45KF-

интенсивность узкой компоненты растет, и при температуре 300 К спектр представляет собой узкую симметричную обменную линию. Полуширина спектра $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.55}\text{In}_{0.05}\text{F}_{2.2}$ при температуре 350 К составляет 1.8 кГц, а ХС – 110 м.д. Полученные данные указывают на развитие трансляционной диффузии во фторидной подрешетке ТР, которая становится доминирующим процессом выше 320 К.

Заметным отличием спектров ТР $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.50}\text{In}_{0.10}\text{F}_{2.2}$ является присутствие в спектре ЯМР ^{19}F компоненты в области сильного поля, связываемой с фтором, входящим в координационное окружение индия (рис. 9). Интегральная интенсивность этой компоненты существенно уменьшается в температурном интервале 150–300 К, что свидетельствует об участии фтора из окружения индия в процессе трансляционной диффузии. Трансформация части спектра, расположенной в низкополевой области, аналогична наблюдавшейся для ТР $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.55}\text{In}_{0.05}\text{F}_{2.2}$. Узкая компонента в спектре появляется при температуре выше 210 К. Доминирующим процесс диффузии становится при температуре 410 К, при которой практически весь спектр представлен одной компонентой лоренцевой формы с ХС = 106 м.д. и полушириной ≈ 3 кГц, свидетельствующей о развитии трансляционной диффузии во фторидной подрешетке ТР.

Следует отметить, что интегральная интенсивность компоненты в области сильного магнитного поля, связываемой с координационным окружением индия, остается практически постоянной в области температур 400–450 К. Учитывая ХС (7 м.д.), полуширину (~ 20 кГц) и характер температурной трансформации этой компоненты, можно утверждать, что она принадлежит реориентирующимся октаэдрическим комплексам InF_6^{3-} .

Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР ТР $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.45}\text{In}_{0.15}\text{F}_{2.2}$ аналогична описанной выше для ТР, содержащего 10 мол.% InF_3 , за исключением более высокой интенсивности компоненты в области сильного магнитного поля. Регистрация обменной компоненты начинается при температуре 210 К, а при 420 К спектр состоит из двух компонент с ХС 107 и 0 м.д. шириной ~ 4.5 и 14 кГц. Данные ЯМР указывают на развитие диффузии во фторидной подрешетке твердого раствора, которая становится доминирующим процессом выше 400 К.

Частота диффузионных движений ν_c фторид-иона может быть связана с полушириной линии ЯМР ν при помощи следующего выражения, полученного с использованием теории Бломбергера–Перселла–Паунда [1]:

$$\nu_c = \alpha (\nu - \nu_\infty) / \text{tg}[(\pi/2)(\nu^2 - \nu_\infty^2) / (\nu_0^2 - \nu_\infty^2)].$$

Здесь ν_∞ – полуширина линии ЯМР в пределе бесконечно высокой частоты диффузионных движений, ν_0 – ширина спектра в состоянии жесткой решетки, α – постоянная, зависящая от формы спектра. Поскольку сравниваются спектры близкой формы, α было нами выбрано равным 1. Значения ν_0 и ν_∞ определялись при помощи экстраполяции зависимо-

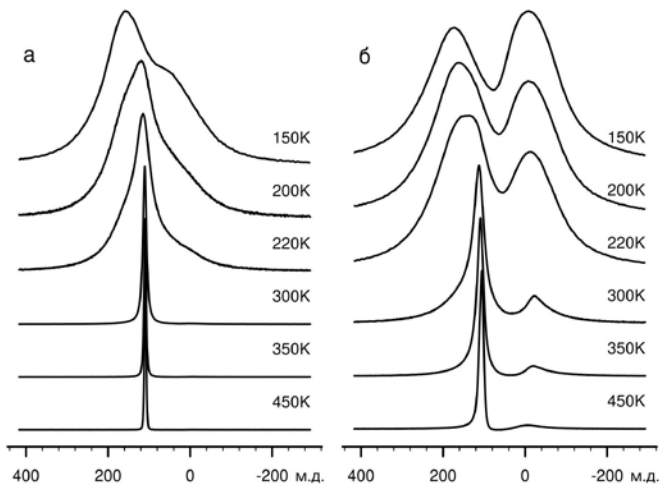


Рис. 9. Спектры ЯМР ^{19}F ТР $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.55}\text{In}_{0.05}\text{F}_{2.20}$ (а) и $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.55}\text{In}_{0.05}\text{F}_{2.20}$ (б) при некоторых температурах

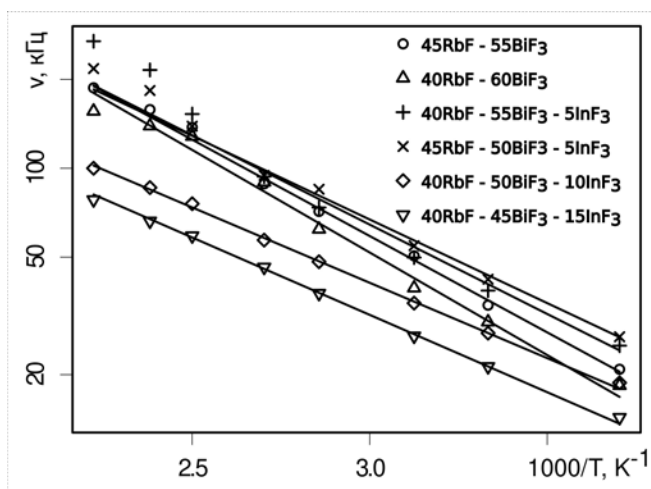


Рис. 10. Температурные зависимости корреляционной частоты диффузионных движений для исследованных ТР в системе RbF–BiF₃–InF₃

зывая на наличие нескольких механизмов и путей диффузии в этих ТР. Для ТР с наибольшей концентрацией InF₃ (40RbF–50BiF₃–10InF₃ и 40RbF–45BiF₃–15InF₃) наблюдаются наиболее низкие частоты ионных движений, что согласуется с данными импедансной спектроскопии и уменьшением параметра ячейки в этих образцах.

Заключение

Установлено, что зависимость параметров ячейки, ионной подвижности и проводимости от концентрации примеси фторидов индия и циркония для флюоритовых твердых растворов в системах Kf–BiF₃–ZrF₄ и K(Rb)F–BiF₃–InF₃ не является монотонной. При малых концентрациях легирующей примеси (≤10 %) проводимость твердого раствора Rb_{0.40}Bi_{0.50-x}In_xF_{2.20} увеличивается до 3 порядков при 450 К (рис. 5), что сопровождается увеличением параметра ячейки [36], несмотря на меньший ионный радиус индия по сравнению с висмутом. Этот эффект предположительно связан с более легкими условиями образования кубооктаэдрических кластеров 8:12:0 во флюоритовом твердом растворе в системе RbF–BiF₃–InF₃. Образование кластера приводит к появлению нескольких межузельных и вакантных позиций, которые способствуют диффузии фторид-иона. Координационное число 8 не является характерным для In³⁺, однако соответствующие соединения индия известны [18, 35]. Факт повышения ионной электропроводности флюоритового твердого раствора при допировании InF₃ (например, для ТР на основе RbF₂ [30, 29, 38, 39]) сам по себе может служить указанием на формирование восьмикоординированных комплексов индия в его структуре.

При $x > 0.10$ формированию дефектных кластеров препятствуют соседние узлы ионов индия, и в игру вступают факторы малого ионного радиуса и поляризуемости катионов индия. Для твердых растворов в системах Kf–BiF₃–ZrF₄ и Kf–BiF₃–InF₃ преимущественное образование октаэдрических комплексов примесного металла приводит к уменьшению параметра решетки и снижению ионной подвижности и проводимости.

сти $\nu(T)$ и ее линеаризации в аррениусовых координатах ($\ln(\nu_c)$ vs $1/T$). Сравнение высокотемпературных ($T > 270$ К) участков полученных кривых (рис. 10) показало, что корреляционные частоты движений исследованных образцов в системе RbF–BiF₃ близки. Несколько более интенсивными диффузионными процессами характеризуются образцы 40RbF–55BiF₃–5InF₃ и 45RbF–50BiF₃–5InF₃. Частоты диффузионного движения для этих образцов при температурах выше 400 К отклоняются от аррениусовских зависимостей, указывая

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Иностранная литература, 1963. 552 с.
2. Вопилов В.А., Лившиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Соболев Б.П. Подвижность ионов фтора в твердых электролитах со структурой гагаринита // Ядерный магнитный резонанс и структура кристаллов: сб. трудов / отв. ред. Э.П. Зеер. Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1984. С. 158–164.
3. Габуда С.П., Лундин А.Г. Внутренняя подвижность в твердом теле. Новосибирск: Наука, 1986. 176 с.
4. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. 616 с.
5. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2010. 1000 с.
6. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы (III). Владивосток: Дальнаука, 2004. 298 с.
7. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Слободюк А.Б., Полянцева М.М., Бровкина О.В. Ионная подвижность в твердых растворах с флюоритовой структурой $Pb_{0.9}M_{0.1}F_{2.1}$ ($M = Bi, In$) и $Pb_{0.9}Bi_{0.05}In_{0.05}F_{2.1}$ // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59, № 7. С. 1632–1639. DOI: 10.26902/JSC20180708.
8. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Синебрюхов С.Л., Тарарако Е.А., Гончарук В.К., Гнеденков С.В., Сергиенко В.И. Ионная подвижность, ионный транспорт и механизмы переноса заряда в твердых растворах $(1-x)PbF_2-xMF_n$ по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 6. С. 643–656.
9. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б., Полянцева М.М., Улихин А.С., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. Ионная подвижность и проводимость в твердых растворах в системе $KBiF_4-ZrF_4$ // Электрохимия. 2015. Т. 51, № 6. С. 589–594. DOI: 10.7868/S0424857015060080.
10. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Игнатъева Л.Н., Гончарук В.К. Ионная подвижность и строение стекол на основе фторидов индия и висмута по данным ИК и ЯМР ^{19}F спектроскопии // Физика и химия стекла. 2000. Т. 26, № 2. С. 287–291.
11. Кавун В.Я., Сорокин Н.И., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. Подвижность ионов фтора и электропроводность стекол системы $InF_3-BaF_2-BiF_3$ // Неорганические материалы. 2001. Т. 36. С. 1008–1010.
12. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Полянцева М.М., Ярошенко Р.М., Гончарук В.К. Фазовые переходы и ионная подвижность в твердых растворах в системе $BiF_3-KF-ZrF_4$ // Журн. структур. химии. 2015. Т. 56, № 4. С. 698–701. DOI: 10.15372/JSC20150406.
13. Berastegui P., Hull S. Structure and conductivity of some fluoride ion conductors // Solid State Ionics. 2002. Vol. 154–155. P. 605–608. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00504-0.
14. Chartier C., Grannec J., Reau J.M., Portier J., Hagenmuller P. Synthesis and anionic conductivity study of the phases of the sodium fluoride-bismuth trifluoride system // Mater. Res. Bull. 1981. Vol. 16, N 9. P. 1159–1166. DOI: 10.1016/0025-5408(81)90293-2.
15. El Omari M., Hafidi E., El Omari M., Abaouz A., Yacoubi A., Reau J.M., Senegas J. Short-range order and diffusion processes in the $Na_{1-x}BiF_{1+2x}$ anion-excess solid solution // Mater. Lett. 2002. Vol. 53, N 3. P. 138–144. DOI: 10.1016/S0167-577X(01)00462-1.
16. El Omari M., Senegas J., Reau J.M. Short-range order and F^- ion diffusion inside the $Pb_{1-x}Al_xF_{2+x}$ solid solution. Part I: ^{19}F -NMR investigation // Solid State Ionics. 1997. Vol. 100. P. 233–240. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00340-8.
17. El Omari M., Réau J.M., Sénégas J., Serov T.V., Ardashnikova E.I., Dolgikh V.A. The nature of anionic clusters in anion excess fluorite-type oxide/fluoride solid solutions in $MF-BiF_3-BiOF$ systems ($M = Na, K$) // J. Fluor. Chem. 2002. Vol. 113, N 1. P. 37–45. DOI: 10.1016/S0022-1139(01)00467-5.
18. Gayvoronskaya K.A., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Kavun V.Y. Synthesis and investigation of a new coordination compound: Ammonium octafluoridoindate-zirconate heptahydrate $NH_4InZrF_8 \cdot 7H_2O$ // J. Fluor. Chem. 2015. Vol. 180. P. 144–151. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2015.09.008.
19. Hagenmuller P., Reau J.M., Lucat C., Matar S., Villeneuve G. Ionic conductivity of fluorite-type fluorides // Solid State Ionics. 1981. Vol. 3–4. P. 341–345. DOI: 10.1016/0167-2738(81)90110-7.
20. Kavun V.Y., Uvarov N.F., Slobodyuk A.B., Polyantsev M.M., Ulihin A.S., Merkulov E.B., Goncharuk V.K. Ion mobility and conductivity in the $K_{0.45}Bi_{0.55-x}In_xF_{2.1}$ solid solutions with fluorite structure according to ^{19}F NMR and conductivity data // Solid State Ionics. 2019. Vol. 330. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.12.004.
21. Kavun V.Y., Uvarov N.F., Ulihin A.S., Slobodyuk A.B., Merkulov E.B., Yaroshenko R.M., Goncharuk V.K. Transport properties of fluorite-structured solid solutions in the $KF-BiF_3$ and $PbF_2-MF-BiF_3$ systems ($M=K, Cs$) studied by ^{19}F NMR and conductivity measurements // Solid State Ionics. 2012. Vol. 225. P. 645–648. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.04.028.
22. Laborde P., Villeneuve G., Reau J.M., Hagenmuller P. Study on the fluorine-19 NMR of the solid solution $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ and the ordered phase potassium bismuth fluoride (KBi_3F_{10}) // Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. Vol. 537. P. 40–52.
23. Lucat C., Rhandour A., Reau J.M., Portier J., Hagenmuller P. Fast ionic conduction of fluorides with the fluorite-type structure // J. Solid State Chem. 1979. Vol. 29, N 3. P. 373–377. DOI: 10.1016/0022-4596(79)90194-4.
24. Lucat C., Sorbe P., Portier J., Reau J.M., Hagenmuller P., Grannec J. Synthesis and study of the anionic conductivity of new $MBiF_4$ ($M = K, Rb, Tl$) electrolytes // Mater. Res. Bull. 1977. Vol. 12, N 2. P. 145–149. DOI: 10.1016/0025-5408(77)90156-8.

25. Matar S., Reau J.M., Villeneuve G., Soubeyrou J.L., Hagenmuller P. Ionic conductivity, NMR and neutron diffraction of the fluorite rubidium bismuth fluoride ($\text{Rb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$) and of the ordered phase $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ // *Radiation Effects*. 1983. Vol. 75, N 1–4. P. 55–60. DOI: 10.1080/00337578308224683.
26. Matar S., Reau J.M., Lucat C., Grannec J., Hagenmuller P. Synthesis and study of the ionic conductivity of the phases of the potassium tetrafluorobismuthate(III)-bismuth trifluoride and rubidium tetrafluorobismuthate(III)-bismuth trifluoride // *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15, N 9. P. 1295–1301. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90034-3.
27. Reau J.M., Grannec J., Lucat C., Chartier C., Matar S., Portier J., Hagenmuller P. Anionic conductivity of some bismuth fluorides with fluorite-type structure // *Journ. of Fluorine Chemistry*. 1982. Vol. 19, N 3–6. P. 363–368. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)83138-3.
28. Reau J.M., Hagenmuller P. Correlations between clusterization and electrical properties within fluorite-type anions excess solid solutions: setting of a model // *Applied Physics A*. 1989. Vol. 49, N 3–12. P. 3–12. DOI: 10.1007/BF00615459.
29. Reau J.M., Senegas J., Laval J.P., Frit B. Diffusion and short-range order in $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) super-ionic conductor // *Solid State Ionics*. 1988. Vol. 31, N 2. P. 147–157. DOI: 10.1016/0167-2738(88)90299-8.
30. Reau J.M., Matar S., Kacim S., Champarnaud-Mesjard J.C., Frit B. Etude des proprietes de conductivite ionique des phases appartenant au systeme $\text{PbF}_2\text{-InF}_3$. // *Solid State Ionics*. 1982. Vol. 7, N 2. P. 165–170. DOI: 10.1016/0167-2738(82)90010-8.
31. Reau J.M., Hagenmuller P. Fast ionic conductivity of fluorine anions with fluorite -or tysonite-type structures // *Reviews in Inorganic Chemistry*. 1999. Vol. 19, N 1–2. P. 45–77. DOI: 10.1515/REVIC.1999.19.1-2.45.
32. Réau J.M., Wahbi M., Sénégas J., Hagenmuller P. Setting-up of a generalized clustering model in fluorite-type anion excess solid solutions // *Physica status solidi (b)*. 1992. Vol. 169, N 2. P. 331–337. DOI: 10.1002/pssb.2221690206.
33. Senegas J., Chartier C., Grannec J. Nuclear magnetic resonance study of diffusive phenomena in phases of the sodium fluoride-bismuth trifluoride system // *J. Solid State Chem.* 1983. Vol. 49, N 1. P. 99–106.
34. Shannon R.D., Fischer R.X. Empirical electronic polarizabilities in oxides, hydroxides, oxyfluorides, and oxychlorides // *Physical Review B*. 2006. Vol. 73, N 23. P. 235111.
35. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica. Section A*. 1976. Vol. 32, N 5. P. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
36. Slobodyuk A.B., Kavun V.Y., Uvarov N.F., Merkulov E.B., Polyantsev M.M. NMR and complex impedance study of ionic motion in new $\text{Rb}_{0.4}\text{Bi}_{0.6-x}\text{In}_x\text{F}_{2.2}$ solid solutions with fluorite-type structure // *Solid State Ionics*. 2021. Vol. 360. P. 115545. DOI: 10.1016/j.ssi.2020.115545.
37. Soo S.K., Senegas J., Reau J.M., Wahbi M., Hagenmuller P. Fluorine-19 NMR investigation of quenched strontium bismuth fluoride ($\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+2x}$) solid solutions: correlations between short range ordering and ionic conductivity // *J. Solid State Chem.* 1993. Vol. 104, N 2. P. 215–225. DOI: 10.1006/jssc.1993.1156.
38. Wahbi M., Réau J.M., Sénégas. Mise en évidence de nouveaux matériaux conducteurs ioniques de l'ion F^- au sein du système ternaire $\text{PbF}_2\text{-InF}_3\text{-BiF}_3$ // *Physica status solidi (a)*. 1991. Vol. 125, N 2. P. 517–527. DOI: 10.1002/pssa.2211250212.
39. Wahbi M., Réau J.M., Sénégas J. New fast F^- ionic conductors in the $\text{PbF}_2\text{-InF}_3\text{-ZrF}_4$ system // *Materials Letters*. 1992. Vol. 13, N 4. P. 218–224. DOI: 10.1016/0167-577X(92)90223-7.
40. Wahbi M., Reau J.M., Senegas J., Hagenmuller P. Optimization of fluoride ion conduction in new fluorite-type anion excess solid solutions involving two substitutional cations // *Solid State Ionics*. 1993. Vol. 59, N 1–2. P. 83–92. DOI: 10.1016/0167-2738(93)90233-S.
41. Yamada K., Ohnuki Y., Ohki H., Okuda T. New anionic conductor KSbF_4 with fluorite structure // *Chem. Lett.* 1999. N 7. P. 627–628.

УДК 548.736+546.831.4+543.442.2+543.424.2+543.429.23

DOI: 10.37102/0869-7698_2021_219_05_09

Н.А. ДИДЕНКО, Е.И. ВОЙТ, К.А. САЯНКИНА, А.Б. СЛОБОДЮК,
А.В. ГЕРАСИМЕНКО

Влияние гидратного числа на строение, термические свойства и характер ионной подвижности в кристаллогидратах фторидоцирконатов с катионами цинка

Рассмотрено влияние гидратного числа на строение, термические свойства и характер колебательных и ЯМР-спектров ряда кристаллогидратов фторидоцирконатов $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O - ZnZrF_6 \cdot 6H_2O - ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ с разным стехиометрическим отношением F/Zr при одном и том же внешнесферном катионе и одинаковой структурной функции молекул H_2O . Прослежен ход структурных трансформаций в процессе дегидратации указанных соединений, установлена его связь со стехиометрией соединения. Колебательные спектры изученных кристаллогидратов фторидоцирконатов цинка получены, проанализированы, сопоставлены между собой, выявлена связь соединений с особенностями их строения. Дополнены, систематизированы и обобщены данные ЯМР-исследований указанных соединений.

Ключевые слова: фторидоцирконат, кристаллическая структура, кристаллогидрат, колебательные спектры, ЯМР-спектры.

Effect of the hydration number on the structure, thermal properties and ionic mobility in fluoridezirconates crystallohydrates with zinc cations. N.A. DIDENKO, E.I. VOIT, K.A. SAYANKINA, A.B. SLOBODYUK, A.V. GERASIMENKO (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The paper considers the effect of the hydration number on the structure, thermal properties, vibrational and NMR spectra of a number of crystal hydrates of fluoridezirconates $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O - ZnZrF_6 \cdot 6H_2O - ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ with different stoichiometric ratio F/Zr with the same outer-sphere cation and the structural role of the H_2O molecule. The structural transformations during a compound dehydration of the above compounds were followed and their relation to the compound stoichiometry was established. The vibrational spectra of the discussed crystalline hydrates of zinc fluoride zirconates were obtained, analyzed, compared and related to the features of their structure. The NMR data of the discussed compounds are expanded, systematized and summarized.

Key words: fluoridezirconate, crystal structure, crystalline hydrate, vibrational spectra, NMR spectra.

ДИДЕНКО Нина Алексеевна – научный сотрудник, ВОЙТ Елена Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, САЯНКИНА Ксения Анатольевна – младший научный сотрудник,*СЛОБОДЮК Арсений Борисович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ГЕРАСИМЕНКО Андрей Владимирович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).
*E-mail: ampy@ich.dvo.ru

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0265-2021-0001 Института химии ДВО РАН при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00279).

Введение

Комплексные фториды Zr(IV) – обширный класс разнообразных по составу и строению неорганических соединений, представляющих как практический, так и научный интерес [9, 12, 20]. Многие фторидоцирконаты при кристаллизации из насыщенных водных растворов, а также при их взаимодействии с парами воды из воздуха при определенных условиях содержат в своем составе молекулы H_2O .

Кристаллогидраты фторидоцирконатов условно можно разделить на две группы.

К первой группе относятся соединения, в которых центральный атом-комплексообразователь – Zr(IV) – наряду с атомами F координирован молекулами H_2O . Это группа разнолигандных комплексных соединений Zr. Анализ стехиометрических отношений F/Zr в структурно исследованных аквафторидных соединениях ($ZrF_4 \cdot 3H_2O$ [26], $ZrF_4 \cdot H_2O$ [29], $MZrF_5 \cdot H_2O$ (M – K, NH_4 , Cs) [16, 17, 31], $NH_4ZrF_5 \cdot 0,75H_2O$ [1], $Cs(Rb)_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ [17]) показывает, что вовлечение в координационную сферу Zr нейтральных лигандов H_2O происходит при отношениях $F/Zr \leq 5,25$. Центральный ион в структурах таких соединений характеризуется КЧ 7 и/или 8. В данном случае главным оказывается фактор стехиометрии (отношение F/Zr), который в значительной степени определяет координацию Zr. Как правило, молекулы H_2O , дополняя координационную сферу Zr, являются концевыми лигандами в Zr-полиэдрах. Исключение составляет только структура $ZrF_4 \cdot H_2O$, в которой атомы O являются мостиковыми при объединении двух полиэдров ZrF_8 по вершине. При вхождении в координационную сферу Zr молекул H_2O расстояния Zr–O достигают среднего значения $2,315 \text{ \AA}$, что превышает длины связей с концевыми атомами Zr–F_к и становится сопоставимым с длинами мостиковых связей Zr–F_м. В этом случае молекула H_2O , выступая как молекулярный лиганд, одновременно является деполимеризующим агентом анионного комплекса. В реакциях гидратации (дегидратации) аквафторидокомплексное соединение \leftrightarrow безводный фторидоцирконат проявляется конкурирующая способность молекул H_2O и мостиковых атомов F в отношении координационной сферы центрального атома, так как указанные лиганды близки по электронодонорным свойствам. Подтверждением тому служит, например, трансформация структуры при переходе $NH_4ZrF_5 \cdot H_2O$ в NH_4ZrF_5 [3].

Вторая группа кристаллогидратов фторидоцирконатов представлена соединениями, в которых молекулы H_2O являются компенсаторами координационной емкости внешнесферного катиона: в структурах таких соединений отношение F/Zr меняется в широком интервале (от 5 до 8), а внешнесферный катион обладает большой энтальпией гидратации. Как правило, это фторидоцирконаты с двухвалентными внешнесферными катионами различной степени гидратации, содержащие в своем составе аквакатионы $[M(H_2O)_n]^{2+}$ ($M^{2+} = Mg^{2+}(s^0), Mn^{2+}(d^5), Fe^{2+}(d^6), Co^{2+}(d^7), Ni^{2+}(d^8), Cu^{2+}(d^9), Zn^{2+}(d^{10})$).

К настоящему времени синтезировано и структурно исследовано большое число кристаллогидратов фторидоцирконатов с разным отношением F/Zr и разными гидратными числами, содержащих двухвалентные катионы. В основном изучены кристаллические структуры высоководных фторидоцирконатов двухзарядных катионов: $M_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$ (M – Cu^{2+}, Zn^{2+}) (F/Zr = 8) [23, 33], $Cu_3(ZrF_7)_2 \cdot 16H_2O$ (F/Zr = 7) [24], $[Ni(H_2O)_6]ZrF_6$ (F/Zr = 6) [28], $MZrF_6 \cdot 5H_2O$ (M – Mn, Mg) (F/Zr = 6) [14,27], $CuZrF_6 \cdot 4H_2O$ (F/Zr = 6) [25], $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ (F/Zr = 5) [34]. Маловодные кристаллогидраты фторидоцирконатов двухвалентных катионов практически не исследованы. Одним из методов получения низководных гидратов (безводных соединений) является термическая дегидратация соответствующих высоководных фаз, что делает актуальным изучение их термического поведения. Термоаналитические исследования некоторых соединений этой группы кристаллогидратов приведены в работе [7]. Данные ИК-спектроскопии $M(H_2O)_nZrF_6$ с разными двухвалентными катионами опубликованы в монографии [8].

В настоящем сообщении рассмотрен ряд кристаллогидратов фторидоцирконатов $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O - ZnZrF_6 \cdot 6H_2O - ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ с разным отношением F/Zr при одном

и том же внешнесферном катионе и одинаковой структурной функции молекул H_2O . Цель работы – сопоставить и обобщить результаты изучения влияния стехиометрического фактора и гидратного числа на изменение строения, термических свойств, вида колебательных и ЯМР-спектров, характера ионной (молекулярной) подвижности в рассматриваемых соединениях.

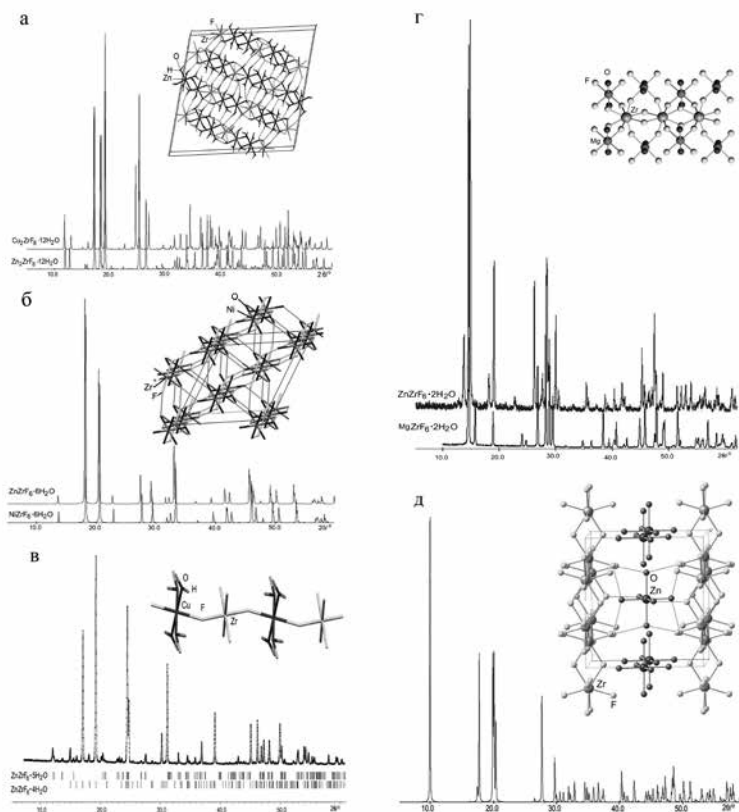
Экспериментальная часть

Подробные методики синтеза исследуемых соединений, условия регистрации их колебательных и ЯМР-спектров, термограмм и выполнения рентгеноструктурного эксперимента приведены в работах [4, 33, 34].

Результаты и обсуждение

Соединение $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{F}/\text{Zr} = 8$) изотипно $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [23, 33] (рис. 1, а). Его структура построена из мономерных комплексных анионов $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ и гексааквакатионов $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, которые объединены между собой в трехмерную постройку водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. В структуре определены два независимых атома Zr, в полиэдрах которых длины связи $\text{Zr}(1)-\text{F}$ находятся в диапазонах 2,056–2,159, $\text{Zr}(2)-\text{F}$ – от 2,074 до 2,146 Å [33]. Три неэквивалентных атома Zn координированы шестью атомами кислорода молекул H_2O по вершинам незначительно искаженных октаэдров (рис. 1). Длины связей $\text{Zn}-\text{O}$ находятся в интервале 2,0367–2,1638 Å. Образованные водой связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (2,8888–3,0842 Å) и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ (2,4923–3,0458 Å) объединяют комплексные анионы и катионы во всех направлениях.

Рис. 1. Рентгенограммы и фрагменты структур $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{NiZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (в), $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (г) и $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (д)



Согласно [4] соединение $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($F/Zr = 6$) изоструктурно $\text{NiZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $R\bar{3}, Z = 3$) [28] (рис. 1, б). Структура последнего построена из изолированных октаэдрических комплексных анионов $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ и катионов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, объединенных в трехмерный каркас средними по длине водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ ($2,735(6) \text{ \AA}$).

Строительными единицами соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($F/Zr = 6$), изоструктурного $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [25], являются октаэдрические анионы ZrF_6^{2-} и комплексные катионы $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, которые, чередуясь, формируют бесконечные цепи вдоль направления $[101]$ (рис. 1, в). В структуре $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ F-вершины Zr-полиэдров оказываются приближенными к атому Cu на расстояние $2,25 \text{ \AA}$ при длинах связей $\text{Cu}-\text{O} \approx 2,00 \text{ \AA}$, что позволяет интерпретировать общую координацию Cu^{2+} как искаженную октаэдрическую. То же самое, вероятно, характерно и для катионов Zn^{2+} в соединении $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

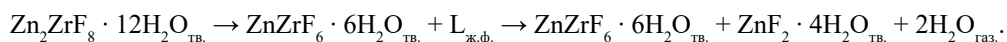
Кристаллогидрат $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($F/Zr = 6$) изоструктурен аналогичному соединению магния [4, 27] (рис. 1, з). Последний имеет каркасную кристаллическую структуру, состоящую из пересекающихся слоев, которые, в свою очередь, построены из реберносвязанных цепей ZrF_8 -додекаэдров, соединенных полиэдрами $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_4]$ с транс-положениями молекул H_2O . В структуре определены относительно слабые водородные связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ – от $2,844$ до $3,202 \text{ \AA}$ [27]. Дополнительные рефлексy на рентгенограммах $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ возникают в результате их гидратации молекулами воды из воздуха с образованием соответственно пента- и тригидрата.

Основу кристаллической структуры $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($F/Zr = 5$) [34] составляют параллельные плоскости (001) анионные слои состава $\frac{2}{\infty}[\text{ZrF}_3]^-$, построенные из реберносвязанных Zr-восьмивершинников, чередующихся со слоями комплексных октаэдрических катионов $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (рис. 1, д). Гидратированные катионы цинка H-связями ($2,669-2,773 \text{ \AA}$) объединяют фторидоцирконатные слои. В анионном слое также можно выделить простирающиеся вдоль направления $[100]$ цепи из связанных по ребрам $\text{F}(2)\cdots\text{F}(2)$ Zr-полиэдров. Цепи объединены между собой по ребрам $\text{F}(1)\cdots\text{F}(1)$. Два концевых атома фтора $\text{F}(3)$ расположены на поверхности слоев.

Структурные данные для кристаллогидрата $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ не получены, а для $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводится работа по определению структуры по порошковым рентгенодифракционным данным.

Термический анализ

Дегидратация $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ происходит ступенчато в несколько стадий с убылью массы, соответствующей последовательному отщеплению 2, 6, 2 и 2 молекул H_2O (рис. 2, а). Процессу дегидратации предшествует эндотермический эффект при $58 \text{ }^\circ\text{C}$ с незначительной убылью массы ($0,5-1,5 \%$), отвечающий инконгруэнтному плавлению (с разложением) исходного соединения по схеме:



Состав продуктов разложения подтвержден РФА. Исходя из полученных данных, можно предположить, что при достижении определенной температуры происходит разрыв H-связей, разрушение кристаллической решетки $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и распад соединения на две составные части: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{ZrF}_6$ в виде твердой и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_2$ в виде жидкой фазы. Дегидратация последней приводит к кристаллизации соединения $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [2]. На данный момент известен пример исследованного твердого кристаллогидрата состава $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3$ ($\text{KЧ Al} = 6$) с гексааквакатионами Al и изолированными фторид-ионами в структуре [35].

Дальнейшее нагревание приводит к последовательному постадийному отщеплению молекул воды из гидратированных промежуточных твердых продуктов и образованию

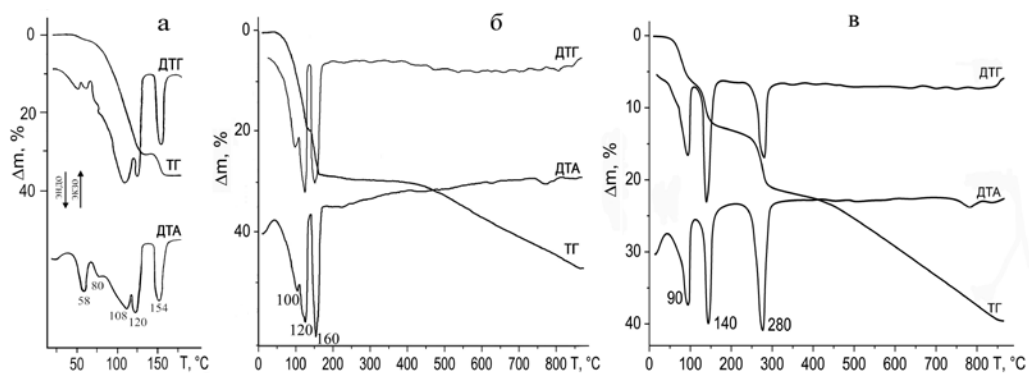
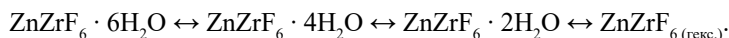


Рис. 2. Термограммы $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в)

при 180 °С, по данным РФА, смеси ZnZrF_6 и ZnF_2 . Конечными продуктами нагревания $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ до 700 °С являются ZnO (гексагон.) и ZrO_2 (монокл.).

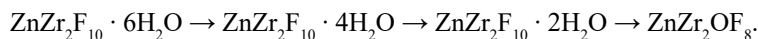
Таким образом, установлено, что первая стадия дегидратации $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с отщеплением двух молекул H_2O связана с распадом анионного комплекса ZrF_8^{4-} и уменьшением отношения F/Zr в образующемся соединении.

В отличие от $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, термическое разложение $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с отщеплением молекул H_2O не приводит к разрушению аниона с изменением отношения F/Zr. Дегидратация $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ протекает ступенчато в три стадии с экстремумами эндоэффектов при 100, 120 и 160 °С и последовательным отщеплением на каждой стадии двух молекул H_2O , находящихся в транс-положении октаэдрического комплексного катиона $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (рис. 2, б). В результате поэтапного удаления молекул воды образуются промежуточные тетра- и дигидраты, а затем безводное соединение ZnZrF_6 , что описывается схемой превращений:



Отметим, что кристаллогидраты $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ неустойчивы. При выдерживании на воздухе в условиях относительно небольшой влажности (20–30 %) они в течение от нескольких часов до суток полностью переходят в пентагидрат [10] и тригидрат [4] соответственно. Это связано с перестройкой структур и включением в решетку дополнительно кристаллизационной молекулы H_2O .

Для соединения $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, как и для $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, характерна стадийность процесса дегидратации с образованием устойчивых промежуточных гидратных фаз с одинаковыми гидратными числами. Дегидратация $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ протекает также в три стадии в широком температурном интервале 50–400 °С с максимумами эндоэффектов при 90, 140 и 280 °С (рис. 2, в) и описывается рядом последовательных превращений:



Необходимо отметить, что изменение массы на второй стадии разложения $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сопровождается явно выраженной волной переохладения на температурной кривой, что связано, вероятно, с одновременно протекающими процессами дегидратации и перестройки кристаллической решетки при переходе от $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ к $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обращают на себя внимание факт близости температур первой и второй стадий разложения соединений $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и существенное повышение температуры дегидратации $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (280 °С) в сравнении с температурой разложения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (160 °С). Убыль массы (на 24,1 %) на третьей стадии разложения $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 400 °С значительно превышает рассчитанное значение при удалении шести молекул воды на формульную единицу $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta m_{\text{расч.}} = 19,82\%$).

Это, вероятно, является следствием одновременного протекания процессов дегидратации и пирогидролита на стадии обезвоживания дигидрата. В результате дегидратации и пирогидролита образуется оксофторидоцирконат состава $ZnZr_2OF_8$, имеющий строение, подобное $MgZr_2OF_8$ [30].

Таким образом, из полученных данных следует, что при дегидратации маловодного кристаллогидрата $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$, в отличие от $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$, нельзя получить безводную фазу состава $ZnZr_2F_{10}$, поскольку в результате пирогидролита часть атомов фтора замещается кислородом. Конечными продуктами разложения $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ при $850^\circ C$ является ZnO (гексагон.) и ZrO_2 (монокл.).

Колебательная спектроскопия

В колебательных спектрах изучаемых соединений можно выделить диапазоны характеристических колебаний молекул H_2O и комплексных анионов (см. таблицу). При расшифровке спектров изучаемых кристаллогидратов необходимо учесть, что связи $Zn-F$ и $Zn-O$ более слабые по сравнению со связями $Zr-F$, и колебательные моды внешнесферного катиона в спектрах малоинтенсивны.

Сравнивая спектры $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$ (КЧ $Zr = 8$, мотив строения аниона – мономер),

$ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ (КЧ $Zr = 6$, мономер) и

$ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ (КЧ $Zr = 8$, полимер),

можно увидеть, что контур полосы пропускания валентных колебаний молекул H_2O для октафторидоцирконата

широкий, асимметричный и имеет вытянутое крыло в низкочастотную область (рис. 3). Это подтверждает участие молекул воды в более разветвленной системе двух типов H -связей – $O-H \cdots O$ и $O-H \cdots F$, имеющих большой разброс их длин (3,0842–2,4923 Å).

Положение, симметричный контур и небольшая полуширина валентной ν_{OH} и деформационной δ_{H_2O} полос в спектре $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ соответствуют средним по силе и близким по длине H -связям $O-H \cdots F$ (порядка 2,7 Å).

В структуре $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ определено два типа H -связей (с концевыми F_k 2,773–2,760 Å и мостиковыми атомами F_m 2,669 Å), что приводит лишь к расщеплению соответствующих H -связям полос в ИК-спектре.

Известно, что либрационные колебания молекул воды ($\nu_{lib} H_2O$) являются межмолекулярными, их положение в ИК-спектре чувствительно к силе H -связей. В структурах исследуемых гексааквакристаллогидратов молекулы H_2O , координирующие катион Zn^{2+} , посредством H -связей взаимодействуют с анионом. Соответствующие

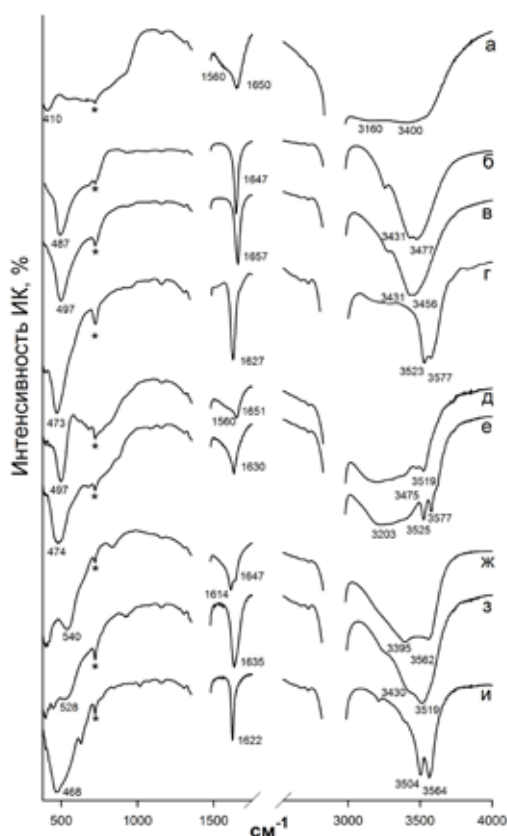


Рис. 3. ИК-спектры кристаллогидратов в области $4000-400\text{ см}^{-1}$: $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$ (а), $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ (б), $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ (в), $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ (г), $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ (д), $ZnZrF_6 \cdot 3H_2O$ (е), $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ (ж), $ZnZr_2F_{10} \cdot 4H_2O$ (з), $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ (и). Звездочками показаны полосы вазелинового масла

Основные характеристические частоты в колебательных спектрах $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$, $ZnZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 6, 4, 2$), $ZnZr_2F_{10} \cdot nH_2O$ ($n = 6, 4, 2$) и их отнесение

$Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$		$ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$		$ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$		$ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$		$ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$		$ZnZr_2F_{10} \cdot 4H_2O$		$ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$		Отнесение*
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
3400 ш. с.		3477 с.		3456 с.		3577 с.		3562 ш. с.		3520 с.		3564 с.		vOH
3160 ш. с.		3431 с.		3431 с.		3523 с.		3395 ш. с.		3430 ср.		3504 с.		
1650 ш. с.		1647 с.		1657 с.		1627 с.		1647 ср.		1635 с.		1622 с.		δH_2O
1650 пл.								1614 с.						
910–550 с.		730–668 ср.		730 сл.										$\nu_{lib} H_2O$
	536 с.		587 с.		597 с.		560 с.		546 с.		547 с.		560 с.	sym comby ZrF_m
							488 с.		502 сл.		502 сл.		485 с.	
410 с.		487 с.		497 с.		473 с.		540 с.		528 ср.		468 с.		$\nu_{as} ZrF$
										450 ср.				
	455 сл.		459 сл.		464 сл.									as comby ZrF_m
							388 с.		370 с.		372 с.		355 с.	
														$\nu_{as} ZrF_m (=) \nu_{as} ZrF_m (=)$
	346 сл.		388 сл.		366 сл.									
	292 с.		264 с.		259 с.		323 ср.		252 ср.		265 сл.		320 пл.	$\delta, \nu ZrF_m$
	228 с.		215 с.		222 с.		287 с.		211 ср.		227 сл.		290 сл.	
							268 пл.						253 ср.	$\nu ZrF_m - ZrF_m$
							185 ср.		177 ср.		192 с.		183 ср.	
							145 сл.		135 сл.		147 сл.		170 ср.	$\delta_s ZrF_m - ZrF_m$
													126 сл.	
	120 сл.		118 сл.		119 сл.									ρZrF_m

*Колебания: валентные – ν , деформационные: ножничные – δ , зонтичные – γ , вращательные – ρ , либрации – ν_{lib} . Колебания поперек (\perp) и вдоль (\parallel) направления мостиковых связей Zr–F–Zr; ZrF_m – циркониевый полиэдр, m – координационное число Zr; F_m – мостиковые атомы фтора.

Примечание. Интенсивность: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, пл. – широкая, ш. – плечо.

$\nu_{\text{lib}} \text{H}_2\text{O}$ расположены в области 1000–600 cm^{-1} . Учитывая наличие короткой связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ (2,4923 Å) в структуре $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, соответствующая ИК-полоса $\nu_{\text{lib}} \text{H}_2\text{O}$ наиболее выражена и имеет несколько максимумов.

Ниже 600 cm^{-1} в колебательных спектрах расположены полосы характеристических колебаний анионов [8], вид которых зависит от строения аниона, занимаемого сайт-положения в кристаллической решетке и взаимодействия с комплексным катионом цинка.

Заметный сдвиг полосы валентного колебания $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}$ 536 \rightarrow 587 cm^{-1} в КР-спектрах $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (КЧ Zr = 8, мономер), $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (КЧ Zr = 6, мономер) свидетельствует о снижении координационного числа Zr в структуре последнего. В полимерной структуре $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ положение $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}$ имеет промежуточное значение 546 cm^{-1} , что закономерно и подтверждается выводами [5] об энергетической устойчивости разнорядных фторидоцирконатных анионов с отличающимися координацией и степенью полимеризации. Наличие мостиковых связей в структуре $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствуют дополнительные интенсивные полосы 398 (ИК), 370 (КР) cm^{-1} , которых нет в спектрах кристаллогидратов с мономерной структурой анионов.

При переходах к тетрагидратам $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в области колебаний молекул H_2O заметно уменьшение полуширин ИК-полос νOH , $\delta\text{H}_2\text{O}$ без значительного изменения их положения. Сдвиг полносимметричного валентного колебания $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}$ 587 \rightarrow 597 cm^{-1} , интенсивного в КР-спектре $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, обусловлен упрочнением части связей $\text{Zr}-\text{F}_{\text{к}}$ (не направленных на катион) вследствие образования связей $\text{F}-\text{Zn}-\text{F}$ между катионом и анионом. Перечисленные изменения вызваны уменьшением гидратного числа и образованием катиона $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, дополняющего свое окружение двумя атомами F из анионной подрешетки тетрагидратов.

Небольшой сдвиг КР-полос $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}$ 546 \rightarrow 547 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}_{\text{м}}$ 370 \rightarrow 372 cm^{-1} при переходе $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и незначительные изменения положений $\nu\text{H}_2\text{O}$, $\delta\text{H}_2\text{O}$ в ИК-спектре тетрагидрата указывают на то, что в полимерной анионной подрешетке локальное окружение атома Zr существенно не изменилось и осуществляются близкие по силе катион-анионные взаимодействия. Однако заметно высокочастотное смещение КР-полос 252 \rightarrow 265 и 177 \rightarrow 192 cm^{-1} , что может быть объяснено повышением энергии как деформационных, так и решеточных колебаний в анионных слоях при их сближении вследствие образования связей $\text{F}-\text{Zn}-\text{F}$.

В ИК-спектре $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ происходят более значительные изменения полос колебаний аниона: наблюдаются низкочастотный сдвиг и расщепление на две составляющие полосы $\nu_{\text{ас}} \text{ZrF}$ (528, 450 cm^{-1}), которые можно объяснить только существенным различием связей $\text{Zr}-\text{F}-\text{Zn}$ и $\text{Zr}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{O}$ в решетке. В структуре $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ присутствуют только связи $\text{Zr}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{O}$ и их валентным растяжениям отвечает ИК-полоса $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}$ при 540 cm^{-1} .

Следующий этап дегидратации $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (мономер, КЧ Zr = 6) \rightarrow $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (полимер, КЧ Zr = 8) и $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (полимер, КЧ Zr = 8) \rightarrow $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (полимер, КЧ Zr = 8) отражается в спектрах значительным уменьшением полуширин полос νOH , $\delta\text{H}_2\text{O}$ с изменением их положения в сторону высоких частот. Это можно объяснить уменьшением гидратного числа и связыванием катионом $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ дополнительно четырех атомов F из двух соседних анионных Zr-цепей или Zr-слоев. Исходя из положения νOH и $\delta\text{H}_2\text{O}$, оставшиеся связи $\text{Zn}-\text{H}_2\text{O}$ в решетках дигидратов не направлены на анион и взаимодействуют с ним посредством ослабленных H-связей.

Таким образом, преобразование анионной подрешетки из мономерной в цепочечную с увеличением КЧ Zr при переходе $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отражается в значительном сдвиге $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}$ 597 \rightarrow 560 cm^{-1} в КР-спектре и появлении интенсивных полос $\nu \text{ZrF}_{\text{м}}$ при 388 (ИК) и 371 (КР) cm^{-1} , соответствующих растяжениям мостиковых связей.

При сравнении спектров в ряду $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (полимеры, КЧ Zr = 8) заметно изменение положения $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}$, $\nu_{\text{s}} \text{ZrF}_{\text{м}}$ для дигидрата, что можно объяснить только изменением способа объединения Zr-полиэдров с сохранением КЧ Zr в слоистой анионной подрешетке (см. таблицу).

Необходимо отметить сходство колебательных спектров дигидратов $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что, вероятно, отражает определенное родство их структур: полимерное строение комплексного аниона и одинаковое КЧ Zr. Исходя из общей тенденции увеличения мерности структуры при переходах $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, можно предположить, что во фторидоцирконатной подрешетке последнего реализуется иной способ объединения Zr-полиэдров (по ребру и вершине). Это приводит к увеличению степени сшивки анионного слоя, т.е. к увеличению числа соседних Zr-полиэдров, связанных с каждым Zr-многогранником, при этом отношение числа $F_{\text{M}}/F_{\text{K}}$ (как степень полимеризации согласно [1]) не меняется.

Для сравнения на рис. 3 приведены ИК-спектры кристаллогидратов $\text{ZnZrF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащих в структуре наряду с координационными молекулами кристаллизационную молекулу H_2O [4]. Появление широкого интенсивного плеча ниже 3300 см^{-1} связано с влиянием молекул кристаллизационной воды. Таким образом, их структурная роль в $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 3$) заключается в дополнительной стабилизации высокочарядной анионной подрешетки прочными водородными связями $\text{HOH} \cdots \text{F}$, $\text{HOH} \cdots \text{O}$. Кроме того, заметной в ИК-спектре пентагидрата становится и полоса $\nu_{\text{Hb}} \text{H}_2\text{O}$ со сложным контуром и несколькими максимумами (рис. 3), характеризующая возросшую силу H-связей с участием кристаллизационных молекул H_2O . Все указанные изменения в спектре $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в области колебаний молекул H_2O характерны также для $\text{ZnZrF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и связаны с наличием кристаллизационной воды в структуре гидратов.

ЯМР исследование

Характерной особенностью $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, отражающейся в его спектрах ЯМР ^{19}F и ЯМР с вращением под магическим углом (ВМУ) ^{19}F , является наличие конформационных переходов в полиэдре ZrF_8 . Указанные переходы приводят к межлигандному обмену по механизму псевдовращения Бэрри [21], в результате которого происходит усреднение тензоров магнитного экранирования входящих в комплексный анион F-лигандов. Спектр жесткой решетки наблюдается лишь при температуре 150 К (рис. 4, а). Форма этого спектра определяется комбинацией диполь-дипольных взаимодействий и анизотропии химического экранирования и похожа на спектры октаэдрических группировок [11]. При повышении температуры выше 170 К спектр трансформируется: его ширина уменьшается (до 20,1 кГц при 320 К), а форма становится симметричной, соответствующей сумме лоренцевой и гауссовой функций. Низкая температура начала движений, соответствующая энергии активации 0,27 эВ [19], очевидно, связана с тем, что величина реориентационного барьера определяется прочностью H-связей и ослабленными в результате гидратации катионов электростатическими взаимодействиями.

При температуре 330 К происходит трансформация спектра в результате инконгруэнтного плавления соединения: форма спектра распадается на широкую и узкую компоненты, причем интегральная интенсивность и полуширина последней (30 % и 1,4–1,7 кГц соответственно) позволяют говорить об участии значительного количества атомов F в трансляционной диффузии. Трансформация характеризуется выраженным гистерезисом: узкая компонента присутствует в спектре при понижении температуры.

Известно, что химические сдвиги (ХС) сигналов ЯМР ^{19}F в спектрах фторидоцирконатов зависят как от состава, природы внешнесферного катиона M и отношений M/Zr , F/Zr , так и от структурной роли атомов F, т.е. от того, какую позицию (концевую или мостиковую) они занимают. В последнем случае важен тип связывания Zr-полиэдров – по вершине, ребру или грани [27, 32, 36].

Спектр ЯМР ВМУ ^{19}F $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, записанный при комнатной температуре (рис. 4, б), содержит компоненту p_1 с ХС –42 м.д. Присутствие одной компоненты в спектре, несмотря на существенную неэквивалентность ионов F в структуре (Zr–F 2,05–2,14 Å),

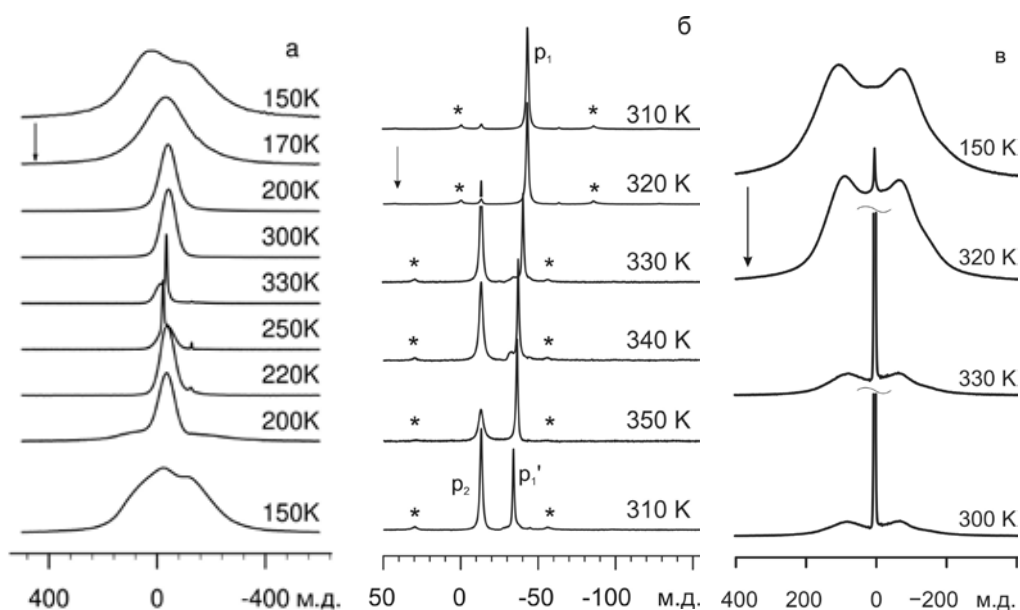


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{19}F (а), ЯМР ВМУ ^{19}F (б) и ЯМР ^1H (в) $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при разных температурах. Звездочками помечены боковые полосы от вращения, стрелками – порядок проведения экспериментов

подтверждает наличие межлигандного обмена в комплексном анионе. В спектре наблюдается также компонента небольшой интенсивности с ХС -13 м.д. (p_2). При нагревании образца выше температуры фазовой трансформации интенсивность p_2 возрастает. ХС компоненты p_2 -13 м.д. соответствует соединению $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. ниже).

Спектры ЯМР ^1H $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ имеют форму пейковского дублета (рис. 4, в). Величина усредненного дублетного расщепления 2α составляет 53 кГц при температуре 300 К, что позволяет оценить величину межпротонного расстояния – $1,50$ Å. Исходя из октаэдрического строения катионов $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, можно предположить наличие их реориентационных движений [13]. Это должно приводить к уменьшению межмолекулярного вклада в ширину спектра, однако данные ЯМР ^1H указывают на отсутствие таких движений до температуры начала плавления соединения. При температуре 330 К на фоне компоненты пейковской формы в спектре ЯМР ^1H возникает узкая компонента с интегральной интенсивностью 50% и полушириной ~ 1 кГц, сохраняющаяся при охлаждении образца.

Форма спектра ЯМР ^{19}F гексагидрата $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5) при температурах ниже 200 К обусловлена комбинацией анизотропии химического экранирования и диполь-дипольных взаимодействий в октаэдрическом анионе ZrF_6^{2-} и хорошо соответствует расчетным характеристикам, полученным в работе [11] с параметрами $\Psi = 0,56$ и $\beta = 0,5\alpha$. При температурах 200 – 240 К имеет место достаточно быстрая трансформация спектра ЯМР ^{19}F $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ к гауссовой форме, что связано с возникновением изотропных реориентаций комплексного аниона ZrF_6^{2-} . Энергия активации этого движения, определенная из температурной зависимости второго момента спектров ЯМР ^{19}F , равна $0,35$ эВ. Спектр ЯМР ВМУ ^{19}F $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит один сигнал с ХС $-13,2$ м.д., что соответствует наличию однотипных атомов F_k , участвующих в Н-связях $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$.

Спектры ЯМР ^1H гексагидрата в диапазоне температур 150 – 330 К имеют форму пейковского дублета с величиной расщепления $2\alpha = 50,7$ кГц, что соответствует межпротонному расстоянию $1,53$ Å. Во всем исследованном диапазоне температур реориентации гексааквационных $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ отсутствуют.

Спектр ЯМР ^{19}F $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при температуре 150 К сохраняет форму, характерную для октаэдрической спиновой группировки. Изменения спектра до температуры 340 К незначительны. При 360 К наблюдается трансформация спектра, связанная с появлением на

фоне широкого сигнала узкого симметричного сигнала с ХС -30 м.д. и полушириной ≈ 20 кГц, который может быть вызван переходом ионов ZrF_6^{2-} к анизотропным реориентациям.

Спектр ЯМР ВМУ ^{19}F $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ содержит две линии – с ХС $-9,1$ и $-36,1$ м.д., причем первый сигнал является составным (рис. 6, а). Первый соответствует F_k атомам, участвующим в связях $O-H \cdots F$, а второй – атомам F фрагмента $Zr-F-Zn$.

Спектры ЯМР 1H $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ в диапазоне температур $180-320$ К имеют форму пейковского дублета с расщеплением $2\alpha = 49$ кГц. При более высокой температуре происходит трансформация спектра при сохранении пейковской формы: при повышении температуры до 340 К величина расщепления уменьшается до 37 кГц, а при достижении 360 К – до 32 кГц. Очевидно, что данная трансформация спектра обусловлена началом некоторой формы движений молекул воды, связанных также с реориентационными движениями ионов ZrF_6^{2-} .

Статические спектры ЯМР ^{19}F $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ (рис. 6, б) близки к спектрам дигидрата $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, имеющего аналогичное строение фтороцирконатных цепочек [27]. Трансформации спектров $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ в исследованном интервале температур ($150-370$ К) практически отсутствуют. Для $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$ изменения спектров при повышении температуры невелики и могут объясняться движением молекул H_2O . В спектрах ЯМР ВМУ ^{9}F дигидрата с Zn (рис. 6, а) наблюдаются два сигнала – с ХС $-30,3$ и $-48,9$ м.д., причем анизотропия позиций, сигналы которых расположены в сильном магнитном поле, значительно выше. Соотношение интенсивностей сигналов с учетом боковых линий от вращения составляет $1 : 2$. Принимая во внимание соотношение

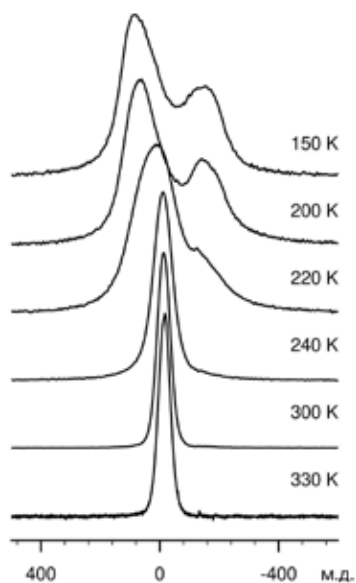


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{19}F соединения $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ при разных температурах

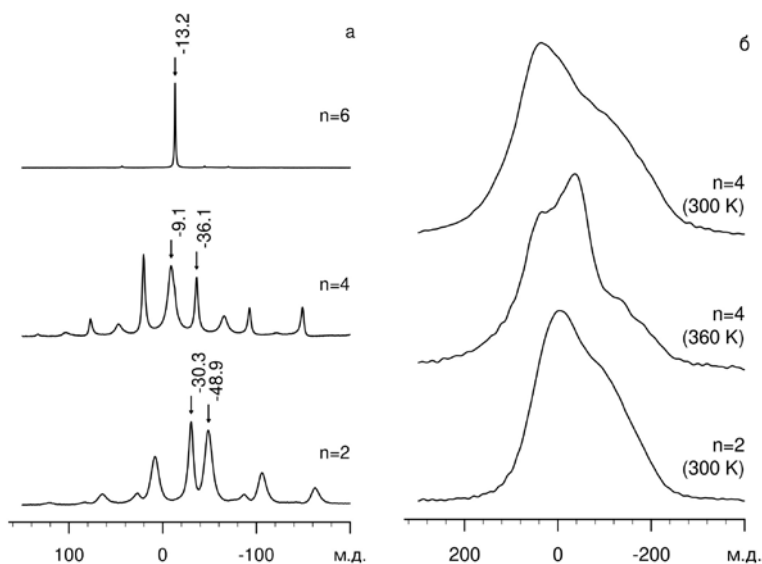


Рис. 6. Спектры ЯМР ВМУ ^{19}F (а) и ЯМР ^{19}F (б) соединений $ZnZrF_6 \cdot nH_2O$ для различных n . Непомеченные пики являются полосами от вращения образца

величин анизотропии магнитного экранирования, можно отнести сигналы соответственно к мостиковым (Zr–F–Zr) и конечным позициям F (Zr–F–Zn) во фторидоцирконатной цепи. Следует отметить, что величина магнитного экранирования F мало меняется при замене Mg на Zn.

Для соединений $MZrF_6 \cdot 2H_2O$ ($M = Mg, Zn$) характерно наличие реориентаций молекул H_2O по нескольким устойчивым состояниям. Такой вид движений приводит к частичному усреднению тензора диполь-дипольных взаимодействий в молекуле воды, что проявляется в трансформации спектров ЯМР 1H [15]. Указанная трансформация в случае дигидратов заключается в уменьшении расщепления дублета и последующем изменении формы спектра на однокомпонентную. Близкая к пейковскому дублету форма спектра ЯМР 1H наблюдается у $ZnZrF_6 \cdot 2H_2O$ при температуре 151 К (расщепление $2\alpha = 57$ кГц).

По своему строению анионный слой в $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ аналогичен таковым в структурах $(H_3O)ZrF_5 \cdot nH_2O$ ($n = 2, 1$) [22]. Слои состоят из связанных по ребрам додекаэдров ZrF_8 . Четыре вершины додекаэдра находятся на коротких расстояниях от его центра, а другие четыре – на более длинных. В рассматриваемой структуре идентичные Zr-полиэдры связаны друг с другом по ребрам, два из которых лежат в плоскости слоя, а третье ребро перпендикулярно ей. Последнее содержит атомы F(1), каждый из которых образует две длинные связи с атомами Zr. Атомы F(2), принадлежащие ребрам, лежащим в плоскости слоя, связывают атомы Zr несимметричной мостиковой связью. Вершины, образованные атомами F(3), находятся на коротких расстояниях от центрального атома и являются конечными. Количество атомов фтора типов F(1), F(2) и F(3), приходящихся на один атом Zr, равно соответственно 1, 2 и 2. В работах [6, 36] предполагается, что атомы F_k должны обладать сравнительно высокой анизотропией магнитного экранирования по сравнению с F_m . Следует отметить также, что коротким связям обычно соответствуют сдвиги, расположенные в области более слабого магнитного поля.

Спектры ЯМР ВМУ ^{19}F $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ содержат сигналы a , b и c при 15,1, –11,6 и –32,6 м.д. соответственно (рис. 7). Распределение интенсивностей боковых линий от вращения образца позволяет заключить, что анизотропия экранирования атома F, соответствующего первому из сигналов, достаточно велика. Учитывая соотношения интенсивностей, можно отнести сигнал a к конечным атомам фтора F(3), а сигналы b , c – к мостиковым F(2) и F(1) соответственно.

Сравнивая сдвиги сигналов в спектрах соединений $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$, $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ и $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$, содержащих одинаковые катионы $Zn(H_2O)_6^{2+}$, можно отметить следующее: в структурах $Zn_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$ и $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ с изолированными анионами ZrF_4 и ZrF_6^{2-} ХС в спектрах ЯМР ВМУ составляют –42 и –13,3 м.д. соответственно. В соответствии с законом Гутовского–Пейка в соединении, содержащем больше цинка, сигнал смещен в «ионную» область сдвигов. Хорошо согласуется с этой закономерностью и $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$, центр тяжести спектра которого имеет наиболее «ковалентное» значение (–6,6 м.д.).

Дегидратация гексагидрата до $ZnZr_2F_{10} \cdot 4H_2O$ не приводит к радикальным изменениям спектра (рис. 7). При этом в спектре заметно смещение сигнала F_k до 25 м.д. Сигнал от атомов F_m , принадлежащих реберным связям, лежащим в плоскости фтороцирконатного слоя, расщепляется на два – с ХС –6,7(b) и –17,1(b') м.д. Хотя интенсивность первого из них выше, сигналу (b') соответствуют более интенсивные боковые линии от вращения, и истинное соотношение интегральных интенсивностей неясно. Сигнал (c) от ребер, перпендикулярных плоскости слоя, имеет ХС –30 м.д. Положение центра тяжести спектра (–6,5 м.д.) остается практически неизменным, что можно связать с сохранением суммы валентных усилий на анионе.

В спектре ЯМР ВМУ ^{19}F соединения $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ (рис. 7) можно выделить сигнал при 4,8 м.д., принадлежащий атомам F_k с высокой анизотропией экранирования. Сигналы при –14,5 и –24 м.д. отвечают F_m атомам, соединяющим полиэдры в слое. Ввиду худшего разрешения спектров этого образца выделить отдельные компоненты сигнала не удалось. Центр тяжести спектра (–11,9 м.д.) по сравнению с гекса- и тетрагидратами еще больше

смещен в область сильного магнитного поля вследствие значительной структурной трансформации двухводного гидрата.

Следует отметить, что наблюдается взаимосвязь положения центра тяжести спектра и степени гидратации в ряду $ZnZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 6, 4, 2$ и 0), несмотря на изменение КЧ Zr в дигидрате. Положение центра тяжести составляет $-13,3, -18,1, -22,6$ и -48 м.д. соответственно.

Статический спектр ЯМР ^{19}F $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ при температуре 150 К (рис. 8, а) представляет собой широкую линию со слабо проявляющейся тонкой структурой, которая становится более выраженной при повышении температуры. Последнее, вероятно, связано с усреднением взаимодействий с протонами молекул H_2O вследствие их реориентаций вокруг оси C_2 , так как изменения в спектрах имеют место во всем исследованном интервале температур. Движения фтора или фторсодержащих фрагментов по данным ЯМР ^{19}F в диапазоне $150-320$ К практически отсутствуют.

Спектр ЯМР 1H $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ при температурах $135-270$ К (рис. 8, в) представлен пейковским дублетом. Расщепление 2α достаточно велико $\sim 57-54$ кГц, что должно соответствовать межпротонному расстоянию $1,47$ Å. В интервале температур $270-300$ К

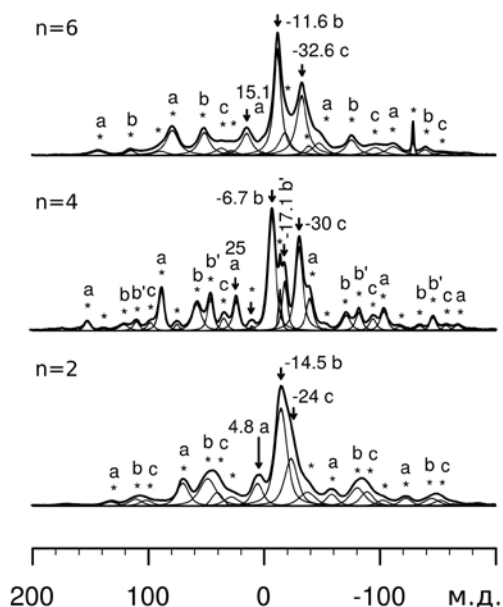


Рис. 7. Спектры ЯМР ВМУ ^{19}F $ZnZr_2F_{10} \cdot nH_2O$. Звездочками помечены боковые полосы от вращения образца

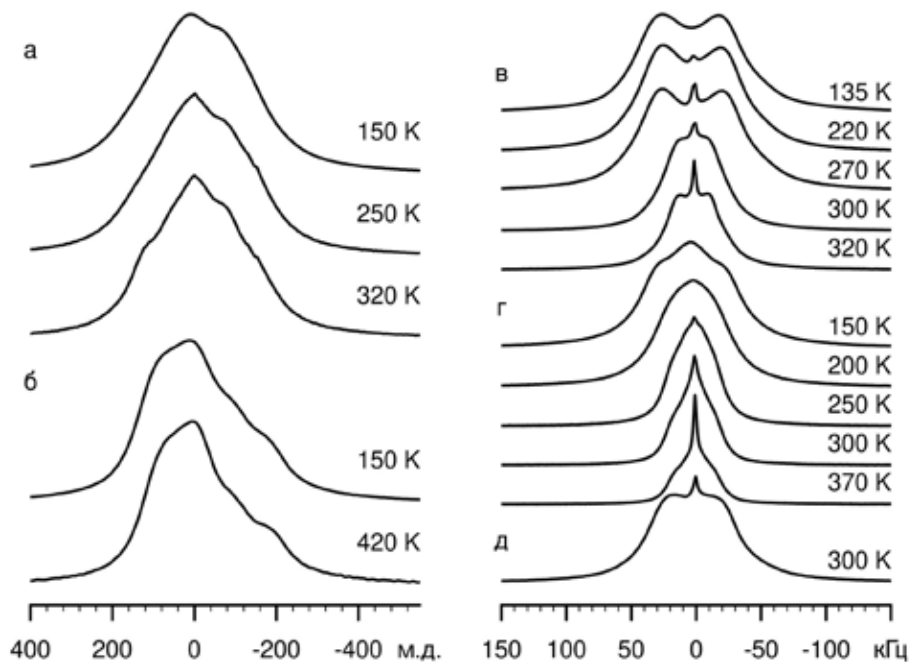


Рис. 8. Спектры ЯМР ^{19}F $ZnZr_2F_{10} \cdot 6H_2O$ (а) и $ZnZr_2F_{10} \cdot 2H_2O$ (б) и спектры ЯМР 1H $ZnZr_2F_{10} \cdot nH_2O$ при $n = 6$ (в), 4 (г), 2 (д) при разных температурах

происходит скачкообразное уменьшение расщепления дублета до 33 кГц. Изменение формы спектра, вероятно, вызвано фазовым переходом и началом реориентаций катионов $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, сопровождающихся трансформацией тензора диполь-дипольных взаимодействий. Интересно, что к неполному усреднению тензора приводит наличие лишь двух ориентаций межпротонного вектора в октаэдре (вдоль кристаллографических осей b и c). В центре спектра присутствует небольшая узкая компонента, соответствующая примеси сорбированной воды.

Расщепление спектра ЯМР ^1H тетрагидрата при 150 К составляет 59 кГц (рис. 8, з). Сужение дублета Пейка из-за переориентационных движений молекул H_2O начинается уже при температурах 170–200 К. Центральная часть спектра содержит дополнительную интенсивность, которая может быть связана с взаимодействием протонов молекулы воды с фтором в координационной сфере Zr.

Форма спектра ЯМР ^{19}F $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8, б) в интервале температур 150–420 К менее симметричная по сравнению с гексагидратом, вероятно, за счет преобразования концевых связей $\text{Zr-F}\cdots\text{H-O}$ в связи Zr-F-Zn и трансформации части мостиковых связей $\text{Zr-2F-Zr} \rightarrow \text{Zr-F-Zr}$ в анионе. Температурные изменения спектра также незначительны.

Спектры ЯМР ^1H $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответствуют относительно жестким молекулам H_2O и представлены пейковским дублетом с «обычным» расщеплением 53–47 кГц при 220–450 К. При температурах 300 К и выше центральная часть спектра исследованного гидрата содержит небольшую узкую составляющую, соответствующую примеси сорбированной воды (рис. 8, д).

ХС единственного сигнала в спектрах ЯМР ВМУ ^1H $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет 5,1 м.д., а в спектре тетрагидрата – 5,4 м.д. Близкие значения ХС указывают на то, что молекулы H_2O в структурах исследованных гидратов остаются в координации атомов цинка. При этом небольшой сдвиг сигнала тетрагидрата в «кислую» область коррелирует с наличием движений с низкой энергией активации в протонной подсистеме этого соединения.

Заключение

Установлено, что в ряду кристаллогидратов $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с внешнесферными гексааквационными цинка фактор стехиометрии играет определяющую роль в строении комплексного аниона. Показано, что изменение гидратного числа в процессе дегидратации высоководных гидратов различным образом влияет на характер структурных трансформаций.

Установлено, что уменьшение гидратного числа на первой стадии дегидратации $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ связано с распадом анионного комплекса и уменьшением отношения F/Zr в образующемся соединении.

В ряду фторидоцирконатов $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 4, 2$) вариация гидратного числа приводит к изменению степени полимеризации аниона и повышению КЧ Zr с 6 до 8 в структуре низководного гидрата.

При уменьшении гидратного числа в ряду $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 4, 2$) происходит связывание полимерных слоев состава $2_{\infty}[\text{ZrF}_5]^-$ и $\text{ZnF}_{(6-n)}(\text{H}_2\text{O})_n$ -октаэдров в трехмерный каркас, что влечет за собой трансформацию структуры и изменение характера объединения Zr-полиэдров (с возрастанием степени «сшивки» анионного слоя) при сохранении слоистого строения комплексного аниона и КЧ Zr = 8 в решетке низководного гидрата.

Согласно данным ЯМР для $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются движения ионов фтора, представляющие собой межлигандный обмен по механизму Бэрри. Для многих исследованных гидратов характерны также реориентационные движения молекул воды – индивидуальные или в составе гидратированного катиона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. Кристаллические структуры фтороцирконатов аммония $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ // Координац. химия. 1991. Т. 17, № 1. С. 35–43.
2. Буквецкий Б.В., Нозик Ю.З., Фыкин Л.Е., Полищук С.А., Лапаш Н.М. Нейтронографическое исследование атомной структуры $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Координац. химия. 1977. Т. 3, № 10. С. 1594–1599.
3. Войт Е.И., Слободюк А.Б., Диденко Н.А. Исследование строения, ионной, молекулярной подвижности и термических свойств гидратов пентафторидоцирконата аммония // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126, № 2. С. 147–155. DOI: 10.21883/OS.2019.02.47196.233-18.
4. Войт Е.И., Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Герасименко А.В. Строение кристаллогидратов $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6-2$) и ZnZrF_6 по данным колебательной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121, № 2. С. 248–259. DOI: 10.7868/S0030403416080237.
5. Войт Е.И., Войт А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Энергетическая закономерность образования фтороцирконатов // Журн. структур. химии. 2000. Т. 21, № 2. С. 255–262.
6. Габуда С.П., Гончарук В.К., Кавун В.Я., Куликов А.П., Петровский Г.Т. Определение структуры ближнего порядка фтороцирконатных стекол по данным анизотропии химических сдвигов сигналов ЯМР ^{19}F // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296, № 5. С. 1150–1153.
7. Давидович Р.Л. Атлас дериватогрaмм комплексных фторидов металлов III–V групп. М.: Наука, 1975. 283 с.
8. Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. М.: Наука, 1972. 251 с.
9. Давидович Р.Л., Сергиенко В.И. Структурная химия комплексных фторидов титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV). Владивосток: Дальнаука, 2016. 175 с.
10. Диденко Н.А., Войт Е.И., Саянкина К.А. Переход $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и характер структурных превращений // Вестн. ДВО РАН. 2020. № 6. С. 61–69. DOI: 10.37102/08697698.2020.214.6.007.
11. Зеер Э.П., Зобов В.Е., Фалалеев О.В. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1991. 184 с.
12. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). Владивосток: Дальнаука, 2004. 297 с.
13. Козлова С.Г., Кригер Ю.Г., Тычинская И.И. Спин-решеточная релаксация ядер ^1H и ^{19}F и ионная подвижность в $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29, № 4. С. 173–175.
14. Отрощенко Л.П., Симонов В.И., Давидович Р.Л., Фыкин Л.Е., Дудеров В.Я., Соловьев С.П. Уточнение структуры $\text{MnZrF}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по нейтронографическим и рентгеновским данным // Кристаллография. 1980. Т. 25, № 4. С. 722–727.
15. Сергеев Н.А., Фалалеев О.В., Габуда С.П. Спектры ЯМР диффундирующих молекул воды в кристаллах // Физика твердого тела. 1969. Т. 11, № 8. С. 2248–2251.
16. Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. Кристаллическая структура гидрата пентафтороцирконата цезия // Координац. химия. 1992. Т. 18, № 1. С. 38–41.
17. Ткачев В.В., Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. Кристаллическая структура моногидрата пентафтороцирконата аммония // Координац. химия. 1991. Т. 17, № 12. С. 1635–1639.
18. Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. Кристаллическая структура нового фтороцирконата цезия $\text{Cs}_2\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Координац. химия. 1992. Т. 18, № 1. С. 42–47.
19. Уо Дж., Федин Э.И. О вычислении барьеров заторможенного вращения в твердых телах // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. С. 2233–2237.
20. Adam J.L. Fluoride glass research in France: fundamentals and applications // J. Fluor. Chem. 2001. Vol. 107, N 2. P. 265–270. – [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)00368-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00368-7).
21. Berry R.S. Correlation of rates of intramolecular tunneling processes, with application to some group V compounds // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32, N 3. P. 933–938. – <https://doi.org/10.1063/1.1730820>.
22. Charpin P., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Lambard J. Structures of oxonium pentafluorozirconate mono- and hydrates // Acta Cryst. 1988. Vol. C 44, N 10. P. 1698–1701. DOI: 10.1107/S0108270188005797.
23. Fischer J., Elchinger R., Weiss R. Stéréochimies du zirconium et du cuivre dans les fluorozirconates de cuivre hydratés. IV. Etude de l'ion complexe $[\text{ZrF}_8]^{4+}$ dans $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ // Acta Cryst. 1973. Vol. B 29. P. 1967–1971. – <https://doi.org/10.1107/S0567740873005856>.
24. Fischer J., Weiss R. Stéréochimies du zirconium et du cuivre dans les fluorozirconates de cuivre hydratés. III. Etude des ions complexes binucléaires $[\text{ZrF}_7]^{3+}$ et $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ dans $\text{Cu}_3(\text{ZrF}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ // Acta Cryst. 1973. Vol. B 29. P. 1963–1967. – <https://doi.org/10.1107/S0567740873005844>.
25. Fischer J., Weiss R. Stéréochimies du zirconium et du cuivre dans les fluorozirconates de cuivre hydratés. I. Structure cristalline de $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Acta Cryst. 1973. Vol. B 29, N 9. P. 1955–1957. – <https://doi.org/10.1107/S0567740873005820>.
26. Gabela F., Kojic-Prodic B., Sljukic M., Ruzic-Toros Z. Refinement of the crystal structure of di- μ -fluoro-hexafluorohexaqua dizirconium (IV) $\text{Zr}_2\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_6$ // Acta Cryst. 1977. Vol. B 33, N 12. P. 3733–3736.

27. Gerasimenko A.V., Gayvoronskaya K.A., Slobodyuk A.B., Didenko N.A. Magnesium hexafluoridozirconates $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and MgZrF_6 : Structures, phase transitions, and internal mobility of water molecules // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2017. Vol. 643. P. 1785–1792. DOI: 10.1002/zaac.201700166.
28. Halasyamani P., Willis M.J., Stern C.L., Poeppelmeier K.R. Crystal growth in aqueous hydrofluoric acid and $(\text{HF})_x$ pyridine solutions: syntheses and crystal structures of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{MF}_6]^{2-}$ (M = Ti, Zr, Hf) and $\text{Ni}_3(\text{py})_{12}\text{F}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg. Chim. Acta.* 1995. Vol. 240, N 1/2. P. 109–115. – [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04650-X](https://doi.org/10.1016/0020-1693(95)04650-X).
29. Kojic-Prodic B., Gabela F., Ruzic-Toros Z., Sljukic M. Structure of aquatetrafluorozirconium(IV) // *Acta Crystallogr.* 1981. Vol. B 37, N 11. P. 1963–1965. – <https://doi.org/10.1107/S0567740881007772>.
30. Nakhai S., Bredow T., Lerch M. Syntheses and crystal structures of new ReO_3 type derived transition metal oxide fluorides // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2015. Vol. 641, N 6. P. 1036–1042. DOI: 10.1002/zaac.201500089.
31. Neumann Chr., Saalfeld H. Crystal structure of potassium pentafluorozirconate monohydrate, $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Z. Kristallogr.* 1986. Vol. 175, N 3/4. P. 177–185. DOI: 10.1524/zkri.1986.175.14.177.
32. Rakhmatullin A., Boča M., Mlynáriková J., Hadzimová E., Vasková Z., Polovov I.B., Mičušík M. Solid state NMR and XPS of ternary fluoridozirconates of various coordination modes // *J. Fluor. Chem.* 2018. Vol. 208. P. 24–35. – <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.01.010>.
33. Voit E., Didenko N., Gayvoronskaya K., Slobodyuk A., Gerasimenko A. Synthesis and complex study of the crystal hydrate $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2016. Vol. 642. P. 643–651. DOI: 10.1002/zaac.201600123.
34. Voit E.I., Didenko N.A., Gerasimenko A.V., Slobodyuk A.B. Synthesis and complex study of the crystal hydrate $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *J. Fluor. Chem.* 2020. Vol. 232. P. 109475. – <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109475>.
35. Wang G., Mudring A.V. The missing hydrate $[\text{AlF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3$: Ionothermal synthesis, crystal structure and characterization of aluminum fluoride hexahydrate // *J. Solid State Sci.* 2016. Vol. 61. P. 58–62. – <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.09.007>.
36. Youngman R.E., Sen S. A high-resolution ^{19}F NMR spectroscopic study of barium fluorozirconate glasses and related crystals // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance.* 2005. Vol. 27, N 1/2. P. 77–89. – <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2004.06.008>.

Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ, М.В. БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ, М.А. МЕДКОВ

Экстракционно-пиролитический метод получения функциональных материалов на основе оксидов металлов: возможности и перспективы

Представлены результаты применения экстракционно-пиролитического метода для получения материалов различного функционального назначения: защитных, люминесцентных, каталитических, магнитных и биомедицинских. Обсуждены условия и преимущества экстракционно-пиролитического синтеза композитов на основе оксидов металлов, в том числе наноразмерных. Эффективность экстракционно-пиролитического метода обусловлена уменьшением времени и температуры процессов получения материалов, обладающих важными в практическом отношении функциональными свойствами.

Ключевые слова: функциональные материалы, экстракционно-пиролитический метод, оксиды редкоземельных и редких металлов.

Extraction-pyrolytic method for obtaining functional materials based on metal oxides: possibilities and prospects. N.I. STEBLEVSKAYA, M.V. BELOBELETSKAYA, M.A. MEDKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The results of applying the extraction-pyrolytic method to produce materials for various functional purposes: protective, luminescent, catalytic, magnetic and biomedical were presented. Conditions and advantages of extraction-pyrolytic synthesis of composites based on metal oxides, including nanosized ones, were discussed. Efficiency of the extraction-pyrolytic method is due to the reduction of time and temperature of the processes of obtaining materials with practically important functional properties.

Key words: functional materials, extraction-pyrolytic method, rare earth and rare metal oxides.

Основной целью научных разработок последних десятилетий является получение функциональных и полифункциональных материалов. Развитие техники выдвинуло в ряд актуальных проблем совершенствование известных и создание новых материалов, в том числе наноразмерных, с определенными магнитными, электрическими, оптическими, теплофизическими, пьезоэлектрическими, сверхпроводящими, биомедицинскими и другими свойствами или комплексом свойств. Создание функциональных материалов с необходимым набором свойств неразрывно связано с совершенствованием и разработкой технологий их получения. Следует принять во внимание, что приоритетным научным направлением в последнее время стало развитие технологий, позволяющих получать наноматериалы, функциональные свойства которых определяются наноструктурой, т.е. ее упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм. Отдельный интерес представляет исследование взаимосвязи функциональных свойств, фазового и химического состава,

СТЕБЛЕВСКАЯ Надежда Ивановна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, *БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ Маргарита Витальевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МЕДКОВ Михаил Азарьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: rita@ich.dvo.ru

морфологии, структуры и способа получения материала, тем более что во многих случаях метод получения материала определяет его функциональные свойства.

К настоящему времени разработано большое количество методов и способов получения функциональных материалов как в виде порошков, в том числе наноразмерных, так и в виде тонких покрытий. Традиционным методом получения сложнооксидных материалов является твердофазный синтез [11, 16, 21, 24, 29, 30]. Данный метод по существу сводится к одной основной схеме: тщательное предварительное многократное измельчение и смешивание в стехиометрическом соотношении исходных реагентов, как правило оксидов или карбонатов, прокаливание при высоких температурах (700–1100 °С) в течение длительного времени (7–12 ч). Для получения материалов, удовлетворяющих предъявляемым к ним требованиям (например, требованию фазовой однородности), метод твердофазного синтеза модифицируют. При этом используют различные приемы: промежуточную гомогенизацию шихты, горячее прессование прекурсоров [24], предварительное нагревание подготовленной смеси при температуре ~500 °С в течение 2–3 ч [30], механохимическую активацию смеси исходных оксидов и т.д. [21]. В процессе твердофазного синтеза возможно образование вторичных фаз за счет высоких температур, а также внесение загрязнений от материалов оборудования. Вследствие этого возникает химическая и гранулометрическая неоднородность, что приводит к невоспроизводимости функциональных свойств полученных материалов, например электрических или магнитных. Недостатками твердофазного синтеза являются также его многостадийность, высокие температуры и длительное время прокаливания прекурсоров.

Для улучшения однородности продукта процессы синтеза проводят другими методами: золь-гель, криохимическим, гидротермальным, газофазового осаждения [5, 15, 19, 22, 28, 31]. Эти методы в некоторой степени исключают неудобства керамического твердофазного метода, поскольку компоненты, смешанные на молекулярном уровне, оказывают наименьшее влияние на скорость и полноту последующей реакции. В некоторых случаях для синтеза оксидов и других неорганических соединений используют термическое разложение комплексных соединений металлов с O-, S-, N-содержащими лигандами [5, 12, 14, 15].

Получение функциональных композитов проводят путем химической модификации слоистых и пористых структур, используя для нанесения покрытий на носители такие же или другие физико-химические методы [2, 17]. Широко используются для получения тонких пленок и покрытий PVD-методы – осаждение из газовой фазы в вакууме [3, 20]. При этом применяют термическое испарение или ионное распыление заранее синтезированного соединения-мишени. Для получения покрытий из металлов и сплавов используют электрохимические методы получения тонких пленок, такие как электролитическое и электрофоретическое осаждение [23]. Химическое осаждение из паровой фазы (CVD-метод) и химическое осаждение из жидких растворов (CSD- или LPD-методы) предполагает в первом случае перенос компонентов получаемой пленки в виде паров летучих соединений к подложке, где происходит их разложение и образование пленки требуемого состава, во втором случае – золь-гель осаждение или осаждение из истинных растворов или суспензий [32, 33].

Каждый из перечисленных выше методов имеет свои преимущества и недостатки, проявляющиеся при получении конкретных функциональных материалов того или иного назначения.

Одним из эффективных способов получения функциональных материалов, в том числе в виде различных нанотубулярных форм и тонкопленочных покрытий, является предложенный акад. А.И. Холькиным экстракционно-пиролитический метод [6, 13]. Экстракционно-пиролитический метод (ЭП-метод) успешно применен для получения пленочных материалов – магнитных пленок кобальтовых CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ и цинк-кобальтовых $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{Zn}_x\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_2\text{Zn}_{0,1}\text{O}_4$ ферритов; пленок и порошков сегнетозлектриков BaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{BaBi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,3$), $\text{SrBi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,3$), $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{10,5}\text{O}_3$,

ZrNiO₃; проводящих прозрачных оксидных пленок In–Sn и In–Zn различной стехиометрии, а также защитных оксидных покрытий, фотоактивных пленок для создания материалов электрохромных устройств, пленочных материалов на основе пористого кремния, каталитически-активных и биомедицинских покрытий на подложках различной природы [4, 18, 25]. Показана эффективность получения экстракционно-пиролитическим методом материалов, в том числе наноразмерных, с модифицирующими добавками: люминесцирующих в красной и зеленой области оксисульфидов, политанталатов, полиниобатов европия(III) и тербия(III), допированных церием и тербием фосфатов лантана La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}PO₄ и La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}(PO₃)₃; обладающих люминесцентными свойствами в широкой области спектра (источники белого света) допированных тербием(III) и висмутом(III) боратов европия(III) и фосфатов европия(II, III); мультиферроиков – манганитов тербия и лантана, в том числе допированных ионами одновалентных металлов Tb_{0,8}Ag_{0,2}MnO₃ и La_{1-x}K_xMnO₃ [7, 9, 10, 18, 26, 27].

В настоящей работе приведены обобщенные данные эффективного получения функциональных материалов на основе оксидов металлов экстракционно-пиролитическим методом.

Экспериментальная часть

Исследования экстракции редкоземельных и редких металлов [6, 13] показали, что для получения насыщенных экстрактов с целью их дальнейшего использования в экстракционно-пиролитическом методе синтеза функциональных материалов успешно может применяться экстракция металлов нейтральными, катионо- и анионообменными и хелатообразующими экстрагентами из различных водных растворов. В каждом случае для получения насыщенных по металлу фаз использовали экстракционные системы, характеризующиеся наибольшими значениями коэффициентов распределения металлов.

Общая схема экстракционно-пиролитического синтеза оксидных и сложнооксидных материалов включает следующие операции. Экстракцию осуществляли при температуре (20 ± 2) °С с интенсивным перемешиванием фаз с помощью механического встряхивателя Shaker-358S при соотношении органической и водной фаз, равном 1:1. Водные растворы солей металлов в течение 0,5 ч контактировали с равной по объему органической фазой. Необходимое в некоторых случаях для увеличения экстракции значение pH = 7,0–7,5 водной фазы создавали путем добавления разбавленного раствора NH₄OH. Органическую фазу, содержащую экстрагирующееся соединение металла, отделяли, растворитель отгоняли при температуре 30–60 °С.

Для получения прекурсоров пленок функциональных материалов на подложках различного типа смешанные в требуемых соотношениях насыщенные экстракты соответствующих металлов наносили на плоские подложки, многократно чередуя смачивание с последующим подсушиванием при температуре 50–70 °С. Объемные подложки – керамзит, аморфный диоксид кремния и γ-Al₂O₃ – помещали в соответствующие насыщенные экстракты или их смесь, выдерживали в течение 1 ч, периодически встряхивая, затем сушили при температуре 50–70 °С.

После удаления растворителя полученные прекурсоры, как объемные, так и на подложках, подвергали пиролизу на воздухе при оптимальной для каждого композита температуре в интервале 350–900 °С в муфельной печи.

Концентрации металлов и состав водных и органических фаз в каждом случае контролировали с привлечением атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного методов анализа, люминесцентной и ИК-спектроскопии. Атомно-абсорбционный анализ водной и органической фаз осуществляли на спектрометре Solaar 6M (Thermo Electron Corporation) с ионизацией в пламени. Для определения содержания металлов использовали рентгенофлуоресцентный метод с полным внешним отражением (TXRF) на приборе TXRF 8030 C (FEI Company, Германия).

Рентгенографический анализ образцов функциональных материалов осуществляли на дифрактометре D8 ADVANCE BrukerAXS (Германия) в CuK_α -излучении с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции люминофоров регистрировали при 300 К на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC. Выбор длины волны возбуждения люминесценции осуществляли по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции образцов. ИК-спектры растворов и твердых образцов, подготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле на стекле KRS-5я, записывали при комнатной температуре на приборе Vertex 70 в области 4000–400 см^{-1} . Для исследования качественного и количественного элементного состава и морфологии образцов использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ-изображения образцов получали на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения Hitachi S 5500 (Япония), который использует in-lens технологию для получения как сверхвысокого разрешения, так и высокой чувствительности EDS-анализа. Микроскоп оборудован EDS-спектрометром и позволяет проводить рентгенофлуоресцентный анализ и картирование образца. Рентгеновские фотоэлектронные спектры измеряли на спектрометре Specs (Германия) с применением 150-миллиметрового полусферического электростатического анализатора. Для ионизации использовали Mg K_α -излучение, для привязки шкалы – энергию связи C1s алифатического углерода, принятую за 285 эВ. Измерения магнитных характеристик мультиферроиков проводили на магнитометре SQUID MPMS 7 при температуре 2–300 К.

Обсуждение результатов

В процессе использования экстракционно-пиролитического метода для получения функциональных материалов в виде объемных, в том числе наноразмерных, порошков, а также покрытий на подложках различной природы выявлены некоторые общие зависимости свойств сложнооксидного композита от параметров синтеза. Экспериментальные исследования показали [6], что выбор экстрагентов для каждого металла оказывает существенное влияние не только на эффективность получения его насыщенных экстрактов для последующего пиролиза, но и на температуру процесса, а также на состав получающихся продуктов. Для иллюстрации обсуждаемых зависимостей в табл. 1–3 представлены исходные экстракционные системы, температуры и состав некоторых продуктов пиролиза.

Таблица 1

Условия получения и состав продуктов пиролиза

Экстракционная система*	t, °C	Фазовый состав
BiCl_3 + МГК	700	Bi_xO_y
BiCl_3 + ТАБАХ + АА	700	Bi_2O_3 (силленит) + Bi_2O_3
BiCl_3 + ТАБАХ + АА	600	$\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$
BiCl_3 + ТАБАХ + АА	800	Bi_2O_3 (силленит) + $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
BiCl_3 + ТАБАТ	700	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ + Bi_xO_y
BiCl_3 + ТАБАТ + МГК	700	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ + Bi_2O_3 (силленит)
EuCl_3 или TbCl_3 + ТАБАХ + АА	600	Eu_2O_3 или Tb_4O_7
EuCl_3 или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, или TbCl_3 (АА + ДП)	350	Eu_2O_3 или Tb_4O_7
EuCl_3 + АА + ОК	450	Eu_2O_3
EuCl_3 + ДБМ + ТАБАХ	650	Eu_2O_3
(TbCl_3 или EuCl_3 + (ТГМАМ + АА)	450	Eu_2O_3 или Tb_4O_7
(EuCl_3 или TbCl_3 + ТГМАМ) + БК	600	Tb_4O_7
EuCl_3 или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ + (АА + ФЕН)	500	Eu_2O_3

Экстракционная система*	t, °C	Фазовый состав
TbCl ₃ или Tb(NO ₃) ₃ + (AA + ФЕН)	500	Tb ₄ O ₇
Eu(NO ₃) ₃ + ФЕН	400	Eu ₂ O ₃ + Eu ₂ O ₂ CO ₃
EuCl ₃ или Eu(NO ₃) ₃ + (AA + ФЕН)	500	Eu ₂ O ₃
TbCl ₃ или Tb(NO ₃) ₃ + (AA + ФЕН)	500	Tb ₄ O ₇
EuCl ₃ + (AA или ФЕН или ТГМАМ) + ПМ	500	Eu ₂ O ₃
EuCl ₃ + AA + ДМСО	400	Eu ₂ O ₃ + Eu ₂ O ₂ S
EuCl ₃ или TbCl ₃ + (ГФАА + ТАБАХ)	700	EuF ₃ или TbF ₃
EuCl ₃ или TbCl ₃ + (AA + ТФФО)	600	EuPO ₄ или TbPO ₄
EuCl ₃ или TbCl ₃ + (AA + ТБФ)	700	EuPO ₄ или TbPO ₄
Eu(CNS) ₃ + ТБФ	700	EuPO ₄
InCl ₃ + ТОА	600	In ₂ O ₃ кубическая
InCl ₃ + ТОА	400	In ₂ O ₃ гексагональная
AgSCN(SO ₄) + ДФТМ	400	Ag и Ag ₂ SO ₄
AgSCN(SO ₄) + ТОА	400	Ag и Ag ₂ SO ₄
AgNO ₃ + ТБФ	800	Ag ₃ P ₃ O ₉ + AgPO ₃ + Ag ₄ P ₂ O ₇
AgSCN(SO ₄) + (ТОА или ДФТМ)	600	Ag
AgNO ₃ + ТБФ + ДФТМ	800	Ag ₃ P ₃ O ₉ + Ag ₂ O ₃ + Ag ₂ SO ₃
PtCl ₄ + (ТОА или ТБФ + ДФТМ)	700	Pt (400 °C 4 ч)
AuCl ₄ + ТОА	700	Au (400 °C 4 ч)

*Сокращения: ТАБАХ – хлорид триалкилбензиламмония, ТОА – триоктиламин, ТБФ – трибутилфосфат, ТФФО – трифенилфосфиноксид, AA – ацетилацетон, ДБМ – дибензоилметан, ДМСО – диметилсульфоксид, МГК – метилгексилкетон, ОК – октиловый спирт, ДП – 2,2'-дипиридил, ФЕН-1,10 – фенантролин, ДФТМ – дифтениомочевина, ТГМАМ – трис-(гидроксиэтил)-аминометан, ГФАА – гексафторацетилацетон, БК – бензойная кислота, ПМ – 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая (пиромеллитовая) кислота.

Таблица 2

Состав и условия получения сложнооксидных композитов

Экстракционная система*	t, °C	Фазовый состав
Мультиферроики		
(BiCl ₃ + МГК + AA) + (EuCl ₃ + МГК + AA)	700	BiEuO ₃
(BiCl ₃ + ТАБАХ + AA) + (EuCl ₃ + БК + ТГМАМ) ТАБАХ + AA	700	Bi _{0,775} Eu _{0,225} O _{1,5}
(EuCl ₃ + ТАБАХ + AA) + (FeCl ₃ + ТОА)	700	Eu ₃ Fe ₅ O ₁₂
EuCl ₃ или Eu(NO ₃) ₃ + (AA + ДП) + (FeCl ₃ + ТОА)	600	EuFeO ₃
EuCl ₃ или Eu(NO ₃) ₃ + (AA + ДП) + (FeCl ₃ + ТОА)	600	Eu ₃ Fe ₅ O ₁₂
(EuCl ₃ + ТАБАХ + AA) + (FeCl ₃ + ТОА)	700	EuFeO ₃
(EuCl ₃ + ТГМАМ) + БК + (FeCl ₃ + ТОА)	700	EuFeO ₃
(BiCl ₃ + ТАБАХ + AA) + (FeCl ₃ + ТОА)	700	BiFeO ₃
BiCl ₃ + TbCl ₃ + ТАБАХ + МГК + AA	700	BiTbO ₃
(TbCl ₃ + ТАБАХ + AA) + (MnCl ₂ + ТОА)	700	TbMnO ₃
(TbCl ₃ + ТАБАХ + AA) + (MnCl ₂ + ТОА)	700	TbMn ₂ O ₅
(TbCl ₃ + ДП + AA) + (MnCl ₂ + ТОА)	700	TbMnO ₃
(TbCl ₃ + ДП + AA) + (MnCl ₂ + ТОА) + (AgNO ₃ + ТОА)	700	Tb _{0,8} Ag _{0,2} MnO ₃

Экстракционная система*	t, °C	Фазовый состав
(La(NO ₃) ₃ + AA + ДП) + K(CH ₃ COO) + (MnCl ₂ + TOA)	700	La _{1-x} K _x MnO ₃
Люминофоры		
LnCl ₃ + (AA + ДМСО + S + скипидар)	700	Ln ₂ O ₃ + Ln ₂ O ₂ S
(EuCl ₃ или TbCl ₃ + AA + ДП) + (Ta ₂ (C ₂ O ₄) ₅ + ТАБАХ)	900	EuTa ₃ O ₉ ; EuTa ₅ O ₁₄ ; EuTa ₇ O ₁₉
(EuCl ₃ + AA + ДП) + (Nb ₂ (C ₂ O ₄) ₅ + ТАБАХ)	900	EuNb ₃ O ₉ ; EuNb ₅ O ₁₄
(La(NO ₃) ₃ + TbCl ₃ + CeCl ₃ + (AA + ДП))	600	La _{0,8} Ce _{0,15} Tb _{0,05} PO ₄
(EuCl ₃ + (AA + ТБФ))	700	Eu(PO ₃) ₃ ; Eu ²⁺
(EuCl ₃ + (AA + ТФФО))	600	Eu(PO ₃) ₃ ; Eu ²⁺
(Eu(NO ₃) ₃ + AA + ФЕН) + (H ₃ BO ₃ + TOA)	800	LaBO ₃ ; Eu; La(BO ₂) ₃ ; Eu

*См. сноску к табл. 1.

Таблица 3

Составы и условия получения функциональных покрытий

Состав органической фазы*	t, °C	Композит
Катализаторы		
Pt + HCl + TOA	700	Pt / SiO ₂ ; Pt / TiO ₂ / Ti
(Pt + HCl + TOA) + (Eu ³⁺ + AA + ДП)	700	Pt + Eu ₂ O ₃ / керамзит
(Pt + HCl + TOA) + (Eu ³⁺ + Ce ⁴⁺ + AA + ДП)	700	Pt + Eu ₂ O ₃ + CeO ₂ / керамзит
(Pt + HCl + TOA) + (Eu ³⁺ + AA + ДП)	700	Pt + Eu ₂ O ₃ / - Al ₂ O ₃ ; Pt + Eu ₂ O ₃ / SiO ₂
(Pt + HCl + TOA) + (Eu ³⁺ + Ce ⁴⁺ + AA + ДП)	700	Pt + Eu ₂ O ₃ + CeO ₂ / γ - Al ₂ O ₃
(Pt + HCl + TOA) + (Eu ³⁺ + Ce ⁴⁺ + AA + ДП)	700	Pt + Eu ₂ O ₃ + CeO ₂ + Bi ₂ O ₃ / γ - Al ₂ O ₃
(Pt + HCl + TOA) + (Eu ³⁺ + Ce ⁴⁺ + AA + ДП)	700	Pt + Eu ₂ O ₃ + CeO ₂ / SiO ₂ / TiO ₂ / Ti
(Pt + HCl + TOA) + (Eu ³⁺ + Ce ⁴⁺ + AA + ДП)	700	Pt + Eu ₂ O ₃ + CeO ₂ / TiO ₂ / Ti
(Pt + HCl + TOA) + (Eu ³⁺ + Ce ⁴⁺ + AA + ДП)	700	Pt + Eu ₂ O ₃ + CeO ₂ / NiO / Ni
(Pt + Bi + HCl + TOA) + (Eu ³⁺ + Ce ⁴⁺ + AA + ДП)	700	Pt + Eu ₂ O ₃ + CeO ₂ + Bi ₂ O ₃ / NiO / Ni
Мультиферроники		
(EuCl ₃ + ТАБАХ + AA) + (FeCl ₃ + TOA)	700	EuFeO ₃ / SiO ₂ ; EuFeO ₃ / TiO ₂ / Ti
Люминесцентные материалы		
EuCl ₃ + (ТАБАХ + AA)	700	Eu ₂ O ₃ / SiO ₂
EuCl ₃ или Eu(NO ₃) ₃ + (AA + ДП)	500	Eu ₂ O ₃ / SiO ₂
EuCl ₃ + (AA + ДМСО + S + скипидар)	700	Eu ₂ O ₃ + Eu ₂ O ₂ S / TiO ₂ / Ti
EuCl ₃ + (ТАБАХ + AA)	800	Eu ₂ O ₃ + EuTa ₇ O ₁₉ / ZrO ₂ + TiO ₂ / Ti
EuCl ₃ + (ТАБАХ + AA)	600	Eu ₂ (WO ₄) ₃ ; Eu ₃ (PO ₄) ₂ ; EuTiO ₃ / TiO ₂ / Ti
EuCl ₃ + (ТАБАХ + AA)	800	Eu ₂ (WO ₄) ₃ ; EuPO ₄ / TiO ₂ / Ti
Защитные покрытия		
(ZrOCl ₂ - C ₂ H ₂ O ₄ + TOA) + (BiCl ₃ + TOA)	800	ZrO ₂ кубическая / Hi-Nicalon
Биомедицинские материалы		
(Ta ₂ (C ₂ O ₄) ₅ + ТАБАХ)	900	Ta ₂ O ₅ / TiO ₂ / Ti; Ta ₂ O ₅ / сталь

*См. сноску к табл. 1.

Одним из существенных условий эффективного применения ЭП-метода для синтеза сложноксидных композитов является возможность получения насыщенных базовыми исходными элементами органических фаз. Как отмечалось выше, для осуществления экстракционно-пиролитических процессов экстракция может проводиться катионообменными

ми, анионообменными, хелатообразующими, бинарными и нейтральными экстрагентами. Следовательно, при выборе экстрагента или смеси экстрагентов нужно учитывать форму существования металлов в исходном водном растворе. Поэтому в некоторых случаях в водную фазу должны быть добавлены дополнительные вещества для перевода металла в экстрагируемую форму или создания определенного значения pH для образования экстрагируемых соединений. Для создания pH в водную фазу вводят раствор гидроксида аммония NH_4OH или другого реагента, например ТГМАМ, одновременно образующего экстрагирующиеся разнолигандные комплексы РЗЭ. Необходимо, чтобы экстрагент не растворялся или слабо растворялся в воде, обладал полной растворимостью, как и образующиеся соединения металлов, в органической фазе. Кроме того, при термическом разложении экстрагируемых соединений должны образовываться материалы нужного состава, так как при использовании экстрагентов с разными функциональными группами при термолитизе могут образовываться различные продукты (табл. 1).

На стадии экстракции элементы сложного оксида извлекаются из водных растворов отдельно, что дает возможность для глубокой их очистки от примесей и позволяет использовать в качестве водных фаз промышленные растворы различных производств, в том числе от переработки вторичного сырья [13].

Насыщенные в процессе извлечения необходимыми компонентами экстракты легко смешиваются в любых требуемых соотношениях. При получении объемных порошков из смеси экстрактов удаляется избыток растворителя с образованием гомогенной пасты, которая подвергается термическому разложению. При получении покрытий паста-прекурсор наносится на выбранную подложку. Температуры разложения прекурсоров определяются в основном процессом деструкции углеводородных цепей. Однородность и высокая реакционная способность продуктов термического разложения экстрактов позволяет проводить синтез материалов при более низкой температуре и меньшей продолжительности по сравнению с твердофазным синтезом. В результате пиролиза образуются аморфные или мелкокристаллические оксиды, или сложнооксидные композиты, из которых при необходимости можно спеканием получить керамические материалы.

Как видно из табл. 1, температура получения индивидуальных, по данным элементного и рентгенофазового анализов, образцов оксидов металлов определяется составом прекурсоров. При этом время пиролиза остается постоянным (1 ч). При более низких (примерно в два раза) температурах пиролиза можно получить образцы аналогичного состава, увеличив время процесса пиролиза органических прекурсоров.

Наиболее наглядно влияние состава экстракта и температуры пиролиза проявляется при синтезе оксидов висмута. Оксиды висмута различных модификаций могут быть получены как пиролизом экстракта одного и того состава при температуре от 600 до 800 °С, так и при замене экстрагента при одной и той же температуре 700 °С (табл. 1).

Допированный ионом Eu^{2+} образец нанолуминофора широкого спектра излучения (350–800 нм) $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$ получен ЭП-методом после прокалывания прекурсоров с соотношением $\text{Eu} : \text{ТБФ} (\text{ТФФО}) = 1 : 7$ в тигле в течение 1 ч при температуре 700–750 °С или в течение 3 ч при температуре 600 °С [9]. В процессе пиролиза указанной смеси в муфельной печи в результате сгорания органических компонентов самопроизвольно создается восстановительная атмосфера и происходит частичное восстановление европия(III) в европий(II). Замена в экстракционной системе ТБФ на ТФФО приводит к тому, что нанодисперсный полифосфат $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$ формируется при более низкой температуре за то же время процесса (750 °С для ТБФ и 700 °С для ТФФО).

ЭП-методом удается получить при сравнительно низкой температуре (800 °С) высокотемпературную кубическую модификацию оксида циркония ZrO_2 , а также защитное покрытие из этой модификации на волокне Hi-Nicalon (табл. 3) [6].

Перспективность ЭП-метода для получения функциональных материалов с улучшенными свойствами успешно показана на примере получения мультиферроиков и люминофоров [1, 6, 8, 9, 10, 17, 26, 27]. Легкость и точность введения модифицирующих добавок

в композиты при смешивании соответствующих экстрактов позволяют получать разнообразные по составу образцы. В табл. 2 и 3 приведены экстракционные системы, температуры пиролиза прекурсоров и составы сложнооксидных магнитных и люминесцирующих материалов (табл. 2) и каталитических и биомедицинских композитов с функциональными покрытиями (табл. 3). Следует отметить, что благодаря смешиванию исходных жидких экстрактов возможно введение даже очень малых количеств модифицирующих элементов и эффективное получение ЭП-методом таких соединений, как $Tb_{0,8}Ag_{0,2}MnO_3$; $La_{1-x}K_xMnO_3$ ($x = 0,1; 0,15; 0,185$); $YNb_xTa_{1-x}O_4$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$), $GdNb_xTa_{1-x}O_4$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,9$); $La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}PO_4$ и $La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}(PO_3)_3$.

В зависимости от температуры или времени пиролиза органической пасты-прекурсора ЭП-метод позволяет получать в том числе и наноразмерные функциональные материалы. Образцы синтезированных сложнооксидных материалов после пиролиза при низкой температуре, достаточной для формирования нужной однородной фазы по данным рентгенофазового анализа, представляют собой агломераты размером 200–500 нм (рис. 1, а). После разрушения агломератов известным способом (диспергированием образцов в органических растворителях – этиловом спирте или ацетоне) размеры частиц оксидов в образцах по данным атомно-силовой микроскопии составляют 5–100 нм (рис. 1, б). Повышение температуры пиролиза прекурсоров приводит, как правило, к образованию продуктов с большими размерами частиц – от 200–500 нм до 10 мкм. Для примера на рис. 1 приведены микрофотографии образцов соединений, полученных ЭП-методом при разных температурах пиролиза.

В свою очередь функциональные свойства материалов, такие как спектр излучения для люминофоров или намагниченность для мультиферроиков, а также биомедицинские и каталитические показатели композитов, зависят от их состава, кристаллической структуры и микроструктуры (размеры частиц и морфология).

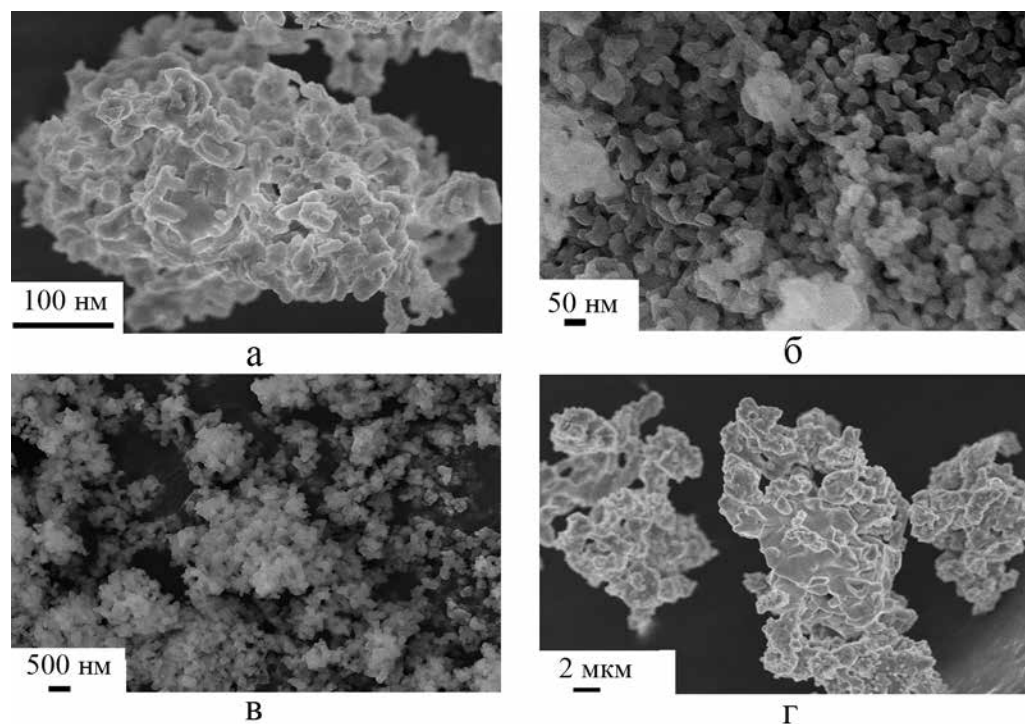


Рис. 1. Микрофотографии образцов $La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}PO_4$ (а, б) и $EuNb_5O_{14}$ (в, г), полученных ЭП-методом: а – до диспергирования; б – после диспергирования; в – при температуре 700 °С; г – при температуре 900 °С

Интенсивность люминесценции иона Eu^{3+} в соединениях, полученных ЭП-методом, напрямую зависит от температуры пиролиза прекурсоров, а значит, как показано выше, от микроструктуры. Указанная зависимость для соединений европия(III) разного состава имеет некоторый общий характер (рис. 2, 3): повышение температуры пиролиза сверх некоторого значения для каждого соединения приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Интенсивность люминесценции иона Eu^{3+} оценивали по относительной интенсивности полосы при $\lambda = 615 \text{ нм } ^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ -перехода иона Eu^{3+} в спектрах люминесценции соединений, зарегистрированных в идентичных условиях (длина волны возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ нм}$, ширина щели 5 нм) [6, 26]. Для каждого из образцов в интервале рассматриваемых температур пиролиза (600–900 °С) фазовый состав по данным порошковой рентгенографии остается неизменным.

При повышении температуры пиролиза от 600 °С интенсивность люминесценции сначала возрастает при повышении температуры до некоторого значения: 720 °С для люминофора оксисульфидов европия тербия, иттрия и празеодима (рис. 2, кривая 1); 700 °С для фосфата европия EuPO_4 (рис. 2, кривая 2); 780 °С – для фосфата европия с иттрием $\text{Eu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{PO}_4$ (рис. 2, кривая 3), а затем уменьшается. Для полиниобатов и политанталатов европия разного состава в интервале температур пиролиза 600–900 °С происходит сначала плавное (до 700 °С), а затем (особенно после 800 °С) резкое повышение интенсивности люминесценции (рис. 3). Аналогичная зависимость интенсивности люминесценции, определенной путем интегрирования площади под полосами переходов $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) иона Eu^{3+} в спектрах, была выявлена для каждого из образцов ряда ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и ряда метаборатов $\alpha\text{-La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ ($x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,10$) в интервале температур пиролиза от 650 до 900 °С при неизменности их фазового состава по данным порошковой рентгенографии [7]. При повышении температуры пиролиза более 750 °С для ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и более 800 °С для метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ также, как и для оксисульфидов европия, тербия, иттрия и празеодима (рис. 2, кривая 1), EuPO_4 (рис. 2, кривая 2) и $\text{Eu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{PO}_4$ (рис. 2, кривая 3), обнаружено уменьшение интенсивности люминесценции. Такое уменьшение интенсивности люминесценции после достижения некоторой для каждого соединения температуры пиролиза прекурсоров может быть связано со спеканием образцов. Постепенное

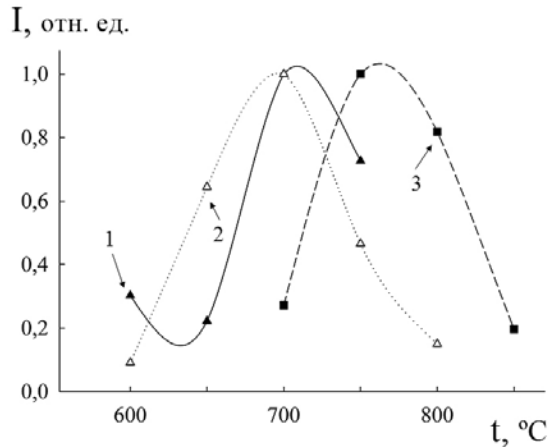


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции соединений от температуры пиролиза прекурсоров: 1 – люминофор оксисульфидов европия, празеодима, иттрия и тербия; 2 – EuPO_4 ; 3 – $\text{Eu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{PO}_4$; $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ нм}$; 300 К

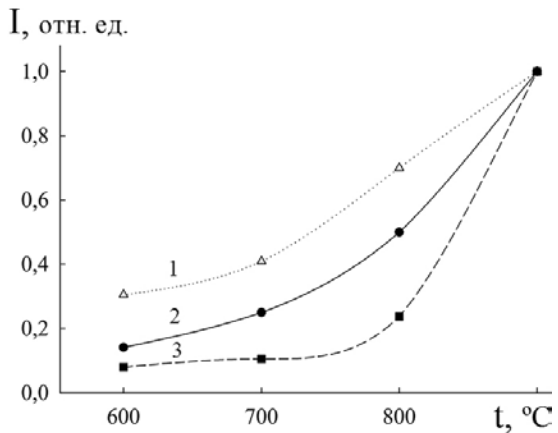


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции соединений от температуры пиролиза прекурсоров: 1 – $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$; 2 – EuNb_3O_9 ; 3 – $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$; $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ нм}$; 300 К

повышение температуры пиролиза приводит к постепенному росту интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} в указанных полученных ЭП-методом соединениях, что связано, по-видимому, с увеличением кристалличности образцов: ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ и метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$.

Заключение

Обобщены результаты применения экстракционно-пиролитического метода для получения функциональных материалов и функциональных покрытий на различных подложках. Определены зависимости условий синтеза (температуры и времени пиролиза) и состава продуктов от состава исходных экстракционных систем. Установлены зависимости люминесцентных свойств, полученных ЭП-методом люминофоров от температуры пиролиза прекурсоров. Во многих случаях экстракционно-пиролитический метод является более технологичным по сравнению с другими известными методами синтеза материалов на основе оксидов металлов, в том числе и наноразмерных, за счет снижения энергозатрат: уменьшение времени и температуры процессов. Показана перспективность введения модифицирующих добавок в функциональные материалы низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белобелецкая М.В., Стеблевская Н.И., Медков М.А. Модифицирование функциональных материалов на основе оксидов металлов экстракционно-пиролитическим методом // Вестн. ДВО РАН. 2019. № 6. С. 91–102.
2. Дуношкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов. Екатеринбург: УРО РАН, 2015. 126 с.
3. Иванов А.М., Смирнов Б.С. Электронно-лучевое напыление: технология и оборудование // Наноиндустрия. 2012. Т. 36, № 6. С. 28–34.
4. Патрушева Т.Н., Слизкова А.С., Кирик С.Д., Петров С.К. Получение фотоактивных гетероструктур $\text{Si}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ экстракционно-пиролитическим методом // Хим. технология. 2020. Т. 21, № 4. С. 163–167.
5. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2008. 365 с.
6. Стеблевская Н.И., Медков М.А. Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение нанокмпозитов. Саарбрюккен: Palmarium academic publishing, 2012. 371 с.
7. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. Люминесцентные свойства боратов лантана LaBO_3 ; Eu и $\text{La}(\text{BO}_2)_3$; Eu , полученных экстракционно-пиролитическим методом // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 4. С. 440–449.
8. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Ткаченко И.А., Белобелецкая М.В. Мультиферроики на основе оксидов европия и железа // Вестн. ДВО РАН. 2012. № 5. С. 59–64.
9. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Устинов А.Ю., Белобелецкая М.В. Синтез и люминесцентные свойства фосфатов европия (III; II) // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64, № 2. С. 146–152.
10. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А., Руднев В.С. Экстракционно-пиролитический синтез и люминесцентные свойства политанталатов европия и тербия // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62, № 3. С. 269–274.
11. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 1–2. С. 27–39.
12. Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов: сб. науч. тр. // отв. ред. В.И. Спицын. М.: Наука, 1985. 271 с.
13. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. 288 с.
14. Цымбаренко Д.М., Мартынова И.А., Малкерова И.П., Алиханян А.С., Кузьмина Н.П. Разнолигандные комплексы ацетатов, пропионатов и пивалатов РЗЭ с моноэтаноламино: новый подход к синтезу, состав, строение и использование для получения оксидных материалов // Координац. химия. 2016. Т. 42, № 10. С. 624–639.
15. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2006. 309 с.
16. Beihoucif R., Velazquez M., Platevin O., Aschehoug P., Goldner Ph., Christian G. Optical spectroscopy and magnetic behaviour of Sm^{3+} and Eu^{3+} cations in $\text{Li}_6\text{Eu}_x\text{Sm}_x(\text{BO}_3)_3$ solid solution // Opt. Mater. 2017. Vol. 73. P. 658–665.

17. Belotelov V.I., Kalish A.N., Zvezdin A.K. Magnetoplasmonics // Digital Encyclopedia of Applied Physics. American Cancer Soc. 2019. P. 1–24.
18. Belousov A.L., Patrusheva T.N., Karacharov A.A., Ivanenko A.A., Kirik S.D., Kholkin A.I. Amorphous and crystalline nickel oxide films obtained by the extraction–pyrolysis method for electrochromic cells // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. T. 54, N 4. C. 699–705.
19. Halefoglu Y.Z. Luminescent properties and characterisation of $\text{LaB}_5\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ phosphor synthesized using the combustion method // Appl. Radiat. Isotopes. 2019. V. 148, № 1. P. 40–44.
20. Nanofabrication by ion-beam sputtering: fundamentals and applications / eds T. Som, D. Kanjilal. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2012. 356 p.
21. Nayar R., Tamboli S., Sahu A.K., Nayar V., Dhoble S.J. Synthesis and luminescence characterization of $\text{LaBO}_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphor for stress sensing application // J. Fluoresc. 2017. Vol. 27, N 1. P. 251–261.
22. Omanwar S.K., Sawala. N.S. Spectral downshifting in $\text{MBO}_3:\text{Nd}^{3+}$ (M=Y, La) phosphor // Appl. Phys. A. 2017. Vol. 123, N 11. P. 673–691.
23. Paunovic M., Schlesinger M. Fundamentals of electrochemical deposition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 368 p.
24. Sari S., Senberber F.T., Yildirim M.S., Kipcak S.A., Yuksel S.A., Derun E.M. Lanthanum borate synthesis via the solid-state method from a La_2O_3 precursor: Electrical and optical properties // Mater. Chem. Phys. 2017. Vol. 200. P. 196–203.
25. Semenova O.V., Patrusheva T.N., Podorozhnyak S.A., Yuzova V.A., Korets A.Y., Kholkin A.I., Railko M.Y. Porous Silicon Capacitor Structures with Embedded Barium Strontium Titanates // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54, N 5. C. 1014–1019.
26. Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Medkov M.A. Extraction-pyrolysis synthesis and luminescence properties of europium polyniobates // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. Vol. 51, N 5. P. 841–845.
27. Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Medkov M.A. Extraction-pyrolysis synthesis and luminescence properties of lanthanum-cerium phosphates activated by terbium // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54, N 5. P. 1091–1095.
28. Szczeszak A., Kubasiewicz K., Lis S. Photophysical characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ nanopowders synthesized by sol–gel Pechini method // Opt. Mater. 2013. Vol. 35, N 6. P. 1297–1303.
29. Wang J., Chong X.Y., Zhou R., Feng J. Microstructure and thermal properties of RETaO_4 (RE = Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as promising thermal barrier coating materials // Scripta Mater. 2017. Vol. 126. P. 24–28.
30. Wei H.W., Shao L.M., Jiao H. Ultraviolet and near-infrared luminescence of $\text{LaBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ // Opt. Mater. 2018. Vol. 75. P. 442–447.
31. Xu Y.W., Chen J., Zhang H., Wei H., Zhou L., Wang Z., Pan Y., Su X., Zhang A., Fu J. White-light-emitting flexible display devices based on double network hydrogels crosslinked by $\text{YAG}:\text{Ce}$ phosphors // J. Mater. Chem. 2020. Vol. 8. P. 247–252.
32. Yan X.-T., Xu Y. Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials. L.: Springer–Verlag, 2010. 356 p.
33. Zhang H. Aerosol spray pyrolysis and solution phase synthesis of nanostructures. Buffalo: ProQuest, 2008. 228 p.

С.В. СУХОВЕРХОВ, П.А. ЗАДОРЖНЫЙ, Н.В. ПОЛЯКОВА

Применение инструментальных методов для анализа объектов нефтепромысловой химии

В обзоре представлены методические подходы к решению задач нефтепромысловой химии, разработанные и применяемые в Институте химии ДВО РАН (Владивосток). Показано, что комплексное применение современных инструментальных методов анализа, таких как газовая хроматография и газовая хромато-масс-спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография и жидкостная хромато-масс-спектрометрия, методы рентгеновской дифракции и рентгенофлуоресцентного анализа, позволяет проводить химический анализ различных объектов нефтепромысловой химии, оценивать эффективность применения реагентов, подбирать эффективные способы ингибирования и удаления осадков и отложений.

Ключевые слова: нефтепромысловая химия, газовая хроматография, газовая хромато-масс-спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография, жидкостная хромато-масс-спектрометрия, рентгено-спектальные методы.

Application of instrumental methods for oilfield chemistry objects analysis. S.V. SUKHOVERKHOV, P.A. ZADOROZHNY, N.V. POLYAKOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

This review summarizes the methodological approaches to solving the problems of oilfield chemistry developed and used at the Institute of Chemistry of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences (Vladivostok). It is shown that the complex application of modern instrumental methods of analysis such as gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry, high-performance liquid chromatography and liquid chromatography-mass spectrometry, methods of X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis makes it possible to carry out chemical analysis of various objects of oilfield chemistry, to evaluate the effectiveness of reagents use, to select the effective methods of inhibiting and removing sediments and deposits.

Key words: oilfield chemistry, gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, high-performance liquid chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry, X-ray spectral methods.

Более 10 лет лаборатория молекулярного и элементного анализа Института химии (ИХ) ДВО РАН занимается решением задач нефтепромысловой химии и активно сотрудничает с отечественными и иностранными нефтегазодобывающими компаниями «Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд.» – оператором крупного шельфового проекта «Сахалин-2», «Салым Петролеум Девелопмент Н.В.», занимающейся добычей нефти на месторождениях Верхнего и Западного Салыма (Западная Сибирь) и ООО «Газпром добыча шельф Южно-Сахалинск», добывающим газовый конденсат на проекте «Сахалин-3». Основные направления исследований – химический анализ нефти и отложений

*СУХОВЕРХОВ Святослав Валерьевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ЗАДОРЖНЫЙ Павел Анатольевич – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ПОЛЯКОВА Наталья Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: sv28@ich.dvo.ru

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН при финансовой поддержке Минобрнауки, номер государственного задания 0265-2019-0002.

из нефтепроводов, изучение эффективности применения реагентов нефтепромысловой химии, анализ различных технологических растворов. Такие работы необходимы для обеспечения технологической и экологической безопасности при добыче и транспортировке нефти и газа на материке и морском шельфе. Проведение подобных исследований невозможно без использования современных инструментальных методов анализа, таких как газовая хроматография (ГХ) и газовая хроматомасс-спектрометрия (ГХ/МС), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) и жидкостная хроматомасс-спектрометрия (ВЭЖХ/МС), методы рентгеновской дифракции и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

В настоящей работе обобщены практические аспекты использования инструментальных методов идентификации и количественного определения различных классов соединений в нефти, отложениях различной природы, образующихся при добыче, подготовке и транспорте товарной нефти, анализа реагентов нефтепромысловой химии, воды и технологических растворов.

Газовая хроматография достаточно давно и широко применяется для определения состава и концентрации парафинов (алканов и изоалканов) в нефти [7, 28, 34, 36]. Однако существующие методики имеют ряд недостатков: неполное разделение пиков алканов, алкенов и циклоалканов, длительность анализа и несовпадение данных ГХ-анализа с данными гравиметрического определения содержания парафинов.

В 2011–2014 гг. в лаборатории молекулярного и элементного анализа ИХ ДВО РАН была разработана методика ГХ для определения концентрации парафинов в нефти и асфальтосмолопарафиновых отложениях (АСПО) [19, 21]. Для анализа были использованы колонки DB-5HT и UltraALLOY-5HT с тонкими (0,1 мкм) пленками фазы. Разделение проводили при программировании подъема температуры термостата хроматографа от 50 до 400 °С со скоростью 20 °С/мин. Для идентификации и количественного определения n-алканов в нефти и АСПО было предложено внутренние стандарты $C_{20}D_{42}$, $C_{36}D_{74}$ и $C_{20}H_{41}Br$. Относительно этих стандартов для n-алканов от C_{16} до C_{60} рассчитаны время удерживания, массовые и молярные отклики. За концентрацию парафинов в нефти принимали суммарную концентрацию n-алканов от C_{16} до C_{60} .

В 2016–2018 гг. методика была модифицирована. Предложено использовать колонку со специальной поликарборанметил-силоксановой фазой DX30 (Dexsil 300) в виде пленки толщиной 0,15 мкм, а разделение проводить при программировании подъема температуры от 50 до 400 °С со скоростью 10 °С/мин [23]. Время анализа по разработанной методике составило 60 мин, погрешность 3–12 % в зависимости от природы образца и содержания парафинов. При расчетах парафинами предложено считать нормальные и изоалканы от C_{20} до C_{60} и выше. В этом случае результаты гравиметрического и хроматографического методов анализа парафинов в нефти и АСПО имеют сопоставимые значения.

Кроме того, в ИХ ДВО РАН была разработана методика использования ГХ для определения концентрации низших карбоновых кислот в воде, добываемой попутно с нефтью [25]. Анализ выполняется на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, дополнительно оснащенный многофункциональным инжектором Optric-3 (производитель ATAS GL International B.V.) и автоматическим инжектором АОС-5000 (производитель CTC Analytics AG) с системой LINEX (производитель ATAS GL International B.V.). Разделение проводят на колонке Zebtron ZB-FFAP. Пробу воды в микропробирке объемом 5 мкл помещают в стеклянный вкладыш для инжектора. Установка и извлечение лайнеров из инжектора Optric-3 происходит автоматически с помощью системы LINEX. После анализа стеклянный вкладыш для удаления неорганических солей тщательно промывают деионизированной водой. Данная методика позволяет определять уксусную, пропионовую, масляную, изовалериановую и капроновую кислоты в концентрациях начиная от 1 мг/л.

Газовая хроматомасс-спектрометрия широко используется для анализа и идентификации органических соединений в различных сложных смесях [8, 9]. В нефтепромысловый химии метод ГХ/МС применяется для идентификации органических компонентов

и примесей в технологических растворах и осадках из них. Так, в растворе триэтиленгликоля (ТЭГ) из системы теплоносителя на морской нефтедобывающей платформе и в осадке из него методом ГХ/МС были обнаружены как продукты термодеструкции ТЭГ (1,4-диоксан, этиловый эфир этиленгликоля, этиловый эфир диэтиленгликоля), так и продукты его полимеризации – различные полигликоли [18]. Для анализа использовали газовый хроматомасс-спектрометр, оснащенный многофункциональным инжектором Optic-3, позволяющим испарять как жидкие, так и твердые пробы и проводить пиролиз при температурах до 600 °С. Дальнейшие исследования методом ГХ/МС показали, что в растворах моноэтиленгликоля (МЭГ) из технологических систем нефтедобывающих платформ образуются не только полигликоли, но и полиэтиленгликоли (ПЭГ) [22]. Для идентификации ПЭГ в растворах МЭГ использовали ГХ/МС с пиролитической приставкой Double-Shot Pyrolyzer PY-2020iD (производитель Frontier Laboratories Ltd.). Метод ГХ/МС позволил в отложениях из растворов МЭГ, а затем и в самих растворах МЭГ обнаружить третичные амины (N,N-диметил-1-додеканамин, N,N-диметил-1-тетрадеканамин и N-метил-N-бензилтетрадеканамин) – продукты разложения ингибитора коррозии [22, 38]. Идентификация третичных аминов выполнялась на газовом хроматомасс-спектрометре с многофункциональным инжектором Optic-3, разделение проводили на колонке DB-5HT при программировании подъема температуры от 50 до 380 °С со скоростью 20 °С/мин. Идентификация осуществлялась с помощью библиотеки масс-спектров NIST08. Была разработана методика для измерения концентрации третичных аминов в растворах МЭГ и ТЭГ. Для анализа использовали газовый хроматограф с термоионным (азотно-фосфорным) детектором, разделение проводили на колонке SGE SOLGEL-1MS, в качестве внутреннего стандарта применяли N,N-диметилоктиламин.

Пиролитическая газовая хроматомасс-спектрометрия (Пи-ГХ/МС) может быть использована для идентификации полимеров в различных отложениях из технологического оборудования нефтедобывающих платформ и нефтепроводов. В 2012 г. на платформе ПА-Б (проект «Сахалин-2») в теплообменнике, через который прокачивали сырую нефть из скважины, образовались отложения неизвестной природы. В отличие от АСПО, они не удалялись горячим толуолом и не были похожи на обычные отложения. Методом Пи-ГХ/МС было установлено, что одним из основных компонентов отложения является гидроксипропилцеллюлоза (ГЭЦ) [24]. ГЭЦ входила в состав растворов, использовавшихся при промывке ствола скважины после перфорации, часть раствора (до 15 м³) была поглощена. При работе скважины поглощенный раствор ГЭЦ начал вымываться из пласта добываемой нефтью, что и привело к образованию отложений на поверхности нагрева теплообменника со стороны нефти. Основным «связующим» компонентом отложений была именно ГЭЦ, растворить ее смогли горячей водой, выходящей из другой скважины.

В 2015 г. методом Пи-ГХ/МС полимер на основе полисахаридов был обнаружен в осадке из электродегидрататора на платформе ПА-А (проект «Сахалин-2») [2]. На платформе проводили гидроразрывы пласта с использованием реагентов, содержащих полимерные продукты на основе модифицированных полисахаридов. Для некоторых скважин вынос полимера наблюдался и через 3–5 лет после проведения гидроразрывов пласта. Было отмечено, что вынос полимера совпадал с началом обводнения скважин.

По соображениям охраны коммерческой тайны производители реагентов зачастую не предоставляют полной информации об их составах, а знание об основных действующих компонентах необходимо для разработки методик определения остаточного содержания реагентов в нефти, попутно добываемой воде и различных технологических растворах. Методом Пи-ГХ/МС можно определить природу полимерных компонентов в реагентах. Так, в ингибиторе солеотложений с помощью Пи-ГХ/МС был идентифицирован основной действующий компонент – высокомолекулярный сульфатированный сополимер акриловой кислоты [31]. На основе этой информации была разработана методика определения остаточного содержания ингибитора солеотложений в воде, добываемой попутно с нефтью.

Метод Пи-ГХ/МС, кроме того, незаменим при анализе различных «непонятных» отложений. Так, из скважины Среднехарьягинского месторождения (южная часть Ненецкого АО Архангельской области) были извлечены отложения неизвестного состава голубого цвета (рис. 1). Методом Пи-ГХ/МС удалось установить, что основной компонент отложений – полиэтилентерефталат (рис. 2). Наиболее вероятной причиной образования отложений стало плавление пластиковых картриджей, в которых помещается ингибитор солеотложений.



Рис. 1. Отложения из скважины Среднехарьягинского месторождения

Вода, добываемая попутно с нефтью, обычно является высокоминерализованным раствором и может стать причиной отложения солей. Существуют два ключевых фактора, способствующих процессу солеосаждения в нефтепромысловых системах: изменение физико-химических параметров системы и смешивание вод. Знание химического состава воды имеет большое значение в понимании технологических рисков, связанных с солеотложением. Катионный состав воды можно определить методом атомно-абсорбционной спектроскопии, анионный – методом капиллярного электрофореза (КЭ) или высокоэффективной ионной хроматографии [25, 27]. Использование КЭ для анализа попутно добываемых вод часто затруднительно из-за загрязнения вод нефтяными углеводородами. Ионная хроматография позволяет одновременно определять основные анионы с минимальной пробоподготовкой. Концентрации анионов в морской и пластовой воде могут различаться на несколько порядков, поэтому для оценки содержания хлоридов и сульфатов образцы необходимо разбавлять в 100–1000 раз, для определения минорных компонентов (бромиды, нитраты, фосфаты и др.) достаточно 10-кратного разбавления. Разделение проводят на колонках типа DIONEX OmniPac PAX-100 или IonPac AS9-HC, детектирование кондуктометрическое с супрессором. Ионная хроматография позволяет также определять концентрацию анионов в технологических растворах МЭГ.

Для решения ряда задач нефтепромысловой химии может быть использована высокоэффективная жидкостная хроматография. Так, ВЭЖХ применяется для определения концентрации и молекулярной массы ПЭГ, образующихся в растворах МЭГ и ТЭГ [3, 20]. Разделение проводят на колонках типа Shodex Asahipak GS-220 или GF-310, в качестве подвижной фазы используют элюент ацетонитрил–вода (20 : 80), детектор рефрактометрический или лазерный светорассеивающий.

Для предотвращения осадкообразования в нефтепромысловых системах активно применяют ингибиторы солеотложений. При обработке скважин ингибитором солеотложений важно знать остаточную концентрацию ингибитора, так как этот показатель практически единственный (косвенный) критерий эффективности обработки скважин [1]. Рабочие концентрации таких ингибиторов невысоки – 1–10 мг/л, и для полимерных ингибиторов солеотложений нет общепринятых методик их применения [4]. Зачастую производитель даже не указывает, к какому классу соединений относится активный компонент ингибитора. В 2017–2018 гг. в ИХ ДВО РАН была разработана методика определения остаточного количества ингибитора солеотложения, где основным действующим компонентом был высокомолекулярный сульфатированный сополимер акриловой кислоты [31]. Для анализа использовали жидкостный хроматограф с УФ-детектором (длины волн 200 и 230 нм). Разделение проводили на последовательно соединенных колонках Shimadzu FLC-ODS и Shodex Asahipak GF-620 HQ, элюент ацетонитрил–вода (10 : 90). Чувствительность метода составила 3 мг/л, что соответствует минимальной рабочей концентрации ингибитора солеотложений.

Разработка глубинных залежей углеводородов сопровождается коррозией трубопроводов и оборудования. Чаще всего для их защиты используют ингибиторы коррозии различной

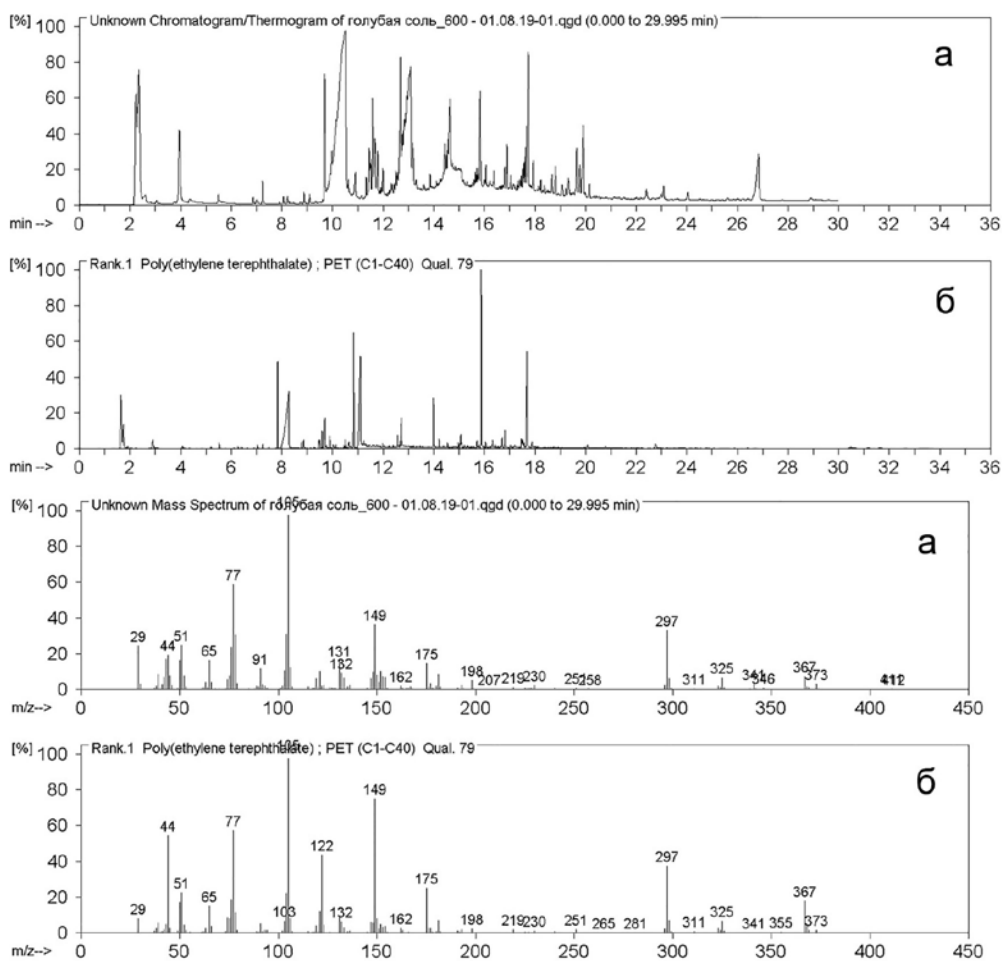


Рис. 2. Хроматограммы и полные масс-спектры отложений из скважины Среднехарьягинского месторождения (а) и полиэтилентерефталата из библиотеки F-Search "All-InOne" Ver. 3.10 (б)

природы [12, 35]. Одними из наиболее широко применяемых для этой цели веществ являются имидазолины. Простым и надежным способом анализа таких соединений служит колориметрическое определение продуктов взаимодействия имидазолинов с метиловым оранжевым, резкстрагируемых из водной системы хлороформом [33]. Однако помимо самих имидазолинов окрашенные соединения могут давать и другие органические вещества, прежде всего амины, образующиеся при деструкции активных компонентов ингибитора. Чаще всего применяемым методом определения имидазолинов в нефти и технологических растворах считается жидкостная хроматомасс-спектрометрия [29, 30, 32]. В 2010 г. в ИХ ДВО РАН была разработана методика оценки остаточного содержания активных компонентов имидазолинсодержащего ингибитора коррозии методом ВЭЖХ/МС [6, 38]. Были установлены его основные активные компоненты – С18:1- и С18:2-имидазолины и соответствующие им имидазолинамиды, а также обнаружен ряд других продуктов, связанных с особенностью производства ингибитора коррозии. Для определения остаточной концентрации ингибитора коррозии используется жидкостный хроматограф с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором в режиме ионизации распылением в электрическом поле и регистрации положительных SIM-ионов с m/z 348 (имидазолины) и m/z 612 (имидазолинамиды). Разделение проводят на колонке Dionex Acclaim Surfactant при градиентном элюировании вода – 0,1 М раствор ацетата аммония рН 4,0 – ацетонитрил. Расчет концентрации имидазолинов и имидазолинамидов осуществляются методом добавок.

Исследования показали, что в процессе эксплуатации подводных мультифазных трубопроводов проекта «Сахалин-2» соотношения действующих компонентов ингибитора изменяются, что связано с различиями в коэффициенте распределения имидазолинов и имидазолин-амидов между углеводородной и полярной фазами [38]. На коэффициент распределения и скорость выноса компонентов ингибитора коррозии с газовым конденсатом значительно влияет соотношение воды и моноэтиленгликоля (МЭГ) в технологическом растворе. Однако постоянной необходимости добавлять ингибитор коррозии нет, так как действующие компоненты длительное время остаются в технологических растворах МЭГ, циркулирующих в мультифазных трубопроводах [10]. Было предложено добавлять ингибитор в растворы МЭГ 1 раз в месяц или при снижении его концентрации ниже критических значений. Технология периодической подачи ингибитора коррозии в защищаемые трубопроводы позволила не только устранить ряд технологических проблем, вызываемых передозировкой ингибитора, но и более чем в 5 раз снизить расход реагента.

Масс-спектрометрические детекторы высокого и низкого разрешений даже без ВЭЖХ разделения позволяют достаточно быстро установить действующие компоненты ингибиторов коррозии [5]. С помощью квадрупольного масс-спектрометрического детектора было исследовано несколько ингибиторов коррозии. Ингибитор KI-3847, в котором, согласно документации, активным компонентом являются имидазолины (содержание 5–10 %), имеет самый простой масс-спектр (рис. 3, а), основной сигнал с m/z 326 можно отнести к С16:0-имидазолину. Ингибитор SXT-1002 представляет собой смесь четвертичных аммониевых соединений (1–3 %) и солей имидазолинов (15–20 %). В его масс-спектре самый интенсивный сигнал с m/z 304 принадлежит С12-Quat (рис. 3, б).

Для определения состава сложных ингибиторов коррозии требуются масс-спектрометрические детекторы высокого разрешения и разделение методом ВЭЖХ. С помощью разделения на колонке Dionex Acclaim Surfactant при градиентном элюировании вода – 0,1 М раствор ацетата аммония с рН 4,0 – ацетонитрил и использования масс-спектрометра Bruker micrOTOF-Q II с источником ионизации распылением в электрическом поле в режиме регистрации положительных ионов был определен состав ингибитора, содержащего несколько десятков компонентов [37]. Все компоненты ингибитора коррозии были разделены на 4 группы.

К первой группе отнесены несорбируемые и плохо сорбируемые вещества с небольшим временем выхода. Это вспомогательные вещества или исходные продукты для синтеза действующих компонентов ингибитора коррозии.

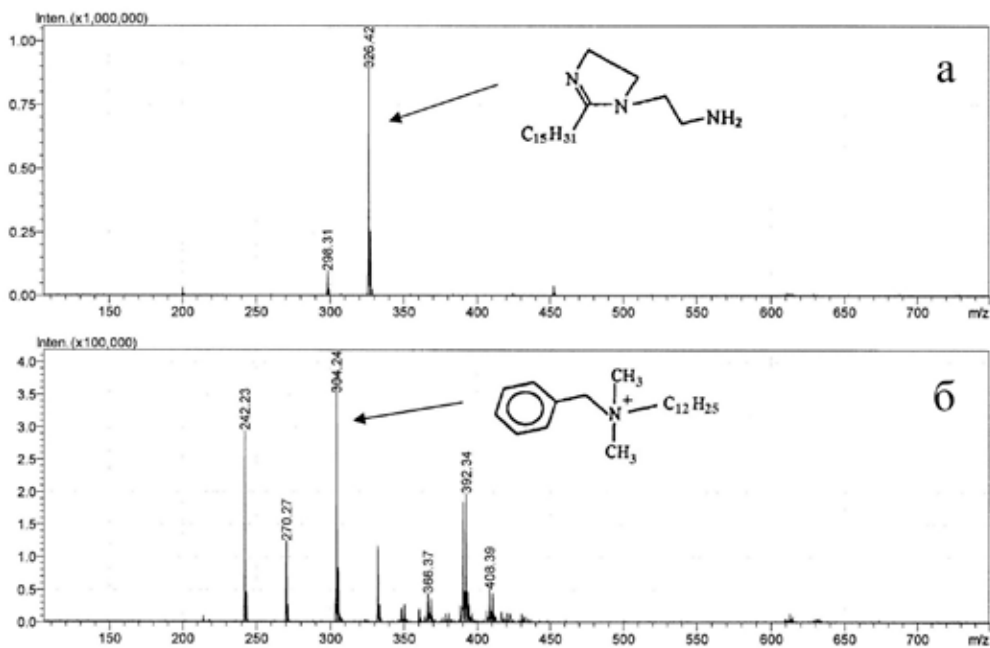


Рис. 3. Масс-спектры ингибиторов коррозии KI-3847 (а) и SXT-1002 (б)

Вторая группа веществ представлена гидроксиэтилимидазолинами и алкиламидами молекулярной массой 320–400 Да.

Третья группа компонентов – это олигомеры N-(2-гидроксиэтил)-алкилен-амидополиэтилен оксида с различным числом C_2H_4O -звеньев. Общее содержание веществ этой группы 51,3 % общего содержания активной основы. В масс-спектре этих соединений присутствуют две группы сигналов. В области m/z 450–700 находятся сигналы двухзарядных ионов с разницей 22 а.е.м., в диапазоне m/z 700–1200 – сигналы однозарядных ионов с разницей 44 а.е.м. На хроматограмме пик имеет гребенчатый вид, что является результатом наложения индивидуальных компонентов (олигомеров), отличающихся количеством C_2H_4O -звеньев (рис. 4).

К четвертой группе компонентов отнесены вещества с временем выхода более 25 мин и молекулярной массой в пределах 452–900 Да. В данной группе был идентифицирован имидазолинамид $C_{40}H_{76}N_3O$, имеющий молекулярную массу 614 Да.

С использованием метода ВЭЖХ/МС низкого разрешения была разработана методика измерения концентрации ингибитора коррозии в минерализованной воде из нефтепроводов. Для анализа использовали хроматограф с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором с ионизацией в режиме распыления в электрическом поле и регистрацией положительных SIM-ионов. Разделение проводили на колонке Dionex Acclaim Surfactant. Мониторинг концентрации ингибитора коррозии осуществляли по следующим компонентам:

- 1) С17:1 – гидроксиэтилимидазолину с m/z 351;
- 2) наиболее интенсивным пикам алкиламидополигликолей с m/z 502, 546, 590, 634, 678, 722, 766, 810, 854, 898, 942;
- 3) С17:1 – имидазолинамиду с m/z 614.

Методика применима для определения концентрации ингибитора коррозии в минерализованной воде в диапазоне от 10 до 150 мг/дм³ [37].

Образование отложений в нефтепромысловом оборудовании является серьезной проблемой, поскольку приносит ежегодно миллионные убытки нефтедобывающим

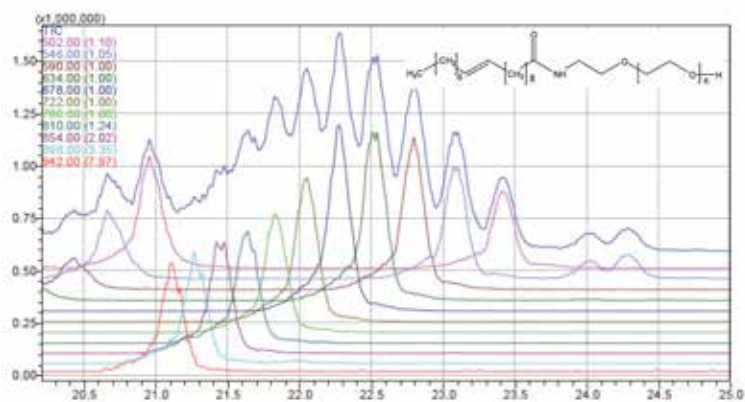


Рис. 4. Фрагмент хроматограммы активной основы ингибитора коррозии, содержащего олигомеры N-(2-гидроксиэтил)-алкенил-амидополиэтилен оксида

и транспортирующим компаниям. Максимально полная информация о составе отложений позволяет сделать правильный выбор очищающих реагентов, а также составов, ингибирующих образование отложений, и тем самым снизить техногенные риски. Образцы отложений имеют сложный состав, включающий твердые и жидкие вещества органической и неорганической природы [12]. Соотношение воды, органической и неорганической составляющих осадка изменяется в широких пределах, но неорганическая часть преобладает в большинстве образцов, за исключением АСПО.

Неорганическая часть осадка обычно представлена смесью труднорастворимых солей, чаще всего сульфатами и карбонатами щелочноземельных металлов, алюмосиликатами и оксидом кремния, а также продуктами коррозии оборудования. Среди множества методов анализа элементного состава особую роль играет энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДРФА), который позволяет одновременно определять широкий круг элементов без необходимости перевода их в раствор, что значительно сокращает время подготовки проб [15, 16].

Метод ЭДРФА может быть использован для исследования эффективности реагентов, применяемых для удаления отложений труднорастворимых солей в оборудовании морских нефтедобывающих скважин. Эффективность кислот как растворителей солеотложений определяют по остаточному содержанию карбонатов в осадке. Индикатором служит изменение интенсивности сигнала кальция в спектрах ЭДРФА. Однако большинство кислот не растворяет сульфаты бария и стронция, соли молибдена. Для этого требуются специфические реагенты, вызывающие растворение данной группы солей. Эффективность таких реагентов можно определить по уменьшению интенсивности сигналов бария, стронция и молибдена в спектрах ЭДРФА [13].

Применение рентгенофазового анализа позволяет установить минеральный состав отложений. На большинстве дифрактограмм идентифицируются сигналы различных минеральных форм карбонатов, хлоридов, сульфатов, алюмосиликатов и оксидов. В работе [11] в отложениях были идентифицированы смешанные карбонаты кальция и магния (магнезиальный кальцит). Возможность образования этих соединений из солей попутно добываемой воды была доказана как расчетами, так и прямыми экспериментами с образцами пластовой воды месторождения. Эти данные говорят о том, что образование смешанных карбонатов следует принимать во внимание при прогнозировании солеобразования в нефтепромысловых системах. В ряде случаев обнаруживаются нечасто встречающиеся в отложениях компоненты, например оливин, наиболее вероятным источником которого является вынос горной породы [13]. Использование рентгеноспектральных методов анализа и математического моделирования образования отложений позволяет

надежно идентифицировать химический состав неорганической части образца отложений [14, 17, 26].

Таким образом, комплексное применение современных инструментальных методов анализа, таких как газовая хроматография и газовая хромато-масс-спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография и жидкостная хромато-масс-спектрометрия, методы рентгеновской дифракции и рентгенофлуоресцентного анализа, позволяет проводить химический анализ различных объектов нефтепромысловых химии, оценивать эффективность применения реагентов и подбирать эффективные способы ингибирования и удаления осадков и отложений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бриков А.В., Маркин А.Н. Нефтепромысловая химия: практическое руководство по борьбе с образованием солей. М.: Делибри, 2018. 336 с.
2. Бриков А.В., Кузовкин И.И., Суховерхов С.В., Маркин А.Н. Осложнения при подготовке нефти, вызванные выносом полимеров на основе полисахаридов на нефтедобывающей платформе «Пильтун-Астохская-А» (о. Сахалин) // Технологии нефти и газа. 2016. № 2. С. 3–7.
3. Бриков А.В., Суховерхов С.В., Маркин А.Н. Показатели качества триэтиленгликоля в системах теплоносителя морских нефтедобывающих платформ // Нефтепромысловое дело. 2015. № 8. С. 50–55.
4. Бриков А.В., Маркин А.Н., Суховерхов С.В., Задорожный П.А. Современные методы анализа концентрации ингибиторов солеотложений в воде // Нефтепромысловое дело. 2018. № 8. С. 66–69.
5. Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Семенова Т.Л., Маркин А.Н. Идентификация и анализ действующих компонентов ингибиторов коррозии // Успехи масс-спектрометрии в нефтехимии, охране окружающей среды и пищевой химии: материалы IX Междунар. масс-спектрометрической конф. по нефтехимии, охране окружающей среды и пищевой химии ПЕТРОМАСС-2011. М.: ИНХС РАН, 2011. С. 65–69.
6. Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Семенова Т.Л., Маркин А.Н. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием для анализа имидазолинсодержащего ингибитора коррозии // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 80–84.
7. Иванова Л.В., Гордадзе Г.Н., Кошелев В.Н. Определение массового содержания твердых парафинов в нефти методом капиллярной газожидкостной хроматографии // Тр. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2011. Т. 264, № 3. С. 61–68.
8. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
9. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. М.: Техносфера, 2013. 632 с.
10. Маркин А.Н., Калашников В.И., Суховерхов С.В., Задорожный П.А. Защита ингибитором коррозии мультифазных трубопроводов проекта «Сахалин-2» // Территория нефтегаз. 2011. № 12. С. 12–15.
11. Маркин А.Н., Трухин И.С., Полякова Н.В., Задорожный П.А., Суховерхов С.В. Исследование образования карбонатных осадков в нефтепромысловом оборудовании Пильтун-Астохского месторождения (о. Сахалин) // Нефтяное хоз-во. 2019. № 4. С. 90–93.
12. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практ. руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. 288 с.
13. Полякова Н.В., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Логвинова В.Б., Трухин И.С., Маркин А.Н., Тарский В.Н. Исследование состава отложений из морской добывающей скважины // Нефтяное хоз-во. 2021. № 2. С. 86–89.
14. Полякова Н.В., Задорожный П.А., Трухин И.С., Маркин А.Н., Суховерхов С.В., Авраменко В.А. Моделирование солеосаждения в нефтепромысловом оборудовании платформы Пильтун-Астохская-А // Вестн. ДВО РАН. 2017. № 6. С. 98–105.
15. Полякова Н.В., Задорожный П.А., Трухин И.С., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Авраменко В.А., Бриков А.В. Определение химического состава попутно добываемых пластовых, морских вод и отложений солей из нефтепромысловых систем платформы «Моликпак» // Нефтяное хоз-во. 2018. № 4. С. 43–47.
16. Полякова Н.В., Крысь Ю.И. Определение элементного состава отложений солей из добывающих скважин методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа // Нефть и газ: Горный информ.-аналит. бюл. 2015. № 9 (спец. вып. 36). С. 156–163.
17. Полякова Н.В., Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Авраменко В.А. Сравнение данных физико-химического моделирования и реального состава солеотложений в узлах нефтепромыслового оборудования платформы Пильтун-Астохская-Б // Технологии нефти и газа. 2017. № 3. С. 26–32.
18. Суховерхов С.В., Маркин А.Н. Использование многофункционального инжектора Optic-3 для установления состава осадков из системы теплоносителя нефтедобывающей платформы // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 91–95.
19. Суховерхов С.В., Прокуда Н.А., Маркин А.Н. Определение парафинов в нефти и асфальтосмолопарафиновых отложениях методом газожидкостной хроматографии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 9. С. 10–14.

20. Суховерхов С.В., Бриков А.В., Маркин А.Н. Показатели качества моноэтиленгликоля в системах регенерации гликоля морских нефтедобывающих платформ // Нефтепромысловое дело. 2015. № 3. С. 36–42.
21. Суховерхов С.В., Прокуда Н.А., Логвинова В.Б., Маркин А.Н. Сравнение методов определения концентрации парафинов на примере нефти «Витязь» // Нефть и газ: Горный информ.-аналит. бюл. 2015. № 9 (спец. вып. 36). С. 200–206.
22. Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Задорожный П.А., Полякова Н.В., Прокуда Н.А., Павлов А.Д., Калашников В.И. Химический состав и механизм образования отложений в системах регенерации моноэтиленгликоля // Нефтепромысловое дело. 2013. № 1. С. 48–54.
23. Суховерхов С.В., Логвинова В.Б. Экспресс-методы определения содержания парафинов в нефти, нефтепродуктах и нефтесодержащих отложениях // Хим. технология. 2019. Т. 20, № 13. С. 579–582.
24. Тарабарина К.Ю., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Прокуда Н.А., Павлов А.Д., Полякова Н.В. Образование твердых отложений в теплообменнике нефтедобывающей платформы «Пильтун-Астохская-Б» (о. Сахалин) и их удаление // Нефтепромысловое дело. 2013. № 8. С. 51–55.
25. Трухин И.С., Прокуда Н.А., Азарова Ю.А., Задорожный П.А., Суховерхов С.В. Изучение химического состава попутно добываемых пластовых и окружающих морских вод на нефтегазодобывающих платформах проекта «Сахалин-2» // Нефть и газ: Горный информ.-аналит. бюл. 2015. № 9 (спец. вып. 36). С. 225–234.
26. Трухин И.С., Полякова Н.В., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Авраменко В.А. Моделирование процессов солеотложения в системе поддержания пластового давления платформы «Пильтун-Астохская-А» (проект «Сахалин-2») // Вестн. ДВО РАН. 2017. № 6. С. 106–112.
27. Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Маркин А.Н., Савин К.И. Определение хлорид- и сульфат-ионов в пластовых водах и технологических растворах нефтепромысловых систем // Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-2013): сб. науч. докл. X Междунар. науч.-техн. конф. Уфа: УГАТУ, 2013. С. 312–317.
28. Ganeeva Yu.M., Foss T.R., Yusupova T.N., Romanov A.G. Distribution of high-molecular weight n-alkanes in paraffinic crude oils and asphaltene-resin-paraffin deposits // Petr. Chem. 2010. Vol. 50, N 1. P. 19–24.
29. Gough M.A., Langley G.J. Analysis of oilfield chemicals by electrospray-mass spectrometry // Rapid Comm. Mass Spectrom. 1999. Vol. 13. P. 227–236.
30. Grigson S.J.W., Wilkinson A., Johnson P., Moffat C.F., McIntosh A.D. Measurement of oilfield chemicals residues in produced water discharges and marine sediments // Rapid Comm. Mass Spectrom. 2000. Vol. 14. P. 2210–2219.
31. Markin A.N., Sukhoverkhov S.V., Zadorozhny P.A., Polyakova N.V., Brikov A.V. Measurement and calculation of polymeric scale inhibitor concentration in water // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2018. Vol. 7 (2). P. 250–259.
32. McCormack P., Jones P., Rowland S.J. Liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometric investigation of imidazoline corrosion inhibitors in crude oils // Rapid Comm. Mass Spectrom. 2002. Vol. 16. P. 705–712.
33. Silverstein R.M. Spectrophotometric determination of primary, secondary, and tertiary fatty amines in aqueous solution // Anal. Chem. 1963. Vol. 35 (2). P. 154–157.
34. Thanh N.X., Hsieh M., Philp R.P. Waxes and asphaltenes in crude oils // Org. Geochem. 1999. Vol. 30. P. 119–132.
35. Tiu B.D.B., Advincula R.C. Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: design principles and mechanism // Reactive and Functional Polymers. 2015. Vol. 15. P. 25–45.
36. Roehner R.M., Fletcher J.V., Hanson F.V. Comparative compositional study of crude oil solids from the Trans Alaska Pipeline System using high-temperature gas chromatography // Energy and fuels. 2002. Vol.16. P. 211–217.
37. Zadorozhny P.A., Sukhoverkhov S.V., Markin A.N. Application of HPLC/MS method for identification of corrosion inhibitor composition and assess its residual concentration in produced water // Proceedings of 2019 International Corrosion Engineering Conference (ICEC 2019), October 13–17, 2019, Incheon, Korea. Incheon, 2019. P. 387–399.
38. Zadorozhny P.A., Sukhoverkhov S.V., Markin A.N., Savin K.I., Prokuda N.A. Monitoring of the content of imidazoline-containing corrosion inhibitor // Corrosion Sci. and Technol. 2017. Vol. 16 (4). P.161–166.

М.А. МЕДКОВ, Г.Ф. КРЫСЕНКО, Д.Г. ЭПОВ,
Е.Э. ДМИТРИЕВА, П.В. СИТНИК

Очистка флотационных графитовых концентратов с использованием бифторида и сульфата аммония

Приведены результаты исследования условий очистки флотационных графитовых концентратов с использованием гидрофторида и сульфата аммония. Показано, что проведение процесса фторирования с использованием 20%-го избытка NH_4HF_2 позволяет достичь полного фторирования присутствующих в графите компонентов-примесей и получить продукт обогащения с содержанием углерода не менее 99,5 %. Последующая обработка полученного продукта сульфатом аммония при температуре 340 °С позволяет получить графит с чистотой 99,97–99,98 %. Отработаны лабораторные режимы объединения этих двух процессов очистки графитового концентрата – фторирования NH_4HF_2 и обработки $(NH_4)_2SO_4$ с получением продуктов обогащения с содержанием углерода не ниже 99,98 %.

Ключевые слова: графитовый концентрат, гидрофторид аммония, сульфат аммония, фторирование, твердофазное взаимодействие, выщелачивание.

Purification of flotation graphite concentrates using ammonium bifluoride and sulphate. M.A. MEDKOV, G.F. KRYSENKO, D.G. EPOV, E.E. DMITRIEVA, P.V. SITNIK (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The results of study of the conditions of flotation graphite concentrates purification using ammonium hydrodifluoride and sulfate are presented. It has been shown that carrying out the fluorination process using 20 % excess of NH_4HF_2 makes it possible to achieve complete fluorination of the impurity components presented in graphite and to obtain a separation product with a carbon content not lower than 99.5 %. Subsequent processing of the separation product with ammonium sulfate at a temperature of 340°C makes it possible to obtain graphite with a purity of 99.97–99.98 %. The laboratory modes for combining these two processes of purification of graphite concentrate – fluorination of NH_4HF_2 and treatment of $(NH_4)_2SO_4$ – have been developed to obtain separation products with a carbon content not lower than 99.98 %.

Key words: graphite concentrate, ammonium hydrodifluoride, ammonium sulfate, fluorination, solid-phase interaction, leaching.

Малозольный кристаллический графит широко используется в различных отраслях промышленности. В частности, в электротехнике благодаря высокой электропроводности, пластичности и механической прочности графит используется для получения гальванических элементов, электродов, щелочных аккумуляторов и т.д. Так, рост популярности электронных устройств и электромобилей вызвал всплеск спроса на литий-ионные аккумуляторные батареи. Анодным материалом в литий-ионной батарее является графит, и в настоящее время нет экономически выгодной его замены. Условия применения

*МЕДКОВ Михаил Азарьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией, КРЫСЕНКО Галина Филипповна – кандидат химических наук, научный сотрудник, ЭПОВ Дантий Григорьевич – ведущий инженер, ДМИТРИЕВА Елена Эдуардовна – научный сотрудник, СИТНИК Павел Валентинович – инженер (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: Medkov@ich.dvo.ru

диктуют повышенные требования к чистоте и кристаллической структуре графита. Для материала анода может быть использован как природный, так и синтетический графит, но он должен быть очищен до такого состояния, чтобы содержание основного вещества составляло 99,95 %. В то же время природный чешуйчатый графит по сравнению с синтетическим графитом имеет более упорядоченную кристаллическую структуру, обладает лучшими электропроводностью и теплопроводностью и обеспечивает более низкую стоимость литий-ионных аккумуляторов [3, 5].

Все известные методы очистки природного графита можно отнести к трем видам: химической очистке, термическому и газотермическому рафинированию. Термическая очистка графита – самый распространенный способ, хотя процессы рафинирования являются очень энергоемкими, поскольку проводятся при температуре 2500–3000 °С¹. Химическая очистка предусматривает спекание порошка графита с водным раствором щелочного агента, последующую промывку водой и разбавленной кислотой [6, 7]. Для получения наиболее чистых минеральных графитов используют комбинированные способы и многостадийную очистку.

Цель данной работы – исследование возможности очистки флотационных графитовых концентратов с использованием гидродифторида аммония и сульфата аммония и нахождение условий получения графита с содержанием основного вещества не ниже 99,95 %.

Методика эксперимента

Для исследований была выбрана партия графитового концентрата, полученного путем обогащения графитоносных пород Союзного месторождения (Хабаровский край) флотационным методом, содержащая (масс.%) SiO_2 – 3,8, Al_2O_3 – 1,4, Fe_2O_3 – 0,72, CaO – 0,32, MgO – 0,18, Na_2O – 1,0, K_2O – 0,37 и TiO_2 – 0,044. Зольность исследуемого графитового концентрата составляла 5,93 %. В качестве реагентов для очистки концентрата использовали гидродифторид и сульфат аммония марки «ХЧ».

Химическую обработку графитового концентрата осуществляли в стеклоуглеродном контейнере, который помещали в сушильную печь BINDER (Германия), оснащенную электронным регулятором с цифровым дисплеем. Навески концентрата составляли 20–40 г. Для равномерного распределения и плотного контакта с реагентом графитовый концентрат перемешивали с раствором гидродифторида или сульфата аммония, полученным при растворении расчетного количества NH_4HF_2 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 20–30 мл воды. Образовавшуюся густую однородную массу нагревали до заданной температуры и выдерживали при ней в течение 2–3 ч.

Кинетические исследования процесса обработки графитового концентрата гидродифторидом аммония проводили в изотермических условиях на навесках концентрата 10 г. Реакционную смесь готовили непосредственно перед опытом. Образец устанавливали в нагретую до заданной температуры печь. С этого момента начинали отсчет времени. Расчет кинетических параметров процесса фторирования осуществляли по содержанию образующихся при взаимодействии растворимых фтораммониевых солей кремния, алюминия и железа.

Процесс выщелачивания обработанного концентрата проводили при комнатной температуре путем 4-кратного растворения 10 г продукта в 100 мл воды ($T : Ж = 1 : 10$) в течение 15 мин и последующего фильтрования через фильтр «Синяя лента».

Изменения, происходящие с веществом при нагревании и выщелачивании, контролировали по убыли массы исходной смеси, результатам рентгенофазового анализа полученных в процессе обработки продуктов и атомно-абсорбционного анализа растворов выщелачивания.

¹ Патент 2427531 РФ. Способ получения графита высокой чистоты. Оpubл. 27.08.2011 г.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE с вращением образца в Cu-K_α -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Содержание элементов в растворах, полученных при водном выщелачивании продуктов, определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр Solaar 6M) по аналитическим линиям кремния, железа, алюминия, магния, кальция, калия и натрия.

Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1000 в платиновых тиглях на воздухе при скорости нагревания 2,5 и 5 град/мин и навесках 100–200 мг.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Содержание основного вещества во флотационных графитовых концентратах находится на уровне 94 %, основными и наиболее трудноудаляемыми примесями являются соединения железа, кремния, алюминия, кальция и магния.

Ранее нами были изучены условия очистки природного графита с использованием процессов гидрофторидной обработки флотационных концентратов [2]. Показано, что при обработке графитового концентрата гидрофторидом аммония происходит фторирование элементов-примесей с образованием комплексных фтораммониевых солей кремния, железа, алюминия и простых фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Процесс протекает в диффузионной области с энергией активации 37,35 кДж/моль и удовлетворительно описывается моделью Ерофеева. Скорость фторирования элементов-примесей концентрата зависит от температуры проведения процесса. Например, твердофазная обработка графитового концентрата гидрофторидом аммония при температуре 170–180 °C с использованием 20%-го избытка NH_4HF_2 в течение 2 ч приводит к фторированию ~85 % элементов-примесей концентрата.

Комплексные фтораммониевые соли кремния, железа, алюминия и фториды щелочных металлов являются растворимыми в воде соединениями, поэтому их можно выделить из профторированного концентрата путем водного выщелачивания. В табл. 1 приведены результаты расчета содержания элементов-примесей в профторированном продукте и атомно-абсорбционного определения содержания элементов-примесей, перешедших в раствор при водном выщелачивании обработанного NH_4HF_2 графитового концентрата. Для атомно-абсорбционного определения содержания элементов-примесей в растворах выщелачивания фильтраты, полученные при 4-кратном растворении 10 г профторированного продукта в 100 мл воды, объединяли и в объединенном растворе определяли содержание элементов. Расчет исходного содержания элементов-примесей в профторированном концентрате выполнен с учетом того, что при фторировании 40 г графитового концентрата получается 45 г профторированного продукта.

Таблица 1

Содержание элементов-примесей (мг) на различных стадиях очистки графитового концентрата

Объект	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K
Графитовый концентрат, 10 г	177,33	74,12	50,40	22,86	10,80	74,19	30,70
Профторированный концентрат, 10 г	157,63	65,88	44,80	20,32	9,60	65,95	27,29
Раствор выщелачивания 10 г профторированного концентрата	168,11	49,03	41,29	0,397	4,83	0,834	19,19

Из табл. 1 видно, что водное выщелачивание продукта обработки графитового концентрата гидрофторидом аммония позволяет перевести в раствор практически полностью примеси кремния и железа, около 75 % примеси алюминия, половину магния и незначительную часть кальция. Чистота очищенного этим способом графита составила 99,54 %.

Таким образом, фторирование графитового концентрата гидрофторидом аммония при температуре 170–180 °C с использованием 20%-го избытка NH_4HF_2 с последующим

водным выщелачиванием профторированного продукта приводит к очистке природного графита с получением продуктов обогащения с содержанием углерода не менее 99,5 %. Основной вклад в остаточную зольность дает не растворимый в воде фторид кальция.

Для вскрытия флюорита CaF_2 обычно используют концентрированную серную кислоту при температуре 140–150 °С [1] или сплавление с борной кислотой при температуре 600 °С [4], что неприемлемо для очистки графита: в первом случае возможно его окисление, во втором – из-за сравнительно высокой стоимости борной кислоты.

В работе [8] исследовано взаимодействие фторида кальция с сульфатом аммония. На основании термодинамического анализа и расчета энергии Гиббса химических реакций, протекание которых вероятно при взаимодействии этих реагентов, показано, что взаимодействие CaF_2 с NH_4HSO_4 более вероятно, чем с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Поэтому был сделан вывод о том, что взаимодействие фторида кальция с сульфатом аммония включает процесс разложения последнего с образованием гидросульфата аммония, который в температурном интервале 260–350 °С вступает в реакцию взаимодействия с CaF_2 с образованием сульфата кальция CaSO_4 .

Термогравиметрическое исследование смеси CaF_2 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, выполненное нами, показало, что при нагревании исследуемой шихты в температурном интервале 260–425 °С наблюдаются три процесса, протекающих с поглощением тепла: при 320–370, 380–400 и 400–420 °С и с максимальной скоростью при 360, 390 и 410 °С, при этом два последних процесса частично накладываются друг на друга (рис. 1).

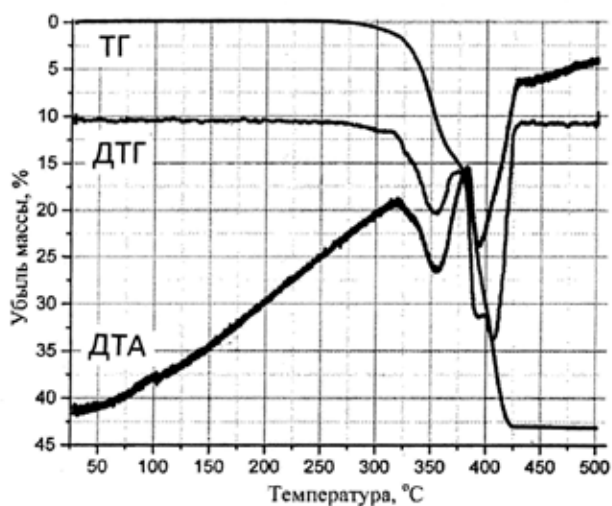


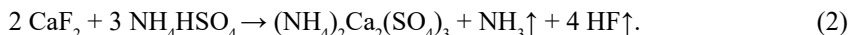
Рис. 1. Термогравиметрический анализ смеси CaF_2 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Из приведенной термограммы видно, что при достижении температуры 260–270 °С начинает уменьшаться масса образца. Экспериментально установлено выделение при этой температуре в газовую фазу аммиака, что может указывать на термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и образование гидросульфата аммония NH_4HSO_4 . Исследование показало, что продукт, выделенный при 360 °С, представляет собой плотный спек сероватого цвета и по данным рентгенофазового анализа содержит двойную соль $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$. В зависимости от количества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, взятого для исследования, в полученном продукте могли присутствовать либо непрореагировавший CaF_2 , либо сульфаты аммония в виде NH_4HSO_4 или $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_3$ соответственно при увеличении содержания $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в исходной шихте. На основании этих результатов и термодинамических расчетов, выполненных в работе [8], был сделан тот вывод, что при нагревании исследуемой смеси при достижении

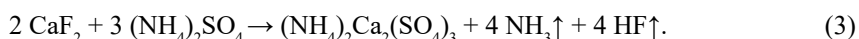
температуры термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (выше 235°C) протекает реакция с выделением аммиака NH_3 и образованием сначала гидросульфата аммония NH_4HSO_4 :



Согласно справочным данным, гидросульфат аммония при температуре 251°C плавится, и, таким образом, взаимодействие CaF_2 с NH_4HSO_4 протекает в расплаве последнего с образованием двойного сульфата кальция и аммония по уравнению



При проведении эксперимента в помещенной в электропечь никелевой трубке, один конец которой с исследуемой смесью нагревали при температуре 350°C , а другой использовали в качестве конденсатора летучих продуктов, в холодной части трубки оседал продукт белого цвета. По данным рентгенофазового анализа, сублимат представлял собой NH_4F . Таким образом, в температурном интервале $320\text{--}370^\circ\text{C}$ протекает взаимодействие фторида кальция и сульфата аммония с образованием двойного сульфата кальция и аммония, которое в суммарном виде может быть представлено следующим уравнением:



Повышение температуры проведения эксперимента выше 380°C сопровождается выделением имеющего кислую реакцию белого дыма, который с повышением температуры становится более густым, при этом в конденсаторе сублимирует продукт белого цвета. Согласно данным рентгенофазового анализа сублимат представляет собой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, продукт, выделенный при температурах $380\text{--}420^\circ\text{C}$, – смесь $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ и CaSO_4 , а продукт, выделенный при температуре 430°C , – только одну фазу – CaSO_4 . Выделение белого дыма свидетельствует об одновременном протекании при этих температурах процесса термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и указывает на необходимость использования избытка реагента.

Исследование, проведенное на индивидуальных соединениях, показало, что взаимодействие фторида магния с сульфатом аммония при нагревании носит характер, аналогичный фазе CaF_2 , и протекает с образованием хорошо растворимой в воде двойной соли сульфата аммония и магния, которая при дальнейшем нагревании претерпевает термическое разложение и переходит в сульфат магния. В этих же условиях комплексная фтораммониевая соль алюминия, частично не перешедшая в раствор при водном выщелачивании, вступает во взаимодействие с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием сульфата алюминия согласно уравнению



При обработке продукта выщелачивания профторированного графитового концентрата сульфатом аммония при температуре 350°C в течение 1 ч и последующем водном выщелачивании полученного продукта чистота очищенного графита составила $99,96\text{--}99,98\%$ при использовании 100% -го избытка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Представляло интерес исследование возможности объединения двух процессов очистки графитового концентрата: фторирования и обработки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Для этого было изучено поведение фтораммониевых солей при нагревании в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В качестве фтораммониевых солей для исследования использовали индивидуальные соединения и продукт, полученный при выпаривании растворов выщелачивания профторированного графитового концентрата, который согласно данным рентгенофазового анализа представлял собой смесь фтораммониевых солей кремния, алюминия, железа и фторид натрия.

Исследование показало, что при нагревании происходит взаимодействие фтораммониевых солей с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием двойных солей сульфатов аммония и алюминия и железа. Так, после 1 ч обработки сухого остатка, полученного после выпаривания

раствора выщелачивания, сульфатом аммония при температуре 320 °С на рентгенограмме полученного продукта кроме рефлексов исходных фтораммониевых солей и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ появляются рефлексы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ и NH_4HSO_4 . При последующей выдержке образца при этой температуре рефлексы фтораммониевых солей и NH_4HSO_4 исчезают, и остаются только рефлексы двойных солей $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, что указывает на полное протекание реакции.

Термогравиметрическое исследование смеси графитового концентрата, NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рис. 2) показало, что при нагревании исследуемой шихты вначале протекает процесс фторирования гидрофторидом аммония, при этом первые порции выделяющегося при фторировании аммиака поглощаются NH_4HF_2 с образованием NH_4F , на что указывает начинающийся при 105 °С эндотермический эффект, связанный с плавлением образующейся в небольшом количестве эвтектики $\text{NH}_4\text{HF}_2\text{-NH}_4\text{F}$ ($t_{\text{пл. эвтектики}} = 109$ °С) и плавлением NH_4HF_2 ($t_{\text{плавления}} = 126$ °С). Далее процесс фторирования протекает в расплаве с максимальной скоростью при 180 °С и завершается при 210 °С. Продукт, выделенный при температуре 200 °С, по данным рентгенофазового анализа, представляет собой графит с примесью комплексных фтораммониевых солей железа, алюминия, кремния и простых фторидов кальция и натрия, а также сульфат аммония.

При дальнейшем повышении температуры наблюдаются четыре эндотермических эффекта, с максимальной скоростью протекающих при температурах 288, 331, 352 и 375 °С. Данные рентгенофазового анализа остатков, полученных после этих эффектов, показали, что в температурном интервале 210–320 °С происходит взаимодействие комплексных фтораммониевых солей элементов-примесей и простых фторидов с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием двойных сульфатов аммония и кальция, магния, алюминия или железа. Следует отметить, что гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в этих условиях не взаимодействует с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а переходит в газовую фазу, и эндотермический эффект при 320–340 °С относится к возгонке $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ($t_{\text{возгонки}} = 319$ °С). Эндотермические эффекты при 340–360 °С и 360–387 °С отнесены к термическому разложению двойных сульфатов аммония и элементов-примесей до сульфатов и избыточного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Таким образом, термогравиметрическое исследование показывает, что обработка графитового концентрата смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ последовательно при температуре 190 °С, а затем 340 °С позволяет перевести практически все элементы-примеси концентрата в растворимые соединения, которые затем можно отделить путем водного выщелачивания.

Очистку графита смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ проводили с использованием 15 % избытка NH_4HF_2 и 100 % избытка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Полученную шихту нагревали со скоростью 2–3 град/мин до температуры 180 °С и выдержали при этой температуре в течение 2 ч, затем так же медленно поднимали температуру до 340 °С и выдержали при этой температуре в течение 2 ч. Обработанный смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ графит промывали водой. Для атомно-абсорбционного определения содержания элементов-примесей в растворах выщелачивания фильтраты, полученные при 4-кратном растворении продукта обработки

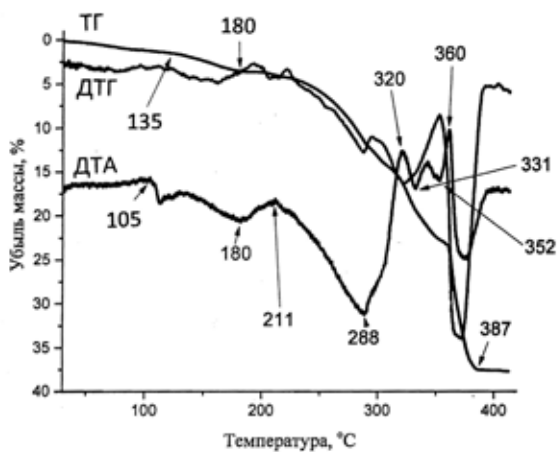


Рис. 2. Термогравиметрический анализ смеси графитового концентрата с NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

10 г графита смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 100 мл воды, объединяли, и в объединенном растворе определяли содержание элементов. Распределение содержания элементов-примесей между жидкой и твердой фазами при водном выщелачивании полученного продукта приведено в табл. 2.

Таблица 2

Содержание элементов (мг) в промывных водах при обработке графитового концентрата смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Объект	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na
Графитовый концентрат, 10 г	177,33	74,12	50,40	10,80	22,86	30,70	74,19
Раствор выщелачивания	<1	65,07	52,55	9,76	24,45	26,07	1,125

Из табл. 2 видно, что при таком способе очистки графитового концентрата при водном выщелачивании полученного продукта в раствор перешли практически полностью примеси кальция и железа, ~88 % примеси алюминия и ~90 % примеси магния. Гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, образующийся при фторировании кремниевой составляющей концентрата, переходит в газовую фазу, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа возгона, подтверждающие, что кремний полностью переходит в возгон, который представляет собой $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$, образующийся в результате присоединения NH_4F к $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Чистота очищенного таким способом графита составила 99,98 %.

Исследование показало, что изменение температуры на первой ступени обработки графитового концентрата смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от 180 до 210 °С не оказывает существенного влияния на конечную чистоту получаемого графита, в то время как изменение температуры на второй ступени обработки от 340 до 360 °С уменьшает чистоту получаемого графита до 99,96 %. Скорее всего, это может быть связано с различной растворимостью сульфатов и двойных сульфатов элементов-примесей.

Выводы

Изучены условия очистки флотационных графитовых концентратов с использованием гидрофторида и сульфата аммония. Показано, что фторирование графитового концентрата гидрофторидом аммония при температуре 180 °С при использовании 20%-го избытка NH_4HF_2 с последующим водным выщелачиванием профторированного продукта приводит к очистке природного графита и получению продуктов обогащения с содержанием углерода не менее 99,5 %. Последующая обработка продукта выщелачивания профторированного NH_4HF_2 графитового концентрата сульфатом аммония при температуре 340 °С и выщелачивание полученного продукта водой позволяет получить графит с чистотой 99,97–99,98 % в случае использования 100%-го избытка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Установлена возможность объединения этих двух процессов очистки графитового концентрата – фторирования NH_4HF_2 и обработки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Показано, что обработка графитового концентрата смесью, содержащей 15%-й избыток NH_4HF_2 и 100%-й избыток $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, при температуре 180 °С, а затем при 340 °С с последующей промывкой полученного продукта водой позволяет получить графит с чистотой не менее 99,97 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Ярусова С.Б., Колзунов В.А., Пашнина Е.В. Комплексная переработка флюоритсодержащего сырья и техногенных отходов // Хим. технология. 2010. Т. 11, № 3. С. 134–138.
2. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Ситник П.В., Молчанов В.П., Медков М.А. Исследование условий очистки природного графита гидрофторидом аммония // Хим. технология. 2020. Т. 21, № 1. С. 3–9. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-1-3-9.
3. Мармер Э.Н. Углеродистые материалы. М.: Металлургия, 1973. 136 с.

4. Мишукова О.И., Захарова Ю.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., Малютин Л.Н., Петлин И.В. Исследование способа вскрытия редкометаллического минерального сырья борной кислотой // Ползуновский вестн. 2017. № 3. С.115–120.
5. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-Пресс, 1997. 718 с.
6. Li Yu-feng, Zhu Shi-fu, An Yun. Selectivity heating effect of Microwave on purifying of natural graphite // Appl. Mech. and Materials. 2012. Vol. 174–177. P. 810–815.
7. Lu X.J., Forsberg E. Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting // Minerals Eng. 2002. Vol. 15. P. 755–757.
8. Zhumashev K., Narembekova A., Katrenov B.B. Determination of the reaction mechanism of the calcium fluoride interaction with ammonium sulphate // Вестн. Караганд. ун-та. Серия: Химия. 2019. № 3 (95). С. 83–87. DOI: 10.31489/2019Ch3/83-87.

DOI: 10.37102/0869-7698_2021_219_05_13

На первое место он ставил человеческие отношения

К 85-летию со дня рождения Виктора Юрьевича Глущенко



«Первая неделя в ДВНЦ (главный ученый секретарь). Что делать – пока не знаю» (надпись на обороте фотографии). 1980 г.

14 мая 2021 г. члену-корреспонденту РАН В.Ю. Глущенко исполнилось бы 85 лет.

Виктора Юрьевича Глущенко хорошо знали и в академических учреждениях Дальнего Востока, и в вузах, и во властных структурах региона. Он 10 лет возглавлял кафедру неорганической химии, был деканом химического факультета ДВГУ, ректором университета, блистательно и органично вписался в академическую среду: работал главным ученым секретарем Дальневосточного научного центра Академии наук СССР в самое сложное время его становления, большую роль играл, став заместителем председателя ДВО РАН. Будучи директором Института химии в непростое постперестроечное время, Виктор Юрьевич сумел наладить спокойную работу коллектива, поднять его в количественном и качественном отношении.

В.Ю. Глущенко был крупным специалистом в области физической и неорганической химии, и прежде всего в области химии (адсорбции) поверхности твердого тела и химии комплексной переработки минерализованных технологических растворов, в том числе морской воды. В качестве научного консультанта курировал работу в области теоретических и научно-прикладных исследований, целью которых было создание высокоселективных сорбентов на основе природного сырья для глубокой очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО), принимал непосредственное участие в проведении натурных испытаний по очистке ЖРО.

Виктор Юрьевич – автор более 150 научных публикаций, лауреат премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники, награжден орденом Трудового Красного Знамени,



В Президиуме ДВНЦ. Начало 1980-х годов

орденом Почета, медалью «За доблестный труд». Профессионализм, широта взглядов позволяли ему не только проникнуть в тайны его любимой химии, но в силу должностных обязанностей освоить искусство находить контакт с людьми самых разных профессий и должностей.

Все, кому посчастливилось работать, дружить, даже быть просто знакомым с этим человеком, знают, каким доступным он был в общении с людьми, доброжелательным, отзывчивым, готовым прийти на выручку, оказать любую поддержку, поделиться своими знаниями и опытом.

14 мая 2011 г. в Президиуме ДВО РАН прошло торжественное собрание, на котором коллеги и друзья поздравили Виктора Юрьевича Глущенко с 75-летием. Ниже приведены слова поздравлений и признательности юбиляру за плодотворную совместную работу, за дружеское участие в судьбах, за преданность своему делу.

Академик В.И. Сергиенко: Виктор Глущенко многолик, и все его лики мне интересны. Он умен и интеллигентен, талантлив и добр, последователен и принципиален, легок и прост в общении, и в рабочем тоже, честен и порядочен. Французские просветители говорили, что «честность есть истинный аристократизм нашего времени». Ты, Виктор, относишься к тем людям, которые достойно несут в себе эту честность и порядочность в наше время. Ты – прекрасный профессионал, и совместная работа с тобой всегда была творческой, полезной, плодотворной.



По праву старшего. Академик В.И. Сергиенко и чл.-корр. РАН В.Ю. Глущенко. 2006 г.

Академик Ю.Н. Кульчин:

Благодарен судьбе за предоставленное счастье работать рядом с Вами!

Чл.-корр. РАН А.А. Саранин: Как специалист в области физики поверхности твердого тела, я совершенно уверен, что без Ваших работ по изучению таковой поверхности картина мира была абсолютно неполной. Считаю, что в широком спектре Ваших научных интересов этот аспект наиболее важен для нас. Глубинный смысл процессов лежит на поверхности!.

Академик П.Л. Минакир: Ни по возрасту, ни по статусу, ни по географии «не тяну» я на твои закадычные друзья. Но не просто тебя уважаю как человека, с которого долго «калькировал» стиль работы, общения, отношения к жизни и к людям, а люблю и почитаю как наставника своего, пример стойкости в обстоятельствах и преданности в обязательствах...

...Тебе всего 75. Ты любим и успешен, у тебя много достижений и наград. Но еще ты настойчив, принципиален, тверд в убеждениях, отзывчив, азартен и оптимистичен.

Чл.-корр. РАН А.А. Буренин: Дорогой Виктор Юрьевич! Судьба подарила мне удивительную возможность общаться с Вами, когда Вы, будучи другом нашего института, запросто заезжали к Вениамину Петровичу порой не по делу, а так... поговорить. Насущное время подбрасывало животрепещущие темы для разговоров, и насколько же были мудры и оригинальны Ваши суждения, наполненные юмором и незлой иронией. Слушать подобные суждения было часто одновременно и грустно, и смешно, но слушать хотелось всегда...

С тех пор Вы остаетесь для меня одним из самых интересных старших товарищей-учителей, мудрых и добрых. Общаться с Вами, чувствовать, понимать и принимать – одна из жизненных наград, которую даровала мне судьба.



С д.т.н. П.С. Гордиенко. 2006 г.

Д.т.н. П.С. Гордиенко: ...Анализируя наши с Вами отношения, я хочу сказать, что Вы всегда на первое место (мне это не только кажется, в этом я убежден) ставили человеческие отношения. Вы всегда относились к сотрудникам, неважно кто он – доктор или лаборант, с уважением, умели выслушать и принять решение, не оскорбляющее и не унижающее человеческое достоинство – а это самое главное в формировании психологического климата в коллективе. Вы всегда поддерживали новые начинания, оказывали поддержку, принимали непосредственное участие в формировании новых для института научных направлений.

Д.г.-м.н. А.А. Сорокин: ...Мне с самого начала импонировала Ваша открытость, доброжелательность и какое-то неуловимое чувство внимательности к собеседнику. Это читалось по Вашим глазам, движениям рук и располагающей, добродушной улыбке. Такие человеческие качества не у всех и обычно с годами уходят. ...Эти качества Вашего характера сохранились. По моему мнению, среди них, наверное, более четко обозначилась другая черта характера – это высокое чувства долга, ответственности и искреннее желание сделать еще что-то полезное.

К.и.н. О.И. Сергеев: С большой благодарностью вспоминаю работу в Президиуме ДВНЦ под руководством Виктора Юрьевича Глущенко. Это была настоящая школа профессиональной жизни и человечности, и Учителем в ней, конечно же, являлся Виктор Юрьевич. Великолепный организатор, талантливый ученый и просто добрый человек, Виктор Юрьевич сформировал коллектив единомышленников, людей разных возрастов, характеров, профессий, но объединенных желанием создавать наилучшие организационные условия развития науки. Для меня лично эти годы дали бесценный опыт профессиональной организации науки, понимания перспектив развития отрасли, человеческого отношения к людям...

Д.т.н. В.В. Горчаков: Для меня Виктор Юрьевич Глущенко всегда остается человеком, характерной чертой которого является чрезвычайная терпимость к людям, я бы даже сказал – всепрощенчество. Даже несмотря на то, что он работал партсекретарем, он с большим уважением относился к людям, имеющим иную точку зрения. В этом случае он был весьма демократичным руководителем, за что неоднократно являлся объектом критики со стороны вышестоящих должностных лиц...

Общаться с Виктором Юрьевичем легко, у него достаточно интеллигентный красочный язык. Чувствуется его внутреннее гуманитарное начало, поэтому если бы он не стал хорошим химиком, он мог бы быть замечательным проповедником.

Чл.-корр. РАН В.В. Васьковский: Я прожил хорошую, интересную жизнь, что обеспечили многие люди, с кем мне пришлось общаться. Ты находишься в верхней части этого списка. Ученый, лектор,



С чл.-корр. РАН В.В. Васьковским и акад. В.А. Стоником. 2006 г.

администратор. И все по первому разряду. Но самое главное, ты добрый и порядочный человек!

Чл.-корр. РАН В.Н. Дубинин: Ваше согревающее душу обаяние и Ваши глубокие и точные замечания по жизни всегда со мной...

Чл.-корр. РАН И.А. Черешнев: ...Ваша принципиальность, верность идеалам науки и социальной справедливости – пример всем нам и молодежи, начинающей свой путь в науку. Ваш авторитет бесспорен, и он не только в научных достижениях и энциклопедичности, но и в таких чертах Вашего характера, как доброта, внимательность, отзывчивость и большое чувство юмора (как мудрая реакция на все происходящее вокруг)...

Д.т.н. А.Д. Верхотуров: ...Я всегда стремился к беседам с ним по разным вопросам, так как он поистине мудрец, всесторонне развитый, спокойный, уравновешенный человек, с которым легко общаться и получить дельный совет. Он известный научный организатор и оказал значительное влияние на мое мировоззрение. Уже в то время он проявил себя хранителем истории дальневосточной науки и ее активным участником.

...А через четыре года наступило другое время – время, в котором будут жить воспоминания о Викторе Юрьевиче Глушенке близких ему людей, его коллег, учеников, друзей.

Чл.-корр. РАН В.А. Авраменко: Как директору института Виктору Юрьевичу пришлось вникать во все существующие в институте проблемы и направления, оказывать поддержку всем новым работам. Но новизна тем не была препятствием для Виктора Юрьевича. Его талантов хватало на все и на всех...

...Одной из лучших черт Виктора Юрьевича как ученого, на мой взгляд, была его способность быстро переключаться от задачи к задаче, практически мгновенно воспринимать и поддерживать новое. При этом он сам работал как «генератор идей». Но он мог и легко отказаться от своей мысли, если кто-то предлагал нечто более интересное. В ученом мире это не часто встречается.

...В это же время (начало 1970-х годов) Виктор Юрьевич собирал вокруг себя молодых студентов, аспирантов, и в лаборатории адсорбции... образовался молодежный «закуток» – лаборатория 119. В ней работали аспиранты, дипломники, студенты. В 1972 г.



Встреча однокурсников. Слева направо: Н.П. Шапкин, В.Ю. Глушенко, Ишуткин, В. Ишуткина, Н.Н. Жамская, М.С. Каложная, Л. Голобская, Г.Я. Золотарь. Начало 1980-х годов

сюда благодаря поручительству В.И. Бессоновой попал и я – третьекурсни́к, не очень «ладивший» с учебной дисциплиной. Это было самое счастливое для меня время. Витя Хабалов, колдующий с полярографами и потенциостатами, которые вечно пытались сломаться, Женя Радаев – большой методист и перфекционист, при этом обаятельный, душевный человек, всегда веселый Саша Першко – душа любой компании и человек, который заставит засмеяться любого начетчика... Ну и, конечно же, Виктор Юрьевич – разбрасывающий идеи как семечки, с легкостью старика Хоттабыча решающий возникающие в работе вопросы.

Д.х.н. Н.П. Шапкин: Несмотря на то что Виктор стал заниматься исследованиями в области адсорбции, он оставался большим другом нашей группы «неоргаников-полимерщиков». Отдых мы проводили вместе, и надо отдать Вите должное – здесь он брал на себя главную роль... Виктор был ответствен за всех и вся, поэтому остальные чувствовали себя спокойно и безмятежно.

Все сезоны отдыха, которые мы провели вместе, были хороши и оставили приятные воспоминания, но наиболее запомнился отдых в 1973 г. Компания была большая: Ю.М. Портнягин, В.Ю. Глушенко, В.П. Маринин, Г.Я. Золотарь и автор этих строк. Все были с женами и детьми, всего человек двадцать, если считать и племянников. В тот год мы решили провести спортивные игры и назвали их «Идолиада-73». Кстати, Виктор имел прекрасную физическую форму, хорошо играл в футбол, но пасовал, когда на него выходил Н.Б. Кондриков. Тот «пер буром», а Витя был интеллигентным футболистом и предпочитал выигрывать техникой.

К.х.н. Л.М. Волкова: Виктор Юрьевич – гений компромиссов. Человеку науки нужно немного. Необходимо, чтобы его выделяли из толпы – видели, что он есть, давали ему свободу действия и ценили его труд. Все это умел превосходно показать и делать Виктор Юрьевич.

Его прихода в наш институт ждали. После правления Е.Г. Ипполитова обстановка в институте была накалена до предела... С приходом Виктора Юрьевича все изменилось довольно быстро. Ему удалось достичь примирения. Все вдруг стали очень милыми людьми. Исчезла очередь в приемной директора, где раньше вся линейка стульев была занята жаждущими не столько обсудить научные проблемы, сколько пожаловаться друг на друга. Нужно быть гением компромисса, чтобы справиться с этой проблемой...



В день защиты диссертации. Слева направо: к.х.н. Л.Н. Куриленко, чл.-корр. РАН В.Ю. Глушенко, к.х.н. Н.М. Лапташ. 2003 г.



В день бракосочетания. 1971 г.



В.Ю. Глущенко с внучкой Женей, супругой Евгенией Моисеевой и пуделем Юнной. 1995 г.

Я благодарна Виктору Юрьевичу за спокойные годы работы, когда он был директором нашего института.

К.х.н. Л.М. Авхутский: ...Об утрате близких людей трудно говорить. Рухнула опора в жизни, и касается это только тебя, твоих отношений... Ты можешь быть на другом конце света, но уверен, что на него можешь положиться, и это взаимно и неизбежно. С Витей нам не довелось стать друзьями, но товарищами были, пожалуй, «до гроба» со времени студенчества в Дальневосточном университете... До сих пор его вижу (он был щупленьким, не столь представительным, как после успешной защиты). Чуток постарше он стал во всем основательным. Без славословий и обещаний, по-рабочему, просто –



В.Ю. Глущенко с внучкой Лизой, дочерью Леной и зятем Евгением. Москва, 1996 г.

к делу (анекдоты не в счет)... Не только мне, знаю, многим будет не хватать простого дружеского и действенного участия... «Теперь таких не делают»... – недавно по телеку проскочило.

К.х.н. Л.Н. Куриленко: Такое ощущение, что Виктор Юрьевич знал все о каждом сотруднике Института... Остановил меня как-то в коридоре: «Люда, зайдите, пожалуйста, ко мне...». Захожу, садимся, он говорит: «У меня была собачка – пудель, к сожалению, она умерла, я хочу сделать подарок Вашей собачке, у Вас ведь тоже пудель...». И подарил замечательные щипчики для стрижки когтей.

Еще одно «неформальное» приглашение в кабинет директора. В.Ю. каким-то образом узнал о моей поездке в Пушкиногорье на 200-летие А.С. Пушкина, попросил зайти к нему... И мы очень тепло побеседовали на тему жизни и творчества А.С. Пушкина. Еще одна замечательная черта Виктора Юрьевича как руководителя, директора Института – он всегда находил оптимальные, «бескровные» решения даже, казалось бы, в неразрешимых проблемах... Если лично сам не мог это сделать, то находил неординарные пути решения... Так, с помощью Комитета Госдумы по таможенным делам помог выйти «живыми и невредимыми» из ситуации с китайским аналитическим оборудованием с выставки, которая была организована в нашем Институте...

По-отечески, мягко, но настойчиво, Виктор Юрьевич «подвел» меня к защите кандидатской диссертации...

Виктор Юрьевич никогда не был равнодушным человеком, умел радоваться жизни и заражать этим других. Его отличительной чертой было то, что он никогда никому не мешал. Для руководителя высокого ранга это очень ценное качество, и происходило оно не от равнодушия, а от желания дать человеку попробовать свои силы, ну а если понадобится – то верное плечо, оно вот, рядом.

Виктор Юрьевич был прекрасным семьянином, с супругой Евгенией Моисеевной они прожили 44 года в счастливом браке, воспитали двух дочерей, трех внуков, правнучку, а вот правнука он не успел увидеть.

Е.В. Величко, дочь Виктора Юрьевича: Хотела бы искренне поблагодарить всех, кто не забывает моего отца, кто помнит его и с уважением и симпатией отзывается о нем. Спасибо!

Он был для меня прежде всего другом: умным, ироничным, с прекрасным чувством юмора. Ум его был быстрым, острым – просто удовольствие было общаться. И еще у него были золотые руки, и вообще, он не боялся жить, пробовать новое, ошибаться, делать выводы и идти дальше. Я скучаю по нему...

Все ипостаси Виктора Юрьевича Глущенко – организатора, ученого, учителя, человека – неразрывно взаимосвязаны и представляют нам его как пример бескорыстного служения Отечеству, науке, высшему образованию, для которого человеческие отношения всегда были на первом месте, и это лучшая черта его характера и его главное достоинство, о котором помнят все, кто его знал.

P.S. Работая над статьей, один из авторов начал записывать эпитеты, определения, фразы, которыми характеризовали Виктора Юрьевича Глущенко его друзья, коллеги, родные. Их набралось около пяти десятков: блестящий ученый, блестящие ответы, блистателен и органичен в ипостаси академической, быстрый и острый ум, великолепный организатор, верность науке, всепрощенчество, генератор идей, гений компромиссов, гуманитарное начало, демократичный руководитель, добрый человек, доброжелательный, интеллигентен, интеллигентный футболист, интеллигентный красочный язык, ироничный, замечательный человек, золотые руки, легок и прост в общении, независимое мышление, неординарный, непредсказуемый в хорошем смысле, равнодушный человек, нетривиальный подход к явлениям жизни, основательный, ответственный, отзывчивый, последовательный, глубоко порядочный, потрясающее чувство юмора, потрясающий оптимизм, преданный в обязательствах, принципиальный, прогрессивный человек, разбрасывающий идеи как

семечки, светлый ум, способность быстро переключаться от задачи к задаче, стойкость по жизни, талантливый художник, талантливый ученый, терпимость к людям, хороший организатор, хороший человек, хорошие руки, честный, умный.

Вот таким он останется в нашей памяти навсегда.

При подготовке статьи использованы материалы, опубликованные в журнале «Вестник ДВО РАН» (№ 4, 2015 г., с. 123–133), газете «Дальневосточный ученый» (№ 7 (1521), 2015 г., с. 11), из личного архива В.В. Шейкиной. Фото Л.Л. Макогина и из архива семьи В.Ю. Глущенко.

*В.И. СЕРГИЕНКО,
академик РАН,
председатель ДВО РАН
(Дальневосточное отделение РАН, Владивосток).
E-mail: sergienko@hq.febras.ru*

*Т.Ю. БУТЕНКО,
кандидат химических наук,
главный специалист по международным связям
(Институт химии ДВО РАН, Владивосток).
E-mail: butenko@ich.dvo.ru*

*Подписка на журнал «Вестник Дальневосточного отделения РАН»
принимается всеми отделениями «Роспечати» с любого номера.
Индекс 70193.*

*Полнотекстовые варианты статей можно найти в Интернете:
<http://elibrary.ru/issues.asp?id=2774>*

Ответственные за номер В.И. Сергиенко, С.Ю. Братская
Номер подготовили к печати В.С. Жердев,
С.А. Машкин, Л.А. Русова, В.Е. Старовойтова, Т.А. Третьякова
Компьютерный набор Г.А. Веренцовой
Компьютерная верстка И.В. Миромановой
Корректор Л.И. Горбулина
Переводчик П.Э. Кирпичев

Адрес редакции:
690091 Владивосток,
ул. Светланская, 50, к. 51.
Тел. (423)222-25-88
E-mail: vestnikdvo@hq.febras.ru
<http://www.vestnikdvo.ru>

Издатели:

ФГБУ Дальневосточное отделение РАН
690091 Владивосток, ул. Светланская, 50.
Тел. +7(423)222-25-28

ФГБУНО Центральная научная библиотека ДВО РАН
690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159.
Тел. +7(423)231-78-38

ИП Сердюк Оксана Александровна
690065 Владивосток, ул. Стрельникова, 12-87.
Тел. +79147102232. E-mail: oksanaserdiuk62@gmail.com

Отпечатано в ООО «ПСИ95»
Владивосток, ул. Русская, 65, корпус 10

Выход в свет 25.10.2021 г.
Формат 70 × 108/16
Печать офсетная
Усл. печ. л. 14,0
Уч.-изд. л. 12,41
Тираж 300 экз. Заказ ИВ 211626
Цена свободная

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации ПИ № ФС77-75560 от 12.04.2019 г.