

Том 69, Номер 4

ISSN 0044-457X
Апрель 2024

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 69, номер 4, 2024

Тема номера: Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений,
гибридных функциональных материалов и дисперсных систем

Редакторы: чл.-корр. РАН В.К. Иванов, д.х.н. Е.П. Симоненко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений,
гибридных функциональных материалов и дисперсных систем

Е. П. Симоненко, В. К. Иванов

465

Синтез и исследование сорбционных свойств биокомпозита $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$
для адресной доставки 5-фторурацила

*О. О. Шичалин, О. В. Капустина, З. Э. Корнакова, С. С. Грибанова,
В. Ю. Майоров, А. Н. Федорец, А. О. Лембиков, В. В. Васильева,
И. Ю. Буравлев, В. И. Апанасевич, Е. К. Папынов*

470

Синтез новых гибридных материалов SiO_2 @меламин цианурата
как предшественников графитоподобного нитрида углерода

М. Д. Лебедев, А. А. Гончаренко, И. А. Скворцов, М. С. Кузьмиков, А. С. Вашурин

480

In situ синтез композита нано- CeO_2 и хитозана

Л. А. Земскова, В. Е. Силантьев, Д. Х. Шлык

488

Синтез и исследование Ru-содержащих катализаторов гидрирования глюкозы
на мезоструктурированном углероде

*Ю. Н. Зайцева, А. О. Еремина, В. В. Сычев, В. А. Голубков,
С. А. Новикова, О. П. Таран, С.Д. Кирик*

496

Особенности структуры и термические свойства боратовольфраматов LnBWO_6
(Ln = La, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$, $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$), полученных золь-гель методом

*В. А. Крутько, М. Г. Комова, Р. Д. Светогоров,
А. В. Хорошилов, Н. Н. Ефимов, Е. А. Уголкова*

507

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Электронная структура фосфатов кобальта $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$,
легированных атомами железа и никеля

М. Д. Печерская, О. А. Галкина, О. Н. Рузимурадов, Ш. И. Маматкулов

517

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

Спектральные свойства толана и его супрамолекулярных комплексов
в растворе и силикатном гидрогеле

Г. О. Новицкий, А. А. Медведева, А. В. Кошкин, А. И. Ведерников, Н. А. Лобова

528

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

Прочные сферические композиты $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$,

полученные темплатным синтезом в комбинации с золь-гель методом

С. А. Кузнецова, О. С. Халипова, А. Н. Шамсутдинова

546

Синтез гетерогенного нанокompозитного катализатора $\text{ZrO}_2@\text{SBA-15}$

для получения муравьиной кислоты из гемицеллюлоз

С. А. Новикова, Я. Р. Шаер, А. О. Еремина, В. В. Сычев, С. В. Барышников, О. П. Таран

557

Устойчивость супрамолекулярных комплексов β -циклодекстрин-пирен

в матрице силикатного гидрогеля

А. В. Кондакова, А. А. Медведева, А. В. Кошкин

567

Определение оптимальных условий темплатного золь-гель синтеза

для изготовления антибактериальных материалов

Е. А. Ланцова, М. А. Бардина, Е. А. Саверина, О. А. Каманина

573

Функциональный дизайн пероральных систем доставки соединений железа

на основе полиметилсилсесквиоксановых гидрогелей

для терапии железодефицитной анемии

П. Д. Орлова, И. Б. Мешков, Е. В. Латипов, С. Г. Васильев,

А. А. Калинина, А. М. Музафаров, И. М. Ле-Дейген

581

Трансформация поверхности ультравысокотемпературной керамики $\text{HfB}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графен})}$

в высокоскоростном потоке диссоциированного азота

Е. П. Симоненко, А. Ф. Колесников, А. В. Чаплыгин, А. С. Лысенков, И. А. Нагорнов,

И. В. Лукомский, С. С. Галкин, А. С. Мокрушин, Н. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов

594

Влияние на газочувствительные свойства нанокompозитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$

состава травящей системы MF-HCl ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$)

Е. П. Симоненко, А. С. Мокрушин, И. А. Нагорнов, В. М. Сапронова,

Ю. М. Горбань, Ф. Ю. Горобцов, Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов

607

Применение алкоксоацетилацетоната ванадила для формирования электрохромных пленок V_2O_5

Ф. Ю. Горобцов, Н. П. Симоненко, А. С. Мокрушин, Е. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов

624

Газочувствительные свойства нанокompозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x/\text{V}_2\text{O}_5$

Е. П. Симоненко, А. С. Мокрушин, И. А. Нагорнов, В. М. Сапронова,

Ю. М. Горбань, Ф. Ю. Горобцов, Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов

634

Получение наноразмерного порошка $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и керамики

на его основе с применением золь-гель синтеза и искрового плазменного спекания

О. О. Шичалин, Е. К. Папынов, А. А. Белов, К. А. Перваков, С. С. Грибанова,

С. М. Писарев, А. Н. Федорец, А. В. Погодаев, А. О. Лембиков, Я. Г. Зернов,

П. А. Мармаза, О. В. Капустина, Е. А. Гридасова, И. Ю. Буравлев

649

УДК 546+666

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ГИБРИДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ¹

© 2024 г. Е. П. Симоненко^a, *, В. К. Иванов^a

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

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 24.01.2024 г.

Принята к публикации 31.01.2024 г.

Обобщены итоги Седьмой международной конференции стран СНГ “Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем “Золь-гель 2023”, проанализированы доклады, представленные в рамках научных секций конференции: теоретические аспекты золь-гель процесса; пленки, покрытия и мембраны, полученные с применением золь-гель технологии; гибридные органо-неорганические золь-гель материалы; ксерогели, стекла и объемные керамические материалы, синтезированные золь-гель методом; нано- и микроструктурированные материалы, нанотехнологии; методы исследования структуры и свойств материалов, полученных с использованием золь-гель синтеза.

Ключевые слова: конференция, междисциплинарные связи, научное сотрудничество

DOI: 10.31857/S0044457X24040017, EDN: ZZGUGI

Золь-гель процессы благодаря своим уникальным особенностям, в частности возможности получения широкого круга функциональных и конструкционных материалов, находят широкое применение в различных областях промышленности [1–6] (рис. 1). Чрезвычайно распространено применение данного метода для получения высоко- и нанодисперсных оксидов металлов [1, 7–11], используемых в оптике, электронике, энергетике, в составе композиционных материалов прикладного назначения. Золь-гель синтез позволяет получать высокоэффективные катализаторы и носители катализаторов с развитой поверхностью [12, 13], темплаты для направленного форматирования заданной микроструктуры твердофазных продуктов [14], сорбенты для выделения из растворов ценных компонентов, в том числе материалы для иммобилизации отходов атомной промышленности [15–17]. В последние годы большое распространение получил такой вид пористых материалов, как аэрогели [18–22], которые за счет гигантской удельной поверхности

находят применение для решения экологических проблем, например, для ликвидации разливов нефтепродуктов. Особенности золь-гель метода позволяют существенно снизить температуры синтеза неорганических веществ и консолидации керамических материалов и стекол, в том числе медицинского назначения [23–31]. Еще одним традиционным направлением применения золь-гель процессов является формирование равномерных и сплошных покрытий на основе оксидов металлов [32–34], а также композиционных и гибридных органо-неорганических составов [34–38].

Высокая востребованность золь-гель синтеза связана не только с тем, что в результате него образуются нанодисперсные продукты, но и с возможностью контроля скорости химических превращений практически на всех стадиях синтеза, а также управления микроструктурой образующихся частиц и пористостью керамических материалов [39].

Динамичное развитие золь-гель технологий в России и мире приводит к необходимости

¹ Материалы номера подготовлены по итогам Седьмой международной конференции стран СНГ “Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем “Золь-гель 2023”, <https://sol-gel.ru/>



Рис. 1. Секции классификатора Chemical Abstracts, к которым отнесены недавние обзорные работы по золь-гель процессам (с 2015 г.), по данным CAS SciFinder[®], январь 2024 г.

организации научных мероприятий, позволяющих ученым, технологам и потребителям высокотехнологичной продукции поделиться последними идеями и достижениями, активизировать взаимодействие между исследователями и производителями. С этой целью в период с 28 августа по 1 сентября 2023 г. на базе Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук при поддержке Научного совета РАН по неорганической химии, Научного совета РАН по химической технологии, Научного совета РАН по керамическим и стеклообразным материалам, Российского керамического общества состоялась Седьмая международная конференция стран СНГ “Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем “Золь-гель 2023”.

В работе конференции приняли участие более 120 ученых из России, Узбекистана, Казахстана, Белоруссии, Азербайджана, Китая (рис. 2), среди которых академики и члены-корреспонденты РАН, сотрудники научных, образовательных и производственных организаций, включая большое количество молодых ученых. В ходе работы конференции были заслушаны и обсуждены 11 пленарных докладов ведущих ученых в данной области, а также 38 устных и 40 постерных докладов.

В частности, д. х. н., проф. О.А. Шилова (НИЦ КИ – ИХС РАН, Санкт-Петербург) ознакомила участников с возможностями золь-гель методов для агротехнологий.

Сообщение д. х. н., проф. О.Н. Рузимурадова (ТТПУ, Ташкент) было посвящено синтезу и исследованию адсорбционных свойств по отношению к ионам лития и стабильности модифицированных литий-марганцевых шпинелей.

Возможности золь-гель технологии для создания ультравысокотемпературной керамики для освоения космического пространства были освещены в докладе д. х. н. Е.П. Симоненко (ИОНХ РАН, Москва).

В объемном и содержательном докладе чл.-корр. РАН Ю.А. Щипунова (ИХ ДВО РАН, Владивосток) раскрыты особенности золь-гель синтеза с применением полифенолов в качестве темплата и функционального компонента.

О перспективах использования аэрозолей водных растворов солей металлов как прекурсоров в процессе получения открытых микрокапсул со стенками из нанокристаллов оксигидроксидов металлов рассказал в своем сообщении д. х. н., проф. В.П. Толстой (СПбГУ, Санкт-Петербург).

Фундаментальные аспекты золь-гель процесса в пероксидных системах были подробно



Рис. 2. Участники Седьмой международной конференции стран СНГ “Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем “Золь-гель 2023”.

рассмотрены в докладе д.х.н. П.В. Приходченко (ИОНХ РАН, Москва).

Особенностям совмещения жидкофазных методов синтеза неорганических наноматериалов с печатными технологиями при формировании функциональных пленок было посвящено сообщение к. х. н. Н.П. Симоненко (ИОНХ РАН, Москва).

С фундаментальными основами применения метода малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов для диагностики структуры и магнитных свойств золь-гель наноматериалов ознакомил участников конференции Г.П. Копица (ПИЯФ – НИЦ “Курчатовский институт”, Гатчина).

К онлайн-секции также был отмечен значительный интерес участников благодаря высокой квалификации докладчиков. Так, д. х. н., проф. В.М. Михальчук (ДонНУ, Донецк) сообщил о процессах получения упрощенным золь-гель методом эпоксидно-неорганических нанокомпозитов. Доклад д. х. н. Т.Г. Хониной (ИОС УрО РАН, Екатеринбург) был посвящен изучению потенциальной активности моноглицеролата железа(III) при биомедицинском применении. Синтез катализаторов на основе кремнезема SBA-15, допированного оксидами металлов, в присутствии фторида аммония был рассмотрен в сообщении д. х. н., проф. С.Д. Киррика (СФУ, Красноярск).

В рамках конференции успешно проведена Школа молодых ученых, заслушаны лекции ведущих специалистов, работы которых в области золь-гель технологии, коллоидной и неорганической химии, нанотехнологий хорошо известны в научном мире. В частности, д. х. н., проф. Н.А. Шабановой (РХТУ, Москва) прочитана фундаментальная лекция по генезису лиофильности и агрегативной устойчивости коллоидного кремнезема. Ионогелям на основе ионных жидкостей и глин была посвящена глубокая и ориентированная на практическое применение лекция д. х. н., проф. А.В. Агафонова (ИХР РАН, Иваново). Лекция д. х. н., доц. О.В. Альмяшевой (СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, Санкт-Петербург) раскрыла основы формирования нанокристаллических фаз на основе тугоплавких оксидов методами низкотемпературного синтеза. В рамках Школы был также проведен конкурс докладов молодых ученых, дипломами награждены 8 устных и 11 стендовых докладов. Проведен ряд экскурсий по Центру коллективного пользования ИОНХ РАН (ЦКП ИОНХ РАН) с целью расширения доступа к высокотехнологическому научному оборудованию молодых ученых из различных организаций.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Оргкомитет конференции благодарит Министерство науки и высшего образования РФ, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

РАН, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Научный совет РАН по неорганической химии, Научный совет РАН по химической технологии, Научный совет РАН по керамическим и стеклообразным материалам, Российское керамическое общество, ООО “МЕСОЛ” за поддержку и всестороннюю помощь в организации и проведении мероприятия.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parashar M., Shukla V.K., Singh R. // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2020. V. 31. № 5. P. 3729. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>
2. Gorobtsov F.Y., Grigoryeva M.K., Simonenko T.L. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1706. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601131>
3. Lermontov S.A., Baranchikov A.E., Sipyagina N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 255. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020084>
4. Shilova O.A., Panova G.G., Mjakin V.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 765. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050181>
5. Rashid A. Bin, Shishir S.I., Mahfuz M.A. et al. // Part. Syst. Charact. 2023. V. 40. № 6. <https://doi.org/10.1002/ppsc.202200186>
6. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. // Mater. Horizons. 2016. V. 3. № 2. P. 91. <https://doi.org/10.1039/C5MH00260E>
7. Pant B., Park M., Park S.-J. // Coatings. 2019. V. 9. № 10. P. 613. <https://doi.org/10.3390/coatings9100613>
8. Mjakin S.V., Nikolaev A.M., Khamova T.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 626. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040129>
9. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 14. P. 2045. <https://doi.org/10.1134/S0036023621140138>
10. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 594. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040173>
11. Agafonov A.V., Grishina E.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1641. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130023>
12. Rex A., dos Santos J.H.Z. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2023. V. 105. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.1007/s10971-022-05975-x>
13. Mohammadi M., Khodamorady M., Tahmasbi B. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2021. V. 97. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.001>
14. Nisticò R., Scalarone D., Magnacca G. // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 248. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.017>
15. Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 263. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020138>
16. Kaur H., Kaushal S., Kumar S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1862. <https://doi.org/10.1134/S0036023620120062>
17. Shehata M.M., Youssef W.M., Mahmoud H.H. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 279. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020163>
18. Parale V.G., Lee K.-Y., Park H.-H. // J. Korean Ceram. Soc. 2017. V. 54. № 3. P. 184. <https://doi.org/10.4191/kcers.2017.54.3.12>
19. Polevoi L.A., Kolesnik I.V., Kopitsa G.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 12. P. 1848. <https://doi.org/10.1134/S0036023623602209>
20. Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Yorov K.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 874. <https://doi.org/10.1134/S003602362106005X>
21. Rechberger F., Niederberger M. // Nanoscale Horizons. 2017. V. 2. № 1. P. 6. <https://doi.org/10.1039/C6NH00077K>
22. Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 6. P. 3319. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10461>
23. Song X., Segura-Egea J.J., Díaz-Cuenca A. // Molecules. 2023. V. 28. № 19. P. 6967. <https://doi.org/10.3390/molecules28196967>
24. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1887. <https://doi.org/10.1134/S0036023621120172>
25. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 747. <https://doi.org/10.1134/S003602362105020X>
26. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1596. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100198>
27. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nikolaev V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. <https://doi.org/10.1134/S0036023619110202>
28. Lei Q., Guo J., Nouredine A. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 41. P. 1909539. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909539>
29. Kaur G., Pickrell G., Sriranganathan N. et al. // J. Biomed. Mater. Res., Part B: Appl. Biomater. 2016. V. 104. № 6. P. 1248. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33443>
30. Baino F., Fiume E., Miola M. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2018. V. 15. № 4. P. 841. <https://doi.org/10.1111/ijac.12873>
31. Deshmukh K., Kovářik T., Křenek T. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 56. P. 33782. <https://doi.org/10.1039/D0RA04287K>

32. *Amiri S., Rahimi A.* // Iran. Polym. J. 2016. V. 25. № 6. P. 559.
<https://doi.org/10.1007/s13726-016-0440-x>
33. *Simonenko N.P., Nikolaev V.A., Simonenko E.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. P. 1505.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616120184>
34. *Mahlrig B., Leisegang T., Jakubik M. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2023. V. 107. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.1007/s10971-021-05558-2>
35. *Figueira R.B., Silva C.J.R., Pereira E.V.* // J. Coatings Technol. Res. 2015. V. 12. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s11998-014-9595-6>
36. *Maleki H.* // Chem. Eng. J. 2016. V. 300. P. 98.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.098>
37. *Sumida K., Liang K., Reboul J. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 7. P. 2626.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03934>
38. *Kim Y.H., Lee I., Lee H. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2023. V. 107. № 1. P. 32.
<https://doi.org/10.1007/s10971-021-05491-4>
39. *Feinle A., Elsaesser M.S., Hüsing N.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 12. P. 3377.
<https://doi.org/10.1039/C5CS00710K>

SOL-GEL SYNTHESIS AND RESEARCH OF INORGANIC COMPOUNDS, HYBRID FUNCTIONAL MATERIALS AND DISPERSE SYSTEMS

E. P. Simonenko^{a,*}, V. K. Ivanov^a

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

^{*}*e-mail: ep_simonenko@mail.ru*

The results are summarised of the Seventh International Conference of CIS countries “Sol-gel synthesis and research of inorganic compounds, hybrid functional materials and disperse systems “Sol-gel 2023”, the key reports are discussed within the scientific sections: Theoretical aspects of sol-gel process; Films, coatings and membranes obtained using sol-gel technology; Hybrid organic-inorganic sol-gel materials; Xerogels, glasses and bulk ceramic materials synthesized by sol-gel method; Nano- and microstructured materials, nanotechnology; Methods of research of structure and properties of materials obtained using sol-gel synthesis.

Keywords: conference, multidisciplinary links, scientific collaboration

УДК 546.05

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ БИОКОМПОЗИТА $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ 5-ФТОРУРАЦИЛА

© 2024 г. О. О. Шичалин^{а, *}, О. В. Капустина^а, З. Э. Корнакова^а,
С. С. Грибанова^а, В. Ю. Майоров^а, А. Н. Федорец^а, А. О. Лембиков^а,
В. В. Васильева^а, И. Ю. Буравлев^а, В. И. Апанасевич^б, Е. К. Папынов^а

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

^бТихоокеанский государственный медицинский университет,
пр-т Острякова, 2, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: oleg_shich@mail.ru

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

После доработки 24.01.2024 г.

Принята к публикации 24.01.2024 г.

Получен дисперсный биокомпозитный материал $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ путем обработки кальций-силикатного золя с добавкой 0.1, 0.3 и 0.7 моль La^{3+} в гидротермальных условиях. Методами РФА, РЭМ, ЭДС изучены состав, морфология и структура биокомпозита, определены продукты реакции (CaSiO_3 , $\text{CaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$) в зависимости от концентрации La^{3+} . Изучены структурные характеристики порошков биокомпозита с различным содержанием La^{3+} методами БЭТ и DFT. Исследованы их сорбционные характеристики по отношению к 5-фторурацилу в зависимости от pH среды. Установлено, что максимальной сорбционной емкостью (0.768 мг/г при pH 3) обладает образец биокомпозита $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ с добавкой 0.3 моль La^{3+} . Дополнительно оценены биосовместимые свойства образцов биокомпозита в условиях их контакта с искусственной плазмой крови путем установления ключевых изменений в их составе, морфологии и структуре при образовании биоактивной фазы апатита на доступной поверхности образцов. Результаты перспективны для дальнейших исследований в области разработки новых сорбционных материалов, включая биоматериалы для адресной доставки лекарств, с потенциалом практического применения.

Ключевые слова: силикат кальция, неорганический композит, сорбент, доставка лекарств, гидротермальные условия синтеза

DOI: 10.31857/S0044457X24040024, EDN: ZZDPRA

ВВЕДЕНИЕ

Соединение 5-фторурацил является широко распространенным медицинским противоопухолевым препаратом и используется для лечения рака пищевода, желудка, поджелудочной железы, желчных путей, головы и шеи, печени, шейки матки [1, 2]. 5-Фторурацил, как и все химиотерапевтические препараты, является токсичным соединением, подавляющим пролиферацию раковых клеток. Его использование основано на достижении пораженного органа через кровоток [3]. В связи с этим данный препарат, к сожалению, влияет и на здоровые клетки и организм в целом, вызывая такие побочные эффекты, как нарушения сердечно-сосудистой и почечной системы, изменения липидного профиля, невропатии, когнитивные нарушения, изменения в структуре мозга, костной ткани [4–8] и др. Долгое время

неизбирательное разрушение клеток и токсичные побочные эффекты химиотерапевтических препаратов были единственным доступным подходом к лечению метастатического рака.

С появлением новых методов направленной доставки лекарств стратегия лечения стала более эффективной и специфичной. Такие доставщики лекарств, как дендримеры, полимерные, углеродные и магнитные наночастицы, а также другие органические и неорганические материалы, используются для доставки препаратов к пораженным органам через кровоток, в результате хирургического вмешательства и другими методами [9, 10]. Эти материалы взаимодействуют с лекарством и удерживают его, позволяя освободить препарат в нужном месте. После этого носитель выводится из организма или растворяется без негативных последствий. Такой подход минимизирует токсичное воздействие

лекарств на здоровые ткани и органы, что снижает негативное воздействие на весь организм.

5-Фторурацил существует в четырех различных формах и обладает двумя потенциальными центрами депротонирования. Таутомерный изомер является наиболее стабильным и служит основой для анализа протонированных и депротонированных форм 5-фторурацила. Благодаря наличию отрицательных функциональных групп и компактно-му размеру молекулы, 5-фторурацил эффективно сорбируется на активных центрах неорганических носителей и имеет способность проникать в поры материалов [11–14]. Это демонстрирует потенциал 5-фторурацила для использования в направленной доставке лекарств с использованием неорганических носителей.

В качестве неорганических носителей, которые широко исследуются для доставки препаратов, включая 5-фторурацил, следует указать фосфаты кальция, особенно гидроксилapatит (ГАП), а также его композитные формы [15–19]. Это объясняется полной биосовместимостью указанных систем с живым организмом [20, 21] и их способностью освобождать препарат продолжительное время. Механизм связывания 5-фторурацила с фосфатами кальция заключается в его интеркаляции в носитель путем анионного обмена и адсорбции на поверхности матрицы за счет электростатического притяжения между ионами Ca^{2+} и 5-фторурацила, особенно в условиях депротонирования последнего [22]. Кроме того, способность носителя сорбировать лекарственные препараты зависит от его структуры, включая пористость и размер частиц. Носитель является биологически совместимым соединением с определенными физико-химическими характеристиками и свойствами.

На основании вышесказанного нами ранее доказана эффективность использования биосовместимого и биорезорбируемого силиката кальция (воластонита) в качестве потенциального носителя для 5-фторурацила [23], однако отмечено, что сорбционная емкость воластонита ограничена по отношению к насыщению 5-фторурацилом. Это связано с ограниченной величиной нескомпенсированного положительного заряда на поверхности воластонита, что требует модификации или изменения состава его поверхности.

Цель настоящей работы – синтез бикоомпозитного материала на основе силиката кальция, допированного ионами La^{3+} в разной концентрации, который способен обеспечить избыточный положительный заряд на поверхности неорганического носителя для эффективной сорбции

5-фторурацила. Использование La^{3+} в качестве допирующего элемента для синтеза биоматериалов целесообразно, так как обусловлено биосовместимостью данного металла [21, 24].

Синтетический материал может быть очень перспективным для использования в качестве неорганического доставщика химиотерапевтического препарата, полученного простым способом на основе доступного сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реактивов использовали хлорид кальция (CaCl_2), метасиликат натрия ($\text{NaSiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), нитрат лантана ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), хлорид калия (KCl), гидрофосфат калия ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), хлорид магния (MgCl_2), хлорид кальция (CaCl_2), сульфат натрия (Na_2SO_4), *трис*(гидроксиэтил)аминометан (ТРИС, ООО “НеваРеактив”, Россия), 5-фторурацил (5-ФУ, ООО “ЛЭНС-Фарм”).

Синтез силиката кальция, допированного La^{3+} , проводили по следующей методике: 100 мл 1 М раствора $\text{NaSiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ смешивали с 90 мл 1 М раствора CaCl_2 и добавляли 10 мл 1 М раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Полученный кальций-силикатный золь помещали в гидротермальный реактор объемом 250 мл и нагревали при температуре 150°C с выдержкой в течение 6 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали через фильтр “синяя лента”, промывали дистиллированной водой от хлорид-ионов до нейтральной реакции на лакмус и сушили при 100°C на воздухе в течение 30 мин. Высушенный порошок прокалывали в муфельной печи при 800°C со скоростью

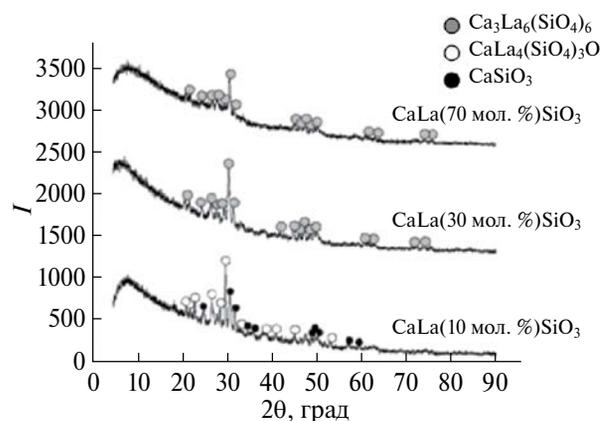


Рис. 1. Дифрактограммы образцов биокомпозиата, допированного ионами La^{3+} с концентрацией 0.1, 0.3 и 0.7 моль.

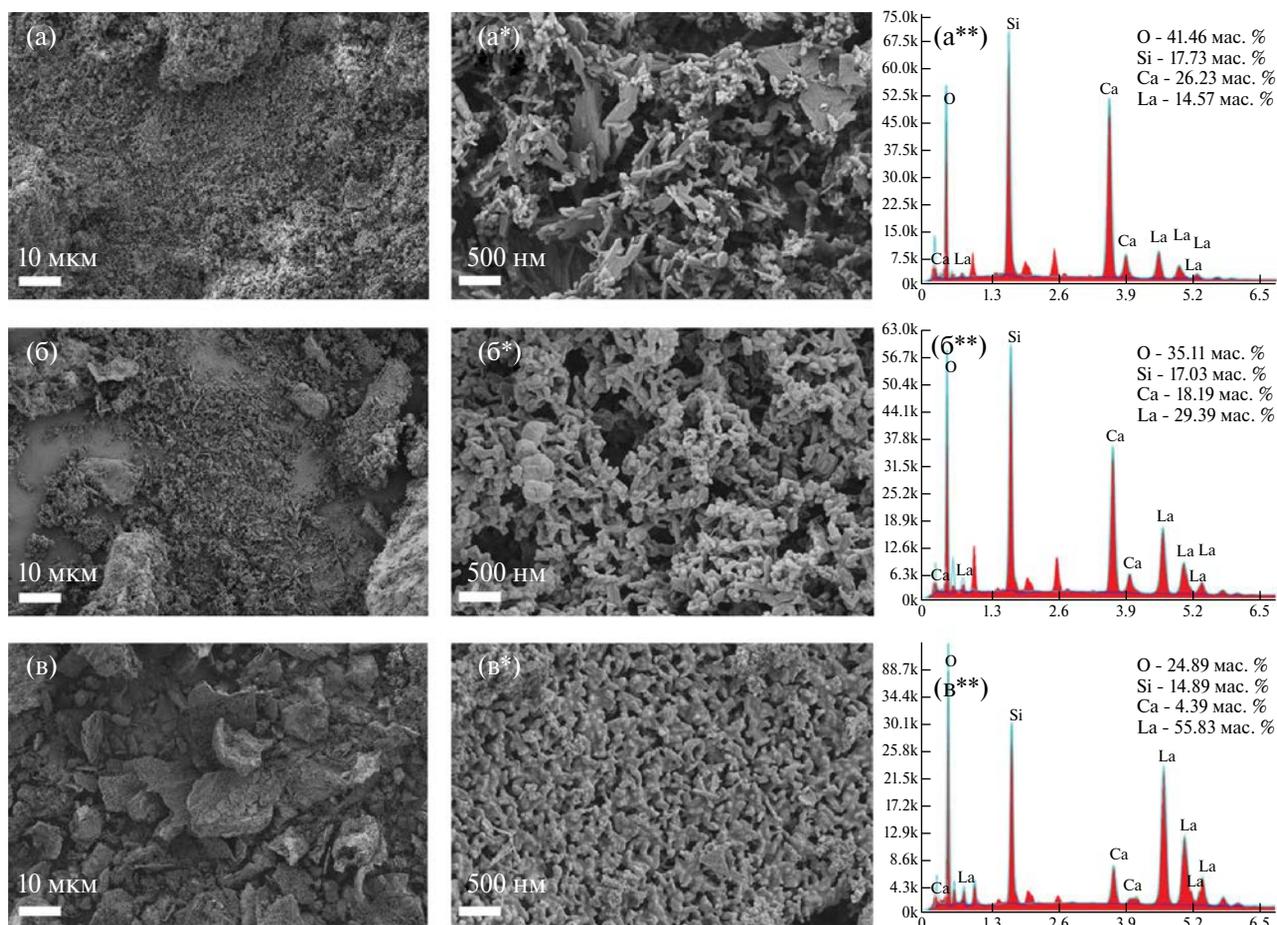


Рис. 2. РЭМ-изображения (а–в*) и ЭДС-спектры (а**–в**) образцов биокомпозита, допированного ионами La³⁺ с концентрацией 0.1, 0.3 и 0.7 моль.

нагрева 10 град/мин и выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч.

Последующие синтезы с увеличением содержания La³⁺ проводили по аналогичной методике с повышением количества вводимого в синтез 1 М раствора La(NO₃)₃ (30 и 70 мл).

Методы исследования. Идентификацию фаз полученных образцов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны (λ) 1.5418, диапазон углов съемки 10°–80°, шаг сканирования 0.02°, скорость регистрации спектров 5 град/мин) на рентгеновском дифрактометре Colibri (Буревестник, Россия). Определение удельной поверхности проводили на приборе Autosorb-iQ-MP (Quantochrome, США) методом физической адсорбции азота при температуре 77 К, данные обсчитывали по методу БЭТ и DFT. Изображения поверхности образцов были получены с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Ultra 55 (Carl Zeiss,

Германия) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа (ЭДС) Bruker (Германия).

Методика определения сорбционной емкости. В сосуд емкостью 10 мл помещали 100 мг сорбента и 10 мл раствора 20 мг/л 5-фторурацила. Сорбционную систему перемешивали в течение 3 сут. Остаточное содержание препарата определяли фотометрическим методом по градуировочному графику с помощью спектрофотометра UV mini-1240 (Shimadzu, Япония) при максимуме светопоглощения для 5-фторурацила 268 нм.

Методика оценки биосовместимости. В плоском пластиковом контейнере объемом 1 л на магнитной мешалке готовили раствор искусственной плазмы крови (ИПК) объемом 700 мл путем растворения солей в следующем порядке: NaCl (7.996 г), NaHCO₃ (0.350 г), KCl (0.224 г), K₂HPO₄ · 3H₂O (0.228 г), MgCl₂ (0.256 г), CaCl₂ (0.278 г), Na₂SO₄ (0.071 г), (CH₂OH)₃CNН₂ (6.057 г). Последний реагент (ТРИС) добавляли постепенно

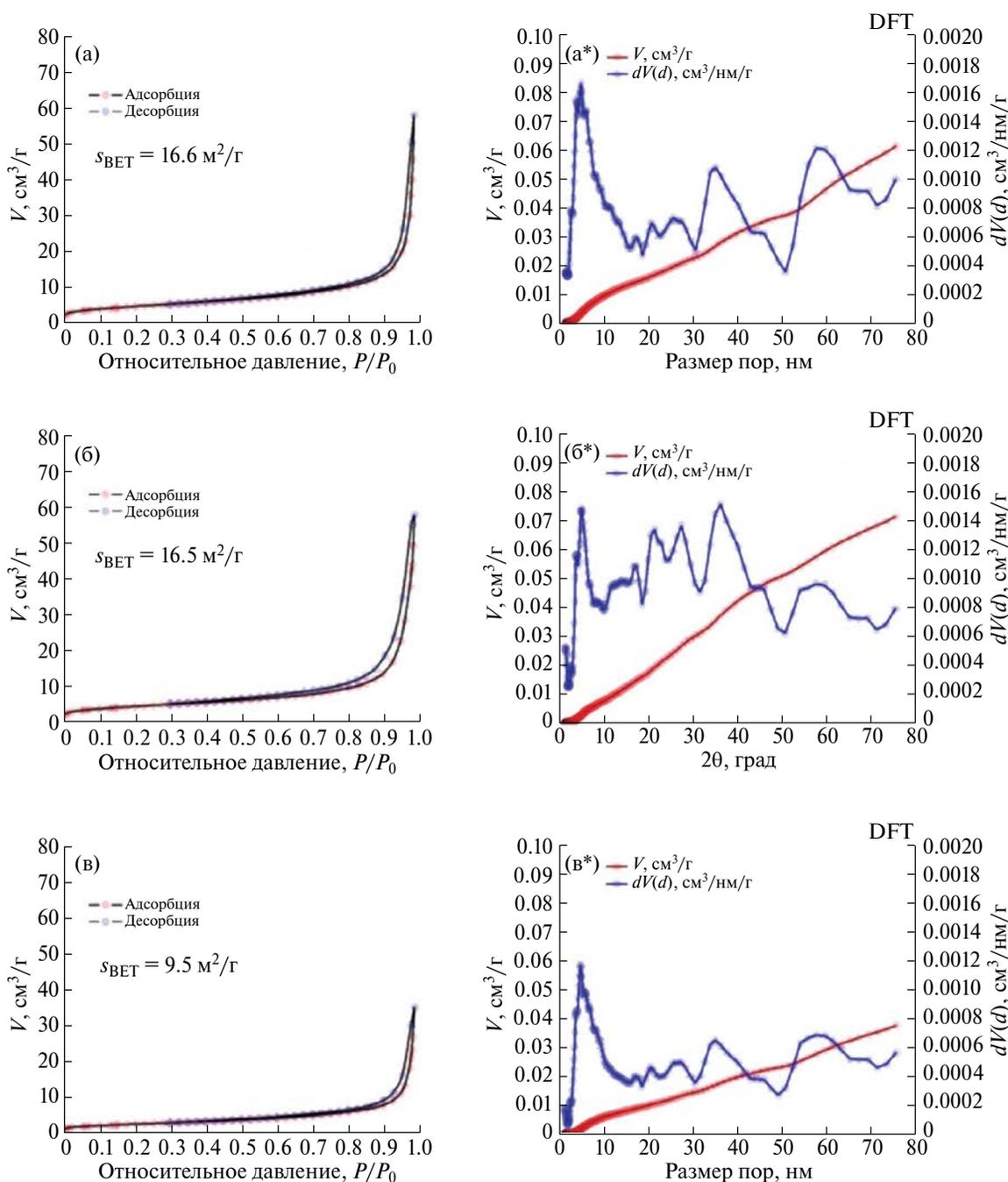


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной (77 К) адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам по модели DFT для образцов биокompозита, допированного ионами La^{3+} с концентрацией 0.1, 0.3 и 0.7 моль.

во избежание помутнения раствора. Величину pH раствора регулировали в пределах 7.4 добавлением 1 М раствора HCl. Объем полученного раствора ИПК доводили до метки 1000 мл. Раствор хранили в пластиковой бутылке при температуре 4°C.

Каждый образец керамики массой 500 мг помещали в 50 мл данного раствора, температуру которого поддерживали постоянной в термостате при

37.5°C и выдерживали в течение 7 сут. Смену раствора осуществляли каждые 2 сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе эксперимента из силикат-кальциевого золя с различной концентрацией ионов La^{3+} в гидротермальных условиях были синтезированы

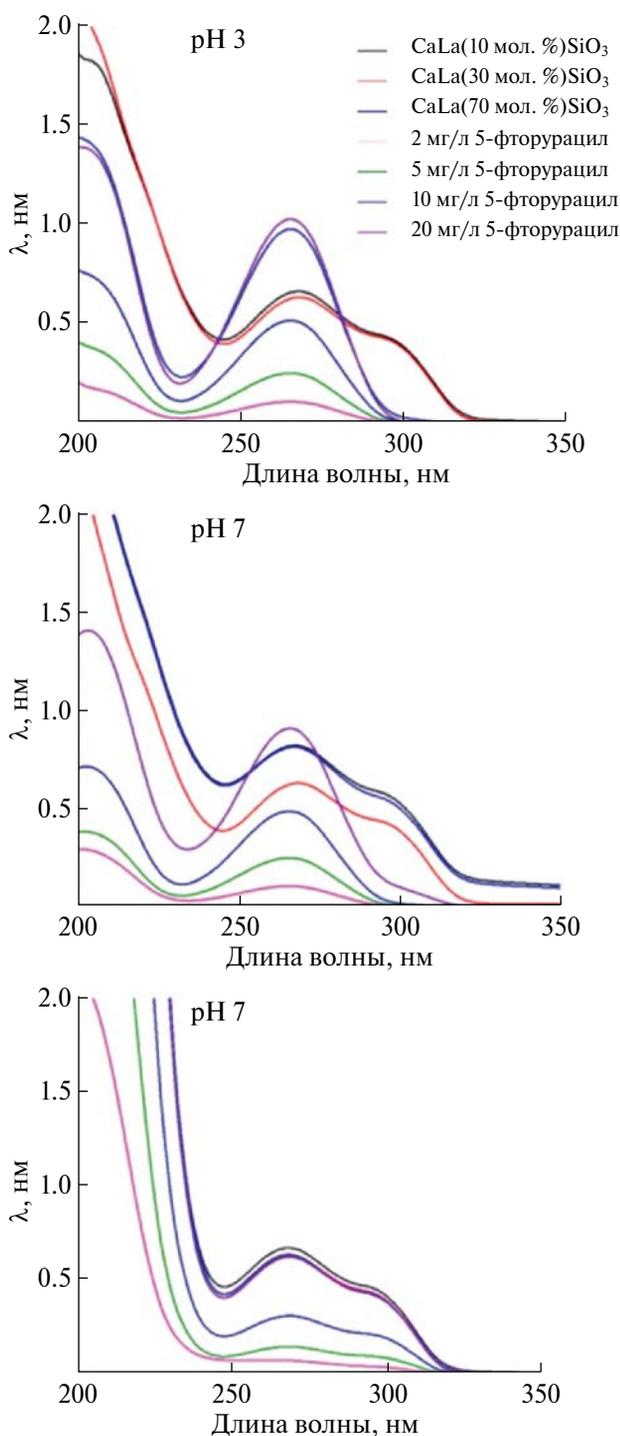


Рис. 4. Спектры светопоглощения калибровочных растворов и раствора в присутствии синтезированного биокомпозита, допированного ионами La^{3+} с концентрацией 0.1, 0.3 и 0.7 моль.

образцы дисперсного биокомпозита. Методом РФА (рис. 1) установлено, что фазообразование зависит от концентрации ионов La^{3+} в составе исходного золя. В частности, при концентрации

La^{3+} в пределах 0.1 моль формируется смесь кристаллических фаз волластонита CaSiO_3 (PDF: 84-655, пр. гр. $P21/a$, параметры решетки $a = 15.42400 \text{ \AA}$, $b = 7.32400 \text{ \AA}$, $c = 7.06920 \text{ \AA}$) и его замещенной формы $\text{CaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (PDF: 27-78, пр. гр. $P63/m$, $a = b = 9.678 \text{ \AA}$, $c = 7.155 \text{ \AA}$). Повышение концентрации La^{3+} до 0.3 моль сопровождается образованием фазы $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ (PDF: 27-78, пр. гр. $P63/m$, $a = b = 9.678 \text{ \AA}$, $c = 7.155 \text{ \AA}$), которая остается неизменной при дальнейшем повышении содержания La^{3+} до 0.7 моль.

На РЭМ-изображениях (рис. 2) видно, что образцы биокомпозита имеют наноструктурированный неорганический каркас с высокой открытой пористостью. С увеличением содержания La^{3+} происходит изменение морфологии поверхности образцов. Структура становится менее пористой и более плотной. Очевидно, данный эффект связан с образованием новой фазы $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$, что коррелирует с результатами РФА (рис. 1). Увеличение содержания La^{3+} в составе образцов подтверждается ЭДС-спектрами и соответствует методике синтеза.

Изотермы адсорбции–десорбции азота (рис. 3) для образцов биокомпозита имеют смешанный тип кривых. Незначительный сорбционный гистерезис указывает на наличие некоторого количества мезопор в объеме образцов и относит кривые к II типу по классификации ИЮПАК. При этом общая форма кривых соответствует IV типу и указывает на наличие макропор. Форма петли капиллярно-конденсационного гистерезиса соответствует типу кривых H1, характерному для корпускулярной пористой структуры, образованной сферическими и цилиндрическими взаимосвязанными порами. Результаты расчета по модели DFT подтверждают присутствие мезопор и макропор в исследуемых образцах (рис. 5а*–5в*). Установлено, что величина $S_{\text{ВЕТ}}$ варьируется в пределах 9.5–16.6 $\text{м}^2/\text{г}$ и уменьшается с увеличением содержания La^{3+} в образцах биокомпозита.

В работе проведена оценка сорбционной емкости образцов синтезированного биокомпозита по отношению к 5-фторурацилу при различных значениях pH среды. При фотометрировании раствора 5-фторурацила наблюдается характеристический пик поглощения при длине волны 268 нм (рис. 4). Формирование батохромного сдвига на 3 нм может быть вызвано частичной деградацией 5-ФУ в ходе эксперимента. Батохромный сдвиг наблюдается для всех значений pH и обусловлен, предположительно, влиянием сорбента, а не среды.

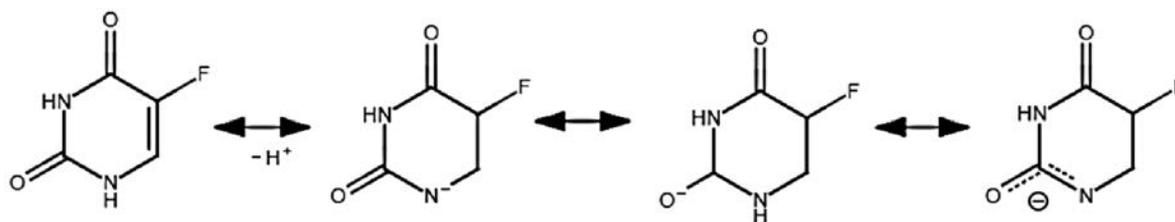


Рис. 5. Схема ионизации молекулы 5-фторурацила.

Сорбционная емкость определена по формуле:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_{\text{сорб}}}, \quad (1)$$

где q_e – сорбционная емкость материала, мг/г; C_0 – исходная концентрация 5-ФУ в растворе, мг/л; C_e – концентрация 5-ФУ в растворе после сорбции, мг/л; V – объем раствора 5-ФУ, взятый для сорбции, л; $m_{\text{сорб}}$ – масса сорбента, г.

Согласно экспериментальным данным (рис. 4, табл. 1), наиболее эффективная адсорбция 5-фторурацила протекает при низком значении pH. Максимальное значение сорбционной емкости наблюдается для образца биокompозита, содержащего 0.3 моль La^{3+} при pH 3 (~0.768 мг/г) и pH 7 (~0.680 мг/г). Увеличение количества La^{3+} в составе биокompозита приводит к снижению эффективности адсорбции 5-фторурацила. Вероятно, это связано с изменением структуры при снижении открытой пористости, как показано на РЭМ-снимках (рис. 2) и определено данными БЭТ (рис. 3), что приводит к уменьшению количества доступных активных сорбционных центров на поверхности биокompозита. При pH 10 адсорбция препарата не наблюдается.

Частичное снижение или полное отсутствие адсорбции 5-фторурацила биокompозитом, вероятно, обусловлено механизмом адсорбции препарата. В частности, сорбция доступной поверхностью биокompозита протекает за счет образования водородных связей из-за наличия неподеленной электронной пары на атоме кислорода силикатного аниона и подвижных атомов водорода при атомах азота N1 и N3 [22]. Возможность электростатического механизма адсорбции, вероятно, ограничена диапазоном pH, при котором поверхности адсорбента и адсорбтива имеют противоположные заряды. При высоком значении pH равновесие депротонирования 5-фторурацила смещается в сторону отрицательно заряженных частиц (рис. 5), что приводит

к уменьшению адсорбции за счет сил отталкивания одноименных зарядов.

Кроме того, при $\text{pH} > 9$ 5-фторурацил гидролизуеться до мочевины, фторида и альдегида. Этот гидролиз усиливается при повышении pH и температуры. Часть мочевины, образующейся при гидролизе, вступает в дальнейшую реакцию с образованием аммиака и углекислого газа. Поэтому при более высоких значениях pH сорбция невозможна. В этой связи проведение сорбции при пониженных значениях pH позволяет увеличить сорбционную емкость по сравнению с нейтральными и высокими значениями pH.

Дополнительно в работе проведена оценка формирования слоя апатита (кальций-фосфатных производных) на поверхности образцов биокompозита в условиях их контакта с искусственной плазмой крови человека. Данное исследование является косвенным доказательством биосовместимости и биоактивности материалов, состав которых участвует в синтезе апатита в минерализованном

Таблица 1. Характеристики адсорбции 5-фторурацила при различных значениях pH среды (C_e – концентрация адсорбата в растворе после сорбции, q_e – сорбционная емкость материала)

pH	Образец	C_e , мг/л	q_e , мг/г
3	CaLa(10 мол. %)SiO ₃	12.9	0.711
	CaLa(30 мол. %)SiO ₃	12.3	0.768
	CaLa(70 мол. %)SiO ₃	19.0	0.097
	CaLa(10 мол. %)SiO ₃	15.9	0.411
7	CaLa(30 мол. %)SiO ₃	13.2	0.680
	CaLa(70 мол. %)SiO ₃	16.0	0.400
	CaLa(10 мол. %)SiO ₃	20.0	–
10	CaLa(30 мол. %)SiO ₃	20.0	–
	CaLa(70 мол. %)SiO ₃	20.0	–

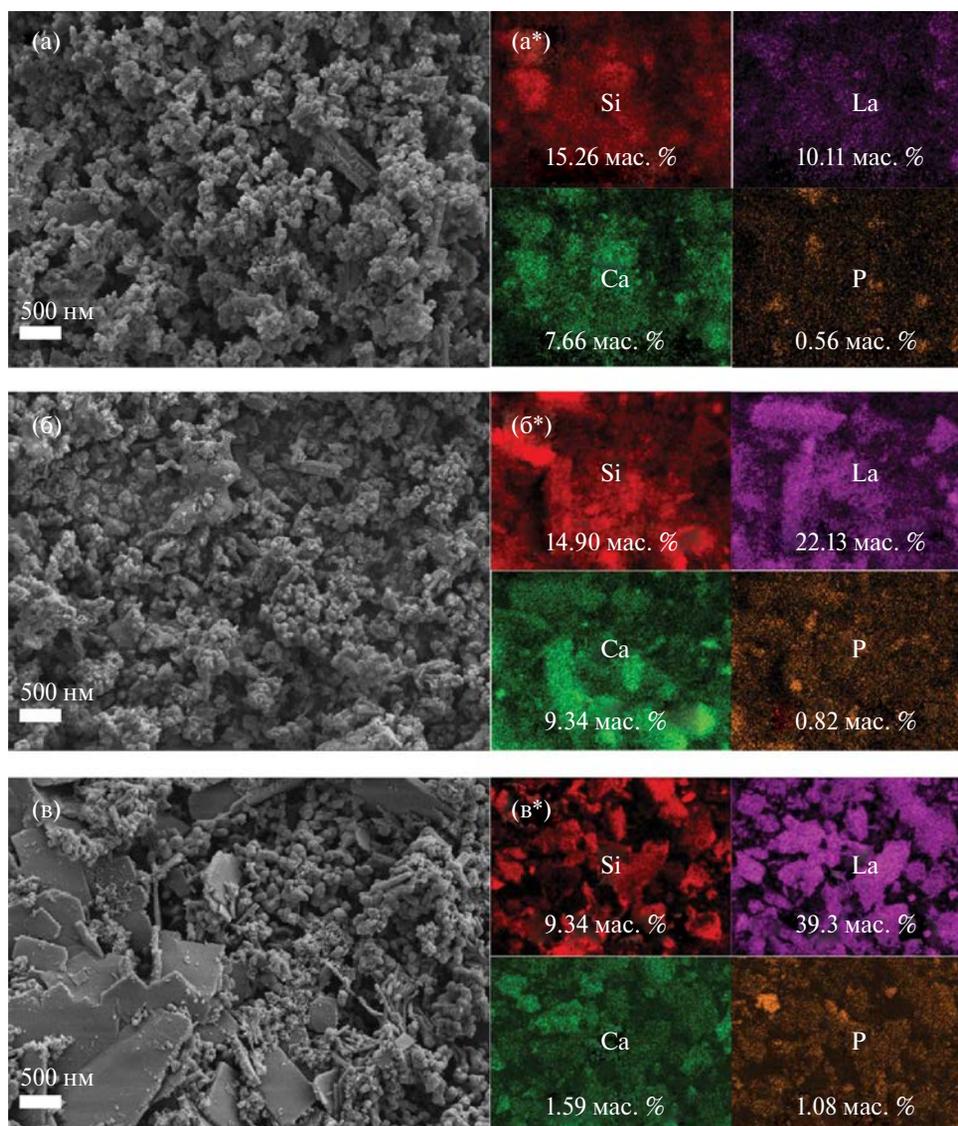


Рис. 6. РЭМ-изображения (а–в) и ЭДС-анализ (а*–в*) поверхности образцов биокompозита, допированного ионами La^{3+} с концентрацией 0.1, 0.3 и 0.7 моль.

модельном растворе крови. Согласно данным микроскопии (рис. 6), морфология поверхности образцов керамического волластонита значительно изменяется при выдержке в растворе ИПК. При выдержке в течение 7 сут (замена раствора происходит каждые 2 сут) наблюдается постепенное нарастание нового высокопористого слоя на поверхности образцов, который повторяет морфологию исходной поверхности до помещения в раствор ИПК. По данным ЭДС (рис. 6), в составе равномерно распределенного новообразованного слоя на поверхности образцов керамики присутствуют фосфор и кальций, что соответствует образованию апатита, синтезированного при контакте с ИПК.

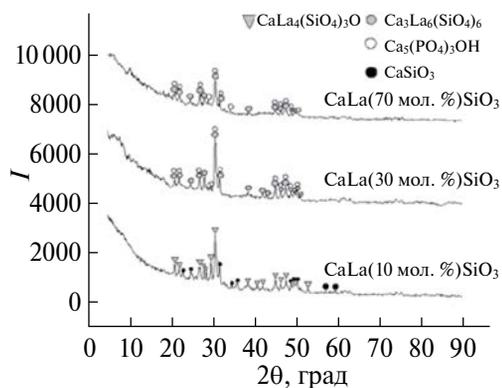


Рис. 7. Дифрактограммы образцов биокompозита, допированного ионами La^{3+} с концентрацией 0.1, 0.3 и 0.7 моль, после контакта с раствором ИПК.

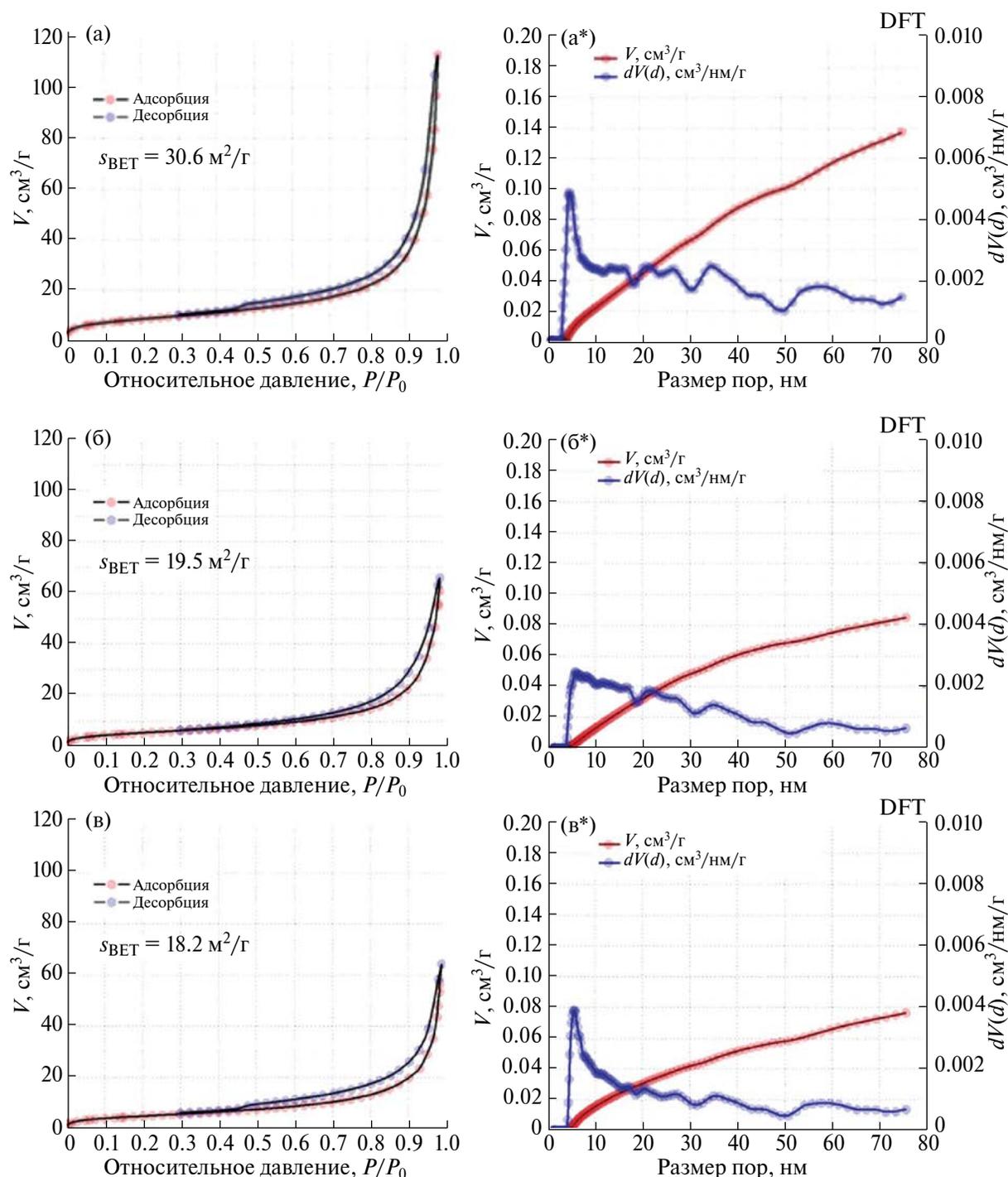


Рис. 8. Изотермы низкотемпературной (77 К) адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам по модели DFT для образцов биокompозита, допированного ионами La^{3+} с концентрацией 0.1, 0.3 и 0.7 моль, после их контакта с раствором ИПК.

Количество фосфора коррелирует с увеличением концентрации La^{3+} в составе образцов.

Формирование слоя апатита подтверждено данными РФА (рис. 7). Показано, что в составе образцов,

содержащих La^{3+} в количестве 0.3 и 0.7 моль, присутствует фаза ГАП $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (PDF: 9-432, пр. гр. $P63/m$, параметры решетки $a = b = 9.418 \text{ \AA}$, $c = 6.884 \text{ \AA}$). Состав основных фаз биокompозита остается неизменным.

После контакта с раствором ИПК характер изотерм адсорбции–десорбции азота не меняется (рис. 8). Наблюдаются смешанные формы кривых по типу II и IV, характерные, согласно классификации ИЮПАК, для мезопористых и макропористых материалов. Однако следует отметить незначительное изменение формы петли капиллярно-конденсационного гистерезиса в сторону увеличения. Согласно модели DFT, наблюдается также отличие в распределении пор, где исключается узкое распределение макропор и снижается количество мезопор. Кроме того, имеется явное отличие, связанное с увеличенным значением $S_{\text{ВЕТ}}$ (30.6–18.2 м²/г) по сравнению с образцами биокомпозита до контакта с ИПК. Все это подтверждает факт изменения морфологии поверхности образцов, что было отмечено на РЭМ-снимках (рис. 6), за счет новообразованного слоя гидроксилapatита, установленного РФА (рис. 7). Новый слой первоначально заполняет открытые поры в объеме биокомпозита и далее формирует свою структуру на его поверхности. С увеличением концентрации La^{3+} в составе биокомпозита после его выдержки в ИПК величина $S_{\text{ВЕТ}}$ минимальная (18.2 м²/г) и объем мезо- и макропор также минимальный (рис. 8в, 8в*) по сравнению со всеми исследуемыми образцами. Это свидетельствует о том, что в присутствии La^{3+} эффективность образования апатита повышена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезирован дисперсный биокомпозит $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ в гидротермальных условиях обработки кальций-силикатного золя с добавкой 0.1, 0.3 и 0.7 моль La^{3+} . По результатам исследования установлено, что низкое (0.1 моль) содержание La^{3+} способствует образованию кристаллических фаз CaSiO_3 и $\text{CaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$. Концентрация La^{3+} 0.3 и 0.7 моль способствует формированию фазы $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ в составе биокомпозита. Выявлено, что морфология образцов биокомпозита изменяется в зависимости от увеличения концентрации La^{3+} в их составе. Структура представляет собой наноструктурированный неорганический каркас с мезо- и макропорами, количество и объем которых уменьшаются с повышением концентрации La^{3+} ($S_{\text{ВЕТ}}$ снижается с 16.6 до 9.5 м²/г). Установлено, что увеличение количества La^{3+} в составе биокомпозита приводит к снижению эффективности адсорбции 5-фторурацила, что, вероятно, связано со снижением открытой пористости и, как следствие, уменьшением количества доступных активных сорбционных центров на поверхности биокомпозита. Наибольшая

эффективность сорбции 5-фторурацила наблюдается при низких значениях pH среды, а при высоких значениях pH сорбция не происходит. Это обусловлено механизмом электростатической адсорбции препарата и его депротонированием и нестабильностью при высоких значениях pH. Определена наибольшая сорбционная емкость биокомпозита $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ в составе с 0.3 моль La^{3+} при pH 3 по отношению к 5-фторурацилу, которая составила 0.768 мг/г. Установлено, что в условиях контакта образцов биокомпозита с искусственной плазмой крови в течение 7 сут происходит изменение морфологии их поверхности за счет новообразованного апатитового слоя. Это косвенно подтверждает биосовместимость и биоактивность данных материалов, а также указывает на перспективность их дальнейшего исследования для задач персонализированной медицины.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема FZNS-2023-0003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Q., Liu X., Chen C. et al. // *Transl. Oncol.* 2021. V. 14. № 1. P. 100901
<https://doi.org/10.1016/J.TRANON.2020.100901>
2. Maxfield L., Shah M., Schwartz C. et al. // *J. Am. Acad. Dermatol.* 2021. V. 84. № 6. P. 1696.
<https://doi.org/10.1016/J.JAAD.2020.12.049>
3. Chabner B.A., Roberts T.G. // *Nat. Rev. Cancer.* 2005. V. 5. № 1. P. 65.
<https://doi.org/10.1038/nrc1529>
4. Wan Y., Wang J., Xu J.-feng et al. // *J. Ginseng Res.* 2021. V. 45. № 6. P. 617.
<https://doi.org/10.1016/j.jgr.2021.03.001>
5. Gupta A., Long J.B., Chen J. et al. // *J. Urol.* 2016. V. 195. № 1. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/J.JURO.2015.08.088>
6. Grabenbauer G.G., Holger G. // *Best Pract. Res. Clin. Gastroenterol.* 2016. V. 30. № 4. P. 655.
<https://doi.org/10.1016/J.BPG.2016.06.001>
7. Szeremet A., Wrobel T., Olbromski M. et al. // *Clin. Lymphoma Myeloma Leuk.* 2018. V. 18. P. S244.
<https://doi.org/10.1016/J.CLML.2018.07.139>
8. Pérez-Herrero E., Fernández-Medarde A. // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2015. V. 93. № March. P. 52.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2015.03.018>

9. Dewanjee S., Chakraborty P., Bhattacharya H. et al. // Drug Discov. Today. 2023. V. 28. № 1. P. 103409. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2022.103409>
10. Golubeva O.Y., Alikina Y.A., Brazovskaya E.Y. et al. // Appl. Clay Sci. 2020. V. 184. P. 105401. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.105401>
11. Luo H., Ji D., Li C. et al. // Int. J. Pharm. 2016. V. 513. № 1–2. P. 17. <https://doi.org/10.1016/J.IJPHARM.2016.09.004>
12. Çiftçi H., Arpa M.D., Gülaçar İ.M. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 303. P. 110253. <https://doi.org/10.1016/J.ICROMESO.2020.110253>
13. Huang Q.J., Zeng H.Y., Zhang W. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. V. 60. P. 525. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2015.06.040>
14. Chen J., Qiu M., Zhang S. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 605. P. 263. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.080>
15. Zhao Q., Zhang D., Sun R. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 15. P. 19522. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.068>
16. Wan Y., Cui T., Xiong G. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 6. P. 4957. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.150>
17. Santos C., Martins M.A., Franke R.P. et al. // Ceram. Int. 2009. V. 35. № 4. P. 1587. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.08.015>
18. Swet J.H., Pacheco H.J., Iannitti D.A. et al. // J. Biomed. Mater. Res., Part B: Appl. Biomater. 2014. V. 102. № 1. P. 190. <https://doi.org/10.1002/JBM.B.32995>
19. Evdokimov P.V., Tikhonova S.A., Kiseleva A.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1609. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110061>
20. Sihan Yao, Wei L., Liu X. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 14. P. 2193. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601726>
21. El-Kady A.M., Farag M.M. // J. Nanomater. 2015. V. 2015. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2015/839207>
22. Papynov E.K., Shichalin O.O., Kapustina O.V. et al. // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 9. P. 3495. <https://doi.org/10.3390/ma16093495>
23. Jakubowski M., Domke A., Ratajczak M. et al. // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2023. V. 297. № April. P. 122748. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122748>
24. Makarova S.V., Bulina N.V., Prosanov I.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1831. <https://doi.org/10.1134/S0036023620120116>

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SORPTION PROPERTIES OF $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ BIOCOMPOSITE FOR TARGETED DELIVERY OF 5-FLUOROURACIL

O. O. Shichalin^{a, *}, O. V. Kapustina^a, Z. E. Kornakova^a, S. S. Griбанова^a,
V. Y. Mayorov^a, A. N. Fedorets^a, A. O. Lembikov^a, V. V. Vasilyeva^a,
I. Y. Buravlev^a, V. I. Apanasevich^b, E. K. Papynov^a

^aFar Eastern Federal University, Vladivostok, 690922 Russia

^bPacific State Medical University, Vladivostok, 690922 Russia

*e-mail: oleg_shich@mail.ru

The paper presents the synthesis of dispersed $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ biocomposite material by processing calcium silicate sol with the addition of 0.1, 0.3 and 0.7 mol La^{3+} under hydrothermal conditions. The composition, morphology and structure of the biocomposite were studied by XRF, SEM, and EMF methods, and the reaction products CaSiO_3 , $\text{CaLa}_4(\text{SiO}_4)$ were determined 3O and $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ depending on the concentration of La^{3+} . The structural characteristics of biocomposite powders with different La^{3+} contents have been studied by BET and DFT methods. Their sorption characteristics with respect to 5-fluorouracil were studied depending on the pH of the medium, the maximum sorption capacity is 0.768 mg/g at pH 3 for a sample of $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ biocomposite with the addition of 0.3 mol La^{3+} . Additionally, the biocompatible properties of biocomposite samples under conditions of their contact with artificial blood plasma were evaluated by establishing key changes in their composition, morphology and structure during the formation of the bioactive phase of apatite on the accessible surface of the samples. The results hold promise for further research in the development of new sorption materials, including biomaterials for targeted drug delivery, with the potential for practical application.

Keywords: calcium silicate, inorganic composite, sorbent, drug delivery, hydrothermal synthesis conditions

УДК 546.28+544.77

СИНТЕЗ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ SiO₂@МЕЛАМИН ЦИАНУРАТА КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА

© 2024 г. М. Д. Лебедев^{а, *}, А. А. Гончаренко^а,
И. А. Скворцов^{а, **}, М. С. Кузьмиков^{а, b}, А. С. Вашурин^а

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

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

*e-mail: MaximLebedev37@gmail.com

**e-mail: ivanskvortsov@mail.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 10.01.2024 г.

Рассмотрено применение частиц кремнезема, полученных золь-гель методом, в качестве темплата для нанесения супрамолекулярных комплексов цианурата меламина. Для получения материала SiO₂@меламин цианурата (SiO₂@MCA) использован метод ковалентной модификации поверхности кремнезема молекулами меламина (SiO₂-mel) и предложен способ ее дальнейшей функционализации водородно-связанным органическим каркасом цианурата меламина (HOF, MCA). Одним из перспективных направлений использования SiO₂@меламин цианурата является получение на его основе материала SiO₂@g-C₃N₄. Контроль количества нанесенного цианурата меламина позволяет потенциально получать слои g-C₃N₄ различной толщины на поверхности кремнезема.

Ключевые слова: кремнезем, наночастицы, триазины

DOI: 10.31857/S0044457X24040038, EDN: ZYWGJM

ВВЕДЕНИЕ

Графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄) – безметалльный полупроводниковый материал с шириной запрещенной зоны порядка 2.7–2.9 эВ, поглощающий в области видимого света (в диапазоне 450–470 нм) [1]. Материалы такого типа получают термической поликонденсацией при температурах >400°C из легкодоступных органических предшественников: меламина, мочевины, тиомочевины, цианамида, дицианамида и др. [2–4].

Известно, что полупроводниковые свойства и фотокаталитическая активность нитрида углерода напрямую зависят от упорядоченности структуры [5, 6]. Разделяют методы предорганизации и постобработки нитрида углерода с целью контроля количества слоев материала и дефектов структуры.

Постобработка, а именно дополнительный отжиг [7] и разделение слоев g-C₃N₄ с использованием ультразвука и сильных кислот [8], имеет ряд недостатков: потерю части материала в ходе обработки, отсутствие возможности целенаправленного получения структур с заданным строением и свойствами.

Перспективным направлением получения материала с тонко настраиваемыми структурными и физико-химическими характеристиками является предорганизация. Известно несколько вариантов предорганизации, все они основаны на образовании супрамолекулярных комплексов меламина с циануровой, тритиоциануровой и барбитуровой кислотами, азотистыми основаниями [9].

Наиболее часто в качестве предорганизованной основы для получения нитрида углерода используют водородно-связанные супрамолекулярные комплексы циануровой кислоты и меламина [10–15]. В этой связи интерес представляют возможности контроля структуры цианурата меламина с целью варьирования свойств целевого графитоподобного нитрида углерода.

Добавление разного количества цианурата меламина позволяет контролировать толщину покрытия частиц кремнезема и, как следствие, толщину покрытия графитоподобного нитрида углерода. Возможность контроля толщины g-C₃N₄ позволяет влиять на удельную площадь поверхности нитрида

углерода, что в свою очередь влияет на количество активных центров и степень рекомбинации электронов. Наночастицы кремнезема, полученные золь-гель методом, являются перспективной основой для данных систем за счет возможности получения структур с различными значениями удельной площади поверхности и типом пор, а также за счет простоты ковалентной модификации поверхности различными функциональными группами [16–19].

Получение гибридных материалов наночастиц SiO_2 с графитоподобным нитридом углерода ранее обсуждалось в работах [20–24]. В настоящей работе мы предложили и апробировали метод нанесения триазинов на темплат оксида кремния с целью получения предорганизованных структур комплекса цианурата меламина как предшественников графитоподобного нитрида углерода. Ковалентная модификация поверхности кремнезема меламинами позволяет сделать ее комплементарной к образованию водородных связей с циануровой кислотой и последующему нанесению супрамолекулярного комплекса цианурата меламина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС, х. ч., ЭКОС-1), 3-хлорпропилтриэтоксисилан (95%, Aldrich), меламин (99%, Aldrich), диметилсульфоксид (ДМСО, х. ч., ЭКОС-1), циануровую кислоту (98%, Aldrich), толуол (ч. д. а., ХимРеактив), воду бидистиллированную.

ИК-спектры исследуемых соединений регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре IRPrestige-21 Shimadzu, оснащенный приставкой для диффузного отражения DRS-8000. В качестве фонового

образца использовали зеркало оптической системы приставки DRS-8000. Все спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} .

Спектры КР регистрировали на рамановском конфокальном лазерном микроскопе Confotec NR500 Sol Instruments с использованием лазера 532 нм.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D2 PHASER Bruker при комнатной температуре и атмосферном давлении. Диапазон углов 2θ составлял $5^\circ\text{--}60^\circ$.

Термогравиметрический анализ выполняли на приборе TG 209 F1 Iris Netzsch при скорости нагрева 10 град/мин .

Сканирующий электронный микроскоп Quattro S Thermo Fisher Scientific использовали для получения микроизображений. Пробоподготовку материалов осуществляли путем нанесения коллоидного раствора частиц в этаноле на поверхность токопроводящего стекла и его полного высыхания.

Синтез наночастиц кремнезема SiO_2 проводили по классической методике Штобера [25, 26]. Смесь из 7.5 моль H_2O и 0.5 моль NH_3 в этаноле перемешивали в течение 15 мин. После добавления 0.25 моль ТЭОС раствор перемешивали в течение 24 ч. Осадок отделяли на центрифуге при 4000 об/мин, промывали этанолом 3 раза и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 80°C в течение 2 ч. Средний размер частиц, согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), составлял 320 нм.

Модификация наночастиц кремнезема меламинами была проведена по методикам [27, 28]. На первом

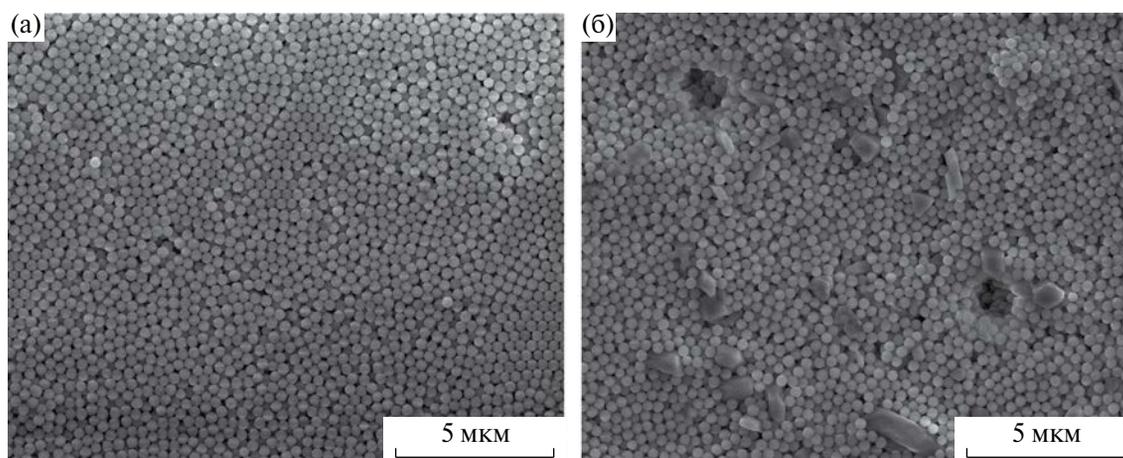


Рис. 1. СЭМ-изображения материалов: а – SiO_2 -МСА 25%; б – SiO_2 -МСА 50%.

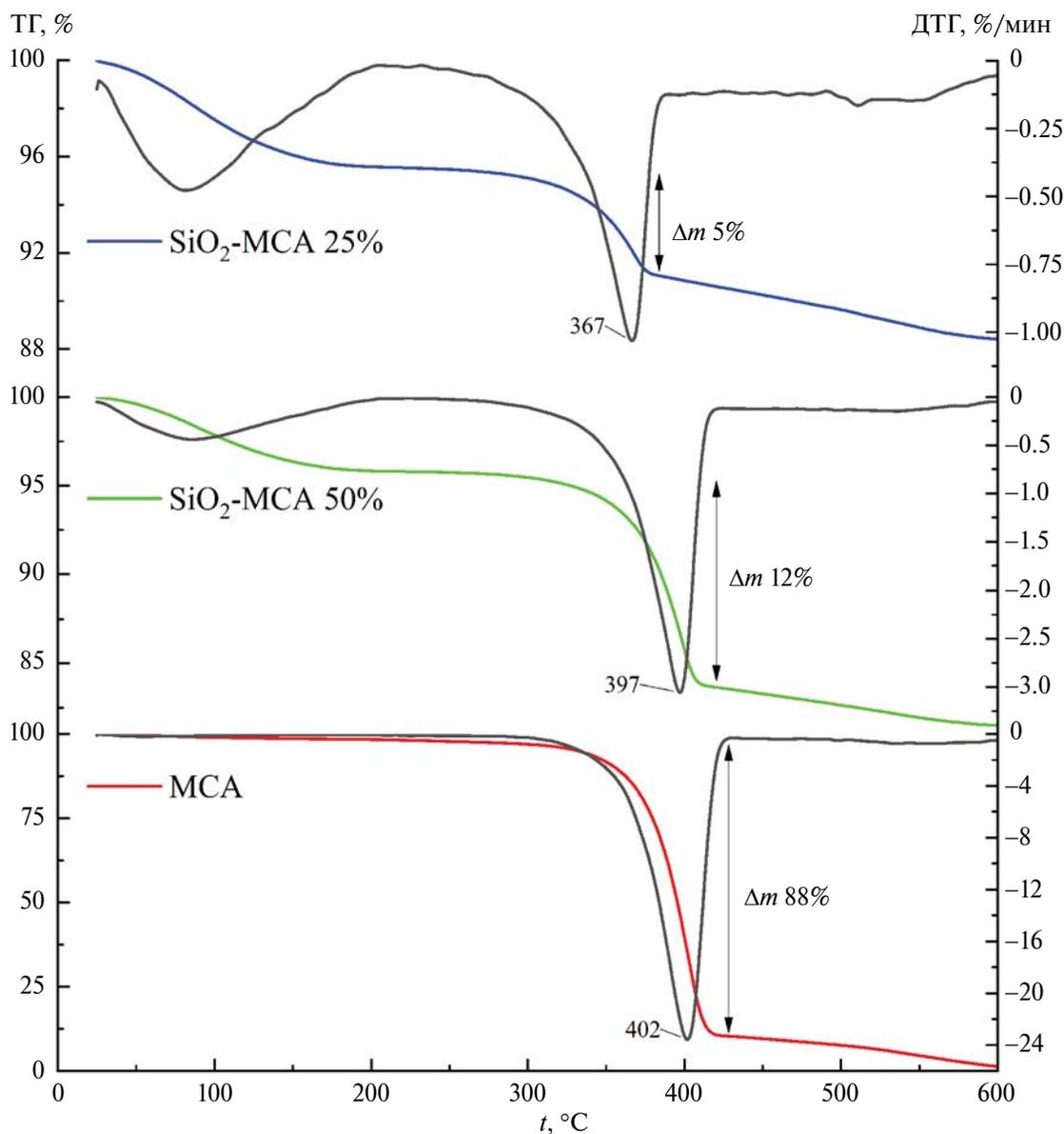


Рис. 2. Термограммы MCA, SiO₂-MCA 50% и SiO₂-MCA 25%.

этапе SiO₂ модифицировали хлорпропильными функциональными группами. Для этого к смеси 8 г наночастиц SiO₂ и 200 мл толуола медленно добавляли 8 мл 3-хлорпропилтриэтоксисилана.

Реакционную смесь перемешивали при 110°C. Через 24 ч смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок выделяли на центрифуге при 4000 об/мин, дважды промывали толуолом, этанолом и дистиллированной водой для удаления непрореагировавшего 3-хлорпропилтриэтоксисилана. Осадок высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80°C и давлении 0.6 бар в течение 2 ч.

Далее к суспензии, содержащей 7 г SiO₂Cl и 200 мл толуола, добавляли 7 г меламина. Затем при перемешивании по каплям добавляли 7 мл триэтиламина. Смесь перемешивали при 110°C в течение 24 ч. Полученный осадок выделяли на центрифуге при 4000 об/мин и промывали толуолом и горячей водой для удаления избытка меламина. Осадок (SiO₂-mel) высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80°C и давлении 0.6 бар в течение 2 ч.

Модификация частиц SiO₂-mel циануратом меламина. Для модификации 1 г частиц SiO₂-mel диспергировали в 30 мл ДМСО и добавляли 9.3 мл

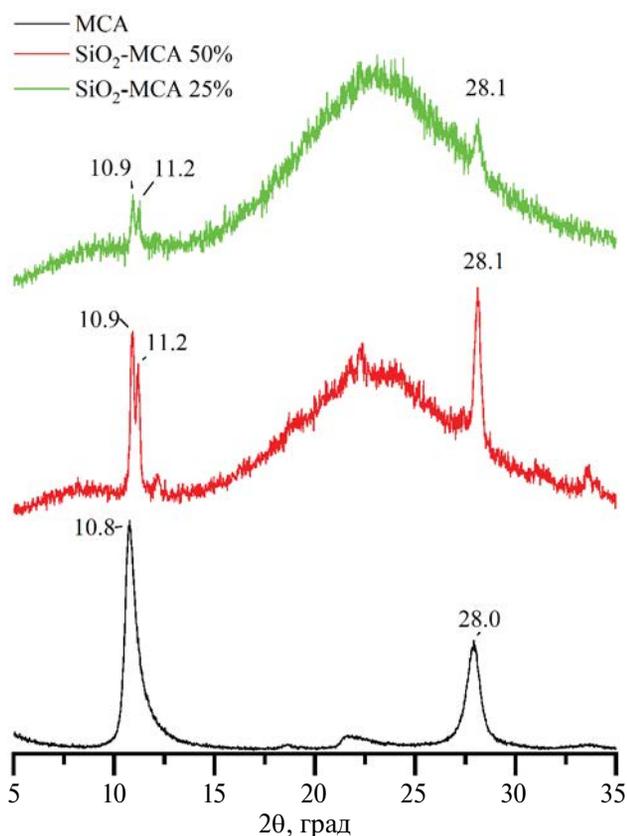


Рис. 3. Рентгеновские диффрактограммы MCA, SiO₂-MCA 50% и SiO₂-MCA 25%.

0.1 М раствора циануровой кислоты в ДМСО и 9.5 мл 0.1 М раствора меламина в ДМСО для получения 25%-ной массовой доли цианурата меламина. Для получения 50%-ной массовой доли цианурата меламина 1 г частиц диспергировали в 20 мл ДМСО и добавляли 18.6 мл 0.1 М раствора циануровой кислоты и 19 мл 0.1 М раствора меламина. Смесь перемешивали в течение 2 ч при 90°C. Далее горячий раствор центрифугировали при 4000 об/мин, осадок промывали 3 раза этиловым спиртом и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 80°C и 0.6 бар в течение 2 ч. Полученные продукты далее обозначены как SiO₂-MCA 25% и SiO₂-MCA 50% соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По методу Штобера [25, 26] были получены наночастицы SiO₂, средний размер которых составляет 320 нм, это подтверждают данные СЭМ. Указанные материалы считаются не пористыми, и удельная площадь поверхности в основном зависит от среднего размера частиц. Для частиц

размером 320 нм удельная площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ, составляет порядка 20–30 м²/г [29, 30].

Далее была проведена последовательная модификация частиц с помощью 3-хлорпропилтриэтоксисилана и меламина. При этом не было обнаружено изменений в размерах частиц.

При дальнейшей модификации материала супрамолекулярным комплексом цианурата меламина, составляющим 25% от массы, размер и морфология частиц оставались неизменными. Однако при увеличении количества нанесенного комплекса до 50 мас. % было обнаружено образование кристаллитов цианурата меламина, что свидетельствует о получении механической смеси частиц кремнезема и супрамолекулярного комплекса цианурата меламина (рис. 1).

Для подтверждения этого предположения было проведено термогравиметрическое исследование образцов материала, которое показало, что температура основного пика убыли массы для SiO₂-MCA 50% смещается на 5°C по отношению к чистому комплексу цианурата меламина (MCA) и составляет 397°C. В случае SiO₂-MCA 25% температура убыли массы смещается на 35°C по отношению к чистому комплексу и составляет 367°C (рис. 2).

Такое изменение обусловлено тем, что в случае гибридного материала основная убыль массы происходит за счет послойного разложения нанесенного тонкого слоя супрамолекулярного комплекса, в то время как в случае механической смеси основная убыль массы происходит за счет разложения объемных кристаллитов цианурата меламина, что требует большей температуры.

Согласно изменению убыли массы, реальное количество закрепленного цианурата меламина в образцах составляет 5 и 12% для SiO₂-MCA 25% и SiO₂-MCA 50% соответственно. Это происходит за счет частичного растворения цианурата меламина в ДМСО в ходе синтеза.

Для изучения кристаллической структуры супрамолекулярного комплекса цианурата меламина и полученных материалов был выполнен рентгенофазовый анализ. Результаты анализа представлены на рис. 3. Дифракционные пики для цианурата меламина обнаружены при углах 10.8° и 28°. При термической обработке при 90°C в случае нанесения цианурата меламина на кремнезем пик при 10.8° разрешается на два пика при 10.9° и 11.2°, вероятно, вследствие образования более упорядоченной структуры. Пик при 28° остается неизменным

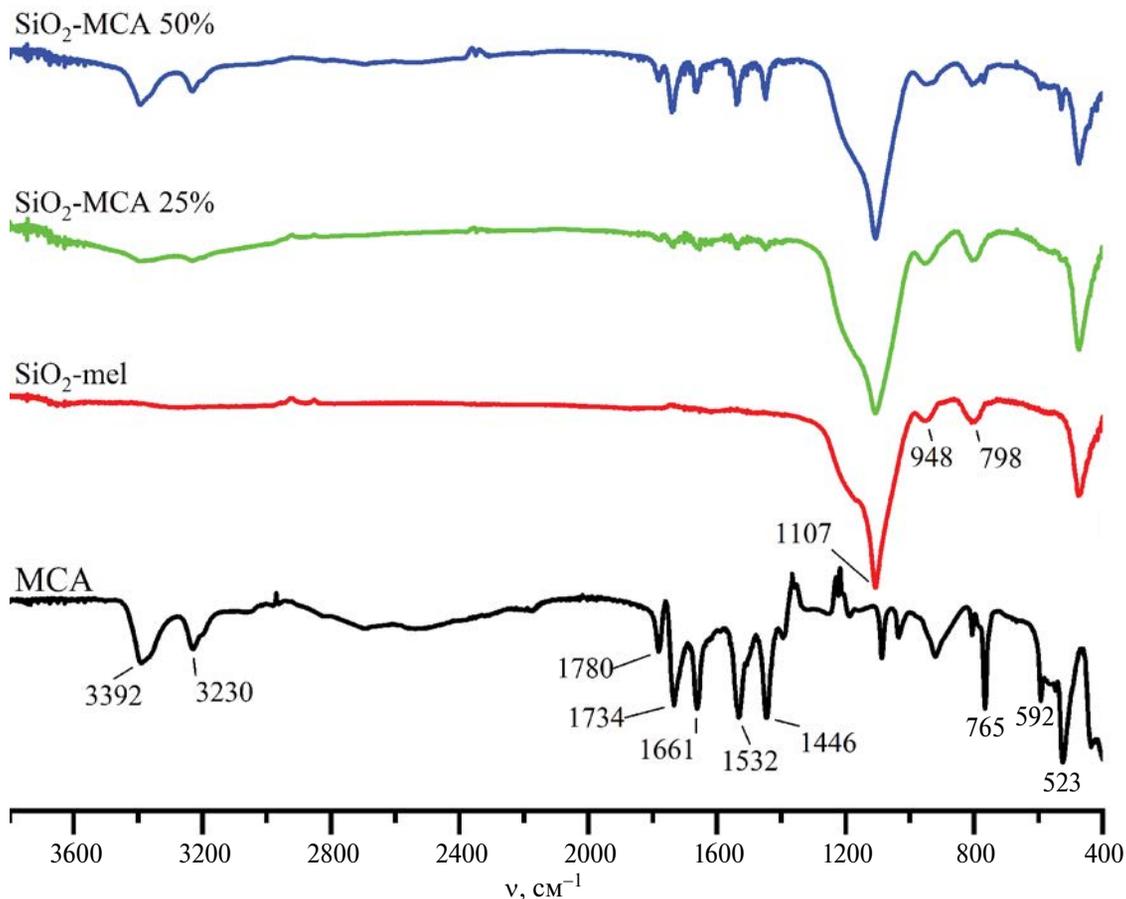


Рис. 4. ИК-спектры MCA, SiO₂-mel, SiO₂-MCA 25% и SiO₂-MCA 50%.

и проявляется в обоих образцах. Полученные значения согласуются с данными [31].

Был проведен ИК-спектральный анализ, результаты которого представлены на рис. 4. Полная расшифровка спектров цианурата меламина приведена в работе [32]. Для SiO₂-mel интенсивный пик при 1107 см⁻¹ отвечает колебаниям Si–O–Si, пики при 948 и 798 см⁻¹ – колебаниям Si–OH и Si–O соответственно. В случае SiO₂-MCA 50% пики комплекса при 3390 и 3230 см⁻¹ хорошо выражены и могут быть отнесены к сигналам симметричных и несимметричных колебаний NH. Пики поглощения при 1780, 1733, 1661, 1532 и 1445 см⁻¹ характеризуют колебания связи C=O циануратного комплекса меламина. Пики при 766 и 593 см⁻¹ соответствуют колебаниям ароматического кольца, а пик при 525 см⁻¹ – колебаниям боковых цепей ароматического кольца [32].

В случае SiO₂-MCA 25% наблюдаются слабовыраженные колебания супрамолекулярного комплекса при 764, 593 и 532 см⁻¹, а также ряд

пиков в диапазоне 1800–1400 см⁻¹. Вероятно, различие в спектрах связано в первом случае с формированием кристаллитов цианурата меламина при механическом смешивании кремнезема с супрамолекулярным комплексом, а во втором – с образованием тонкого слоя комплекса на поверхности частиц кремнезема.

В спектрах КР (рис. 5) наблюдается отсутствие заметных различий между исследуемыми материалами. Оба спектра характеризуются наличием пика с частотой 691 см⁻¹, который связан с колебаниями триазиновых колец циануровой кислоты и меламина [33]. Таким образом, можно заключить, что в обоих случаях получен гибридный материал – цианурат меламина, нанесенный на поверхность наночастиц SiO₂.

Однако в случае SiO₂-MCA 50% побочным продуктом являются кристаллиты цианурата меламина. Их КР-спектр был также зарегистрирован и совпал со спектром цианурата меламина, что подтверждает состав кристаллитов.

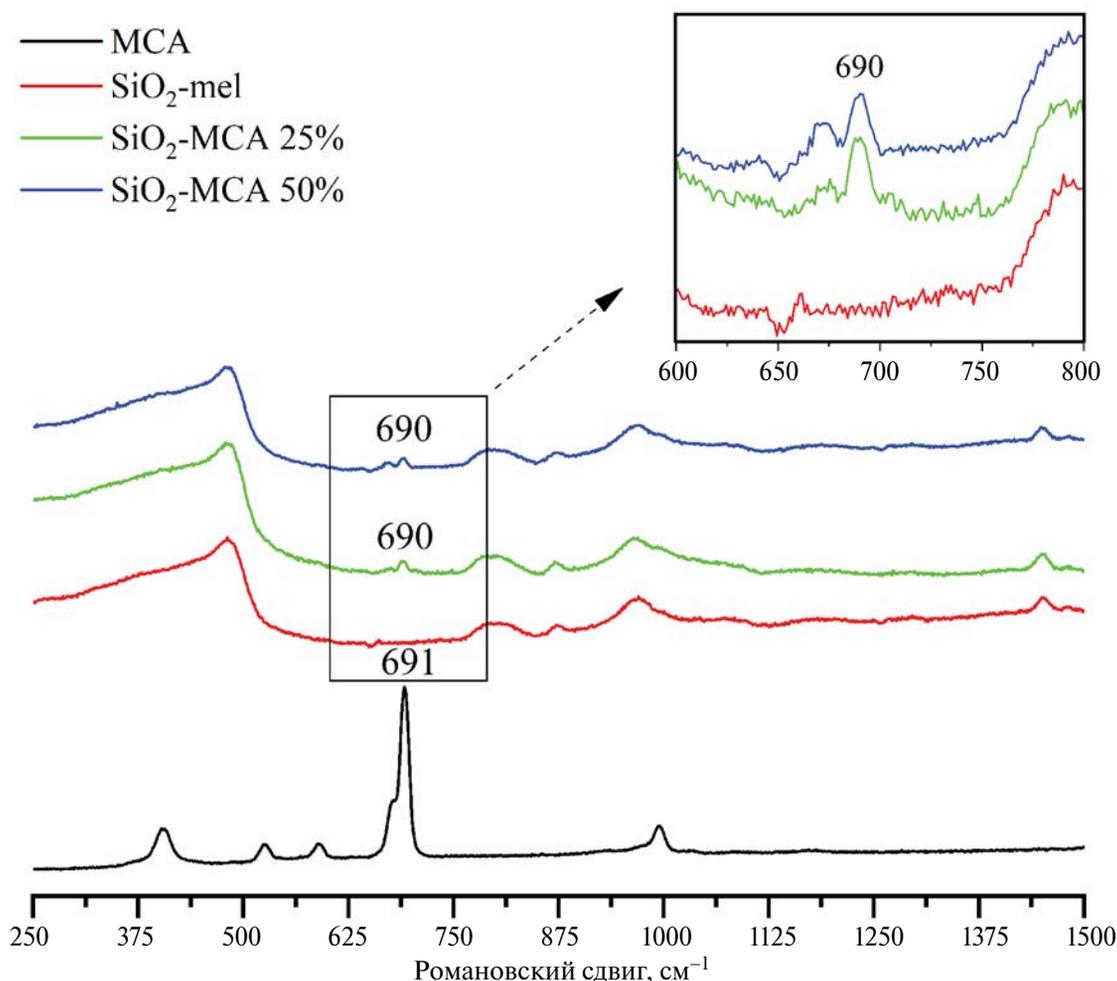


Рис. 5. КР-спектры MCA, SiO₂-mel, SiO₂-MCA 25% и SiO₂-MCA 50%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы гибридные материалы на основе цианурата меламина, нанесенного на подложку наночастиц оксида кремния. Варьируя массовое соотношение между супрамолекулярным комплексом и SiO₂, удалось получить как гибридные материалы в случае SiO₂-MCA 25%, так и механическую смесь гибридного материала с кристаллитами цианурата меламина. Полученные гибридные материалы могут служить в качестве предшественников для получения графитоподобного нитрида углерода (g-C₃N₄), нанесенного на поверхность кремнезема.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Сканирующую электронную микроскопию, термогравиметрический анализ, рамановскую спектроскопию и рентгенофазовый анализ

проводили на оборудовании Центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” (Центр коллективного пользования создан Институтом химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, <http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp>).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-01234), а также с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В данной работе отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Murugan Arunachalapani, Selvaraj Mohana Roopan* // High Energ. Chem. 2022. V. 56. № 2. P. 73.
<https://doi.org/10.1134/S0018143922020102>
2. *Raaja Rajeshwari M., Kokilavani S., Sudheer Khan S.* // Chemosphere. 2022. V. 291. P. 132735.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132735>
3. *Cao L., Li Y., Zheng Z.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 5. P. 1112.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422050193>
4. *Zhurenok A.V., Larina T.V., Markovskaya D.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 157.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.004>
5. *Nemiwal M., Zhang T.C., Kumar D.* // Sci. Total Environ. 2021. V. 767. P. 144896.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144896>
6. *Sohail M., Anwar U., Taha T.A. et al.* // Arab. J. Chem. 2022. V. 15. № 9. P. 104070.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104070>
7. *Mohamed N.A., Safaei J., Ismail A.F. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 489. P. 92.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.312>
8. *Zhao X., Liu Q., Li X. et al.* // Chin. Chem. Lett. 2023. V. 34. № 11. P. 108306.
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2023.108306>
9. *Dolai S., Bhunia S.K., Kluson P. et al.* // Chem-CatChem. 2022. V. 14. № 4. P. E202101299.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202101299>
10. *Zhurenok A.V., Vasilchenko D.B., Kozlova E.A.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 1. P. 346.
<https://doi.org/10.3390/ijms24010346>
11. *Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A. et al.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 445. P. 136721.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136721>
12. *Jun Y.-S., Lee E.Z., Wang X. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. № 29. P. 3661.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201203732>
13. *Niu H., Zhao W., Lv H. et al.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 411. P. 128400.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128400>
14. *Shalom M., Inal S., Fettkenhauer C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 19. P. 7118.
<https://doi.org/10.1021/ja402521s>
15. *Vu N.-N., Nguyen C.-C., Kaliaguine S. et al.* // ChemSusChem. 2019. V. 12. № 1. P. 291.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201802394>
16. *Lisichkin G.V., Olenin A.Yu.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 5. P. 870.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221050182>
17. *Zuo B., Li W., Wu X. et al.* // Chem. Asian J. 2020. V. 15. № 8. P. 1248.
<https://doi.org/10.1002/asia.202000045>
18. *Vashurin A.S., Boborov A.V., Botnar A.A. et al.* // ChemChemTech. 2023. V. 66. № 7. P. 76.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236607.6840j>
19. *Goncharenko A.A., Tarasyuk I.A., Marfin Y.S. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. № 17. P. 3802.
<https://doi.org/10.3390/molecules25173802>
20. *Lin B., Xue C., Yan X. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 357. P. 346.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.041>
21. *Sun S., Li C., Sun Z. et al.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 416. P. 129107.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129107>
22. *Peng L., Li Z., Zheng R. et al.* // J. Mater. Res. 2019. V. 34. № 10. P. 1785.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2019.113>
23. *Wang W., Fang J., Chen H.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 819. P. 153064.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153064>
24. *Wang X., Wang S., Hu W. et al.* // Mater. Lett. 2014. V. 115. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.016>
25. *Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F.* // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 104. № 1. P. 95.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90187-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90187-1)
26. *Stöber W., Fink A., Bohn E.* // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. № 1. P. 62.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)
27. *Appaturi J.N., Jothi Ramalingam R., Al-Lohedan H.A.* // J. Porous Mater. 2018. V. 25. № 2. P. 629.
<https://doi.org/10.1007/s10934-017-0481-3>
28. *Adam F., Hello K.M., Osman H.* // Appl. Catal., A. 2010. V. 382. № 1. P. 115.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.040>
29. *Rahman I.A., Vejayakumaran P., Sipaut C.S. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 114. № 1. P. 328.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.068>
30. *Szekeres M., Tóth J., Dékány I.* // Langmuir. 2002. V. 18. № 7. P. 2678.
<https://doi.org/10.1021/la011370j>
31. *Xu J., Li K., Deng H. et al.* // Fibers Polym. 2019. V. 20. № 1. P. 120.
<https://doi.org/10.1007/s12221-019-8284-6>
32. *Sangeetha V., Kanagathara N., Sumathi R. et al.* // J. Mater. 2013. V. 2013. P. E262094.
<https://doi.org/10.1155/2013/262094>
33. *He L., Liu Y., Lin M. et al.* // Sens. & Instrumen. Food Qual. 2008. V. 2. № 1. P. 66.
<https://doi.org/10.1007/s11694-008-9038-0>

**PREPARATION OF NEW HYBRID MATERIALS
SiO₂@MELAMINE-CYANURATE AS PRECURSORS OF GRAPHITE-LIKE
CARBON NITRIDE**

**M. D. Lebedev^{a, *}, A. A. Goncharenko^a,
I. A. Skvortsov^{a, **}, M. S. Kuzmikov^{a, b}, A. S. Vashurin^a**

^a*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

^b*Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia*

**e-mail: MaximLebedev37@gmail.com*

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

This work describes the use of silica particles obtained by sol-gel method as a template for deposition of supramolecular complexes of melamine cyanurate. To obtain SiO₂@melamine-cyanurate (SiO₂@MCA) material, the method of covalent modification of silica surface by melamine molecules (SiO₂-mel) was applied and the method of its further functionalization by hydrogen-bonded organic framework of melamine-cyanurate (HOF, MCA) was proposed. One of the promising directions of using SiO₂@melamine-cyanurate is obtaining SiO₂@g-C₃N₄ material on its basis. Control of the amount of applied melamine-cyanurate allows to potentially obtain g-C₃N₄ layers of different thicknesses on the silica surface.

Keywords: silica, nanoparticles, triazines

УДК 546.655.3+546.655.4+577.114

IN SITU СИНТЕЗ КОМПОЗИТА НАНО-CeO₂ И ХИТОЗАНА

© 2024 г. Л. А. Земскова^{а, *}, В. Е. Силантьев^{а, b, **}, Д. Х. Шлык^а

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

^бДальневосточный федеральный университет, Школа медицины и наук о жизни,
пос. Аякс, 10, корп. М, Владивосток, 690022 Россия

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

**e-mail: vladimir.silantiev@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 05.02.2024 г.

Принята к публикации 07.02.2024 г.

Методом соосаждения получены наноразмерные частицы оксида церия (CeO₂) с использованием хитозана в качестве темплата, нитрата церия(III) и сульфата церия(IV) в качестве исходных материалов и водного раствора аммиака в качестве осаждающего агента. Методом РФА установлено, что в реакционных системах образуется церианит с гранецентрированной кубической фазой. Размер областей когерентного рассеяния составляет ~3 нм и менее. Данные ИК-Фурье-спектроскопии свидетельствуют о взаимодействии молекул полимера с неорганическим компонентом. Сдвиг полос поглощения, относящихся к связям N–H для композитов с Ce(III) и Ce(IV), относительно хитозана указывает на взаимодействие аминогрупп с частицами CeO₂, встроенными в полимер. Использование хитозана в качестве матрицы для синтеза наночастиц CeO₂ показало, что такой подход является более экономичным и простым к изготовлению наноматериалов различного назначения.

Ключевые слова: диоксид церия, полисахариды, нанокompозиты

DOI: 10.31857/S0044457X24040045, **EDN:** ZYVUEE

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид церия(CeO₂) и материалы на его основе находят широкое применение в качестве ионных проводников, катализаторов и носителей для их получения, защитных антикоррозионных покрытий металлов и сплавов, полирующих смесей и абразивов, антиотражающих покрытий солнечных батарей, солнцезащитных косметических препаратов, электрохромных устройств, сенсоров и биосенсоров. В ряде работ отмечается возможность использования CeO₂ в биомедицинском приложении [1–4].

Широкий спектр традиционных и перспективных областей применения диоксида церия связан со свойствами этого вещества: стабильностью соединений в двух степенях окисления (Ce³⁺ и Ce⁴⁺), легкостью редокс-перехода Ce³⁺/Ce⁴⁺, выраженным влиянием размерного фактора на кислородную нестехиометрию CeO_{2-x} и значение параметра элементарной ячейки, который может возрастать при уменьшении размера частиц [1, 2, 5].

Кристаллические наночастицы церия могут быть синтезированы различными методами:

сонохимическим, термическим разложением, гидротермальными способами, соосаждением, пиролизом с распылением пламени, в результате горения, сольвотермическим окислением [1, 2, 5]. Предпринимается немало усилий для того, чтобы установить влияние условий получения (состава прекурсоров и осадителей (NaOH, водный аммиак, гидролизующиеся агенты), на размер получаемых частиц диоксида церия и их микроморфологию. Дополнительными факторами, влияющими на микроморфологию, являются концентрации реагентов, при уменьшении которых формируются более крупные частицы [2, с. 60]. Обеспечение равномерности нагрева и продолжительность синтеза оцениваются как эффективные способы дополнительного контроля морфологии порошков CeO_{2-x} [1, раздел IV, с. 937].

Наиболее эффективными методами синтеза нанопорошков и наночастиц с однородным распределением частиц по размерам являются методы синтеза с использованием темплатирующего действия поверхностно-активных веществ (ПАВ) или специальных стабилизирующих реагентов [1]. Основными недостатками таких методик являются чрезвычайно

узкая область составов структурообразования и, как следствие, низкая воспроизводимость синтеза, несовершенство в ряде случаев пространственной организации мезофаз [6]. Кроме того, введение ПАВ в качестве темплатов усложняет производство порошков, потребляет больше энергии и экологически небезопасно. Поэтому поиск альтернативных методов, которые позволили бы получать наночастицы церия с помощью реагентов, относящихся к “зеленой химии”, простыми и недорогими способами, имеет важное значение.

В качестве примеров реализации такого подхода является использование полисахаридов целлюлозы [7, 8] и хитозана (ХТЗ) в качестве темплатов для получения наночастиц оксида церия [9, 10], ксантановой камеди как “зеленого” стабилизирующего агента [11]. Вместе с тем ХТЗ может быть использован не только для получения наночастиц диоксида церия. На его основе в составе с CeO_2 разрабатываются композиционные материалы различного назначения, в частности биомедицинского, а именно: для создания перевязочных антибактериальных средств в составе с альгинатом [12] и целлюлозой [13] или сред для выращивания клеток [13], в качестве материалов для регенерации различных костных и эпителиальных тканей [14, 15]. Гранулы гидрогеля ХТЗ в композите с оксидом церия могут рассматриваться как перспективные биосорбенты для очистки воды от бора [16], фосфатов [17], тяжелых металлов [18] и мышьяка [19].

Как правило, для синтеза наночастиц диоксида церия используют соли трехвалентного церия, поскольку соли Ce(IV) либо малорастворимы, либо склонны к гидролизу при низких значениях pH [1].

Целью настоящей работы было изучение возможности получения композиционных материалов на основе диоксида церия в присутствии ХТЗ из разных солей Ce(III) и Ce(IV) и сопоставление их характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение материалов осуществляли из водных растворов прекурсоров при внесении в растворы солей 1%-ного раствора ХТЗ в 0.1 н растворе HCl . Для $\text{Ce}_3\text{-Chit}$ к 70 мл 0.0203 М раствора $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а для $\text{Ce}_4\text{-Chit}$ к 50 мл 0.0285 М раствора $\text{Ce(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ добавляли по 10 мл раствора хитозана. Далее в раствор по каплям вносили концентрированный раствор аммиака, количество которого регулировали, чтобы

в гидролизующемся растворе его концентрация составляла не менее 8%. Осаждение осуществляли при температуре 50–55°C, осадки старили в течение суток на воздухе, затем фильтровали через разные ткани (углеродную и синтетическую) в качестве подложки. Сушили на воздухе, адгезии композитов к подложке нет. При высушивании осадки растрескиваются и осыпаются. Для получения композиционных материалов использовали высокомолекулярный хитозан в виде хлопьев производства ЗАО “Восток-Бор”, ТУ 9289-092-00472124-99, с молекулярной массой 400–600 кДа и степенью деацетилирования не менее 75%.

ИК-Фурье-исследования проводили на спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония) с приставкой для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения PIKE technologies MIRacle 10. Все спектры снимали в режиме поглощения с аподизацией по Хаппу–Гензелю в диапазоне 400–4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} .

Рентгенограммы РФА снимали на дифрактометре Stoe Stadi P в области углов 2θ от 10° до 80° с шагом 0.024° (Ni-фильтр). Идентификация фаз выполнена с использованием банка данных PDF-2.

Размер частиц рассчитывали по формуле Дебая–Шеррера:

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

где k – константа Дебая–Шеррера (0.9 для CuK_α -излучения) λ – длина волны рентгеновского излучения (0.15405 нм для CuK_α -излучения), β – радиан уширения линии, полученный из полной ширины при половинном максимуме, а θ – угол Брэгга.

Морфологию образцов характеризовали с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией (FE SEM) Sigma 300VP (Carl Zeiss, Германия). Небольшие кусочки высушенных образцов помещали на медные объективные столики, покрытые электропроводящей лентой. Верхние части образцов срезали. Свежеподготовленные поверхности покрывали слоем хрома нанометровой толщины. Наблюдения проводили при ускоряющем напряжении 10 кВ в вакууме 10^{-5} Торр. Энергодисперсионный анализ (ЭДС) проводили на электронном сканирующем микроскопе EVO (Carl Zeiss, Германия), оснащенный детектором ЭДС (Oxford Instruments, Англия). Полученные результаты описывали с помощью программного обеспечения AZtec.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При формировании композиционных материалов путем осаждения раствором аммиака из растворов прекурсоров Ce(III) и Ce(IV) в присутствии ХТЗ протекает несколько параллельных реакций: образование гидроксидов церия, депротонирование аминогрупп полимера, сшивка ионами церия цепей полимера за счет комплексообразования с amino- и гидроксогруппами [20]. Кроме того, не исключено образование в реакционной системе в щелочной среде гидрокарбоната церия [21].

Возможность получения композиционных материалов обусловлена способностью гидроксидов церия осаждаться при различных значениях pH: Ce(OH)₄ при pH 1.2, Ce(OH)₃ при pH 7.4 [22]. Существенная разница pH осаждения церия в разных степенях окисления обуславливает различия в образовании гибридных материалов. Действительно, добавление кислого раствора ХТЗ к раствору соли Ce(SO₄)₂ · 4H₂O приводит

к немедленному гидролизу соли и выпадению осадка, который незначительно пептизируется при последующем добавлении аммиака, а затем переформируется в композит Ce_4_Chit, тогда как композит Ce_3_Chit осаждается только при добавлении раствора аммиака к смеси растворов соли Ce(NO₃)₃ · 6H₂O и ХТЗ. Следует отметить, что значение pH осаждения Ce(OH)₄ не является таким однозначным. Авторы работы [23] отмечали, что существуют разногласия по поводу pH осаждения гидроксида Ce(IV) и при выделении церия из концентрата редкоземельных металлов методом растворения–осаждения, и осаждали гидроксид Ce(IV) при pH 6–6.5.

Свойства ХТЗ в растворах зависят от молекулярной массы, степени деацетилирования, pH и ионной силы. Поскольку значение pK_a аминогрупп хитозана находится в диапазоне от 6.3 до 6.7 [24], то в результате уменьшения заряда с возрастанием pH растворенный ХТЗ флокулирует с образованием осадка при pH ~ 6 [25]. Таким

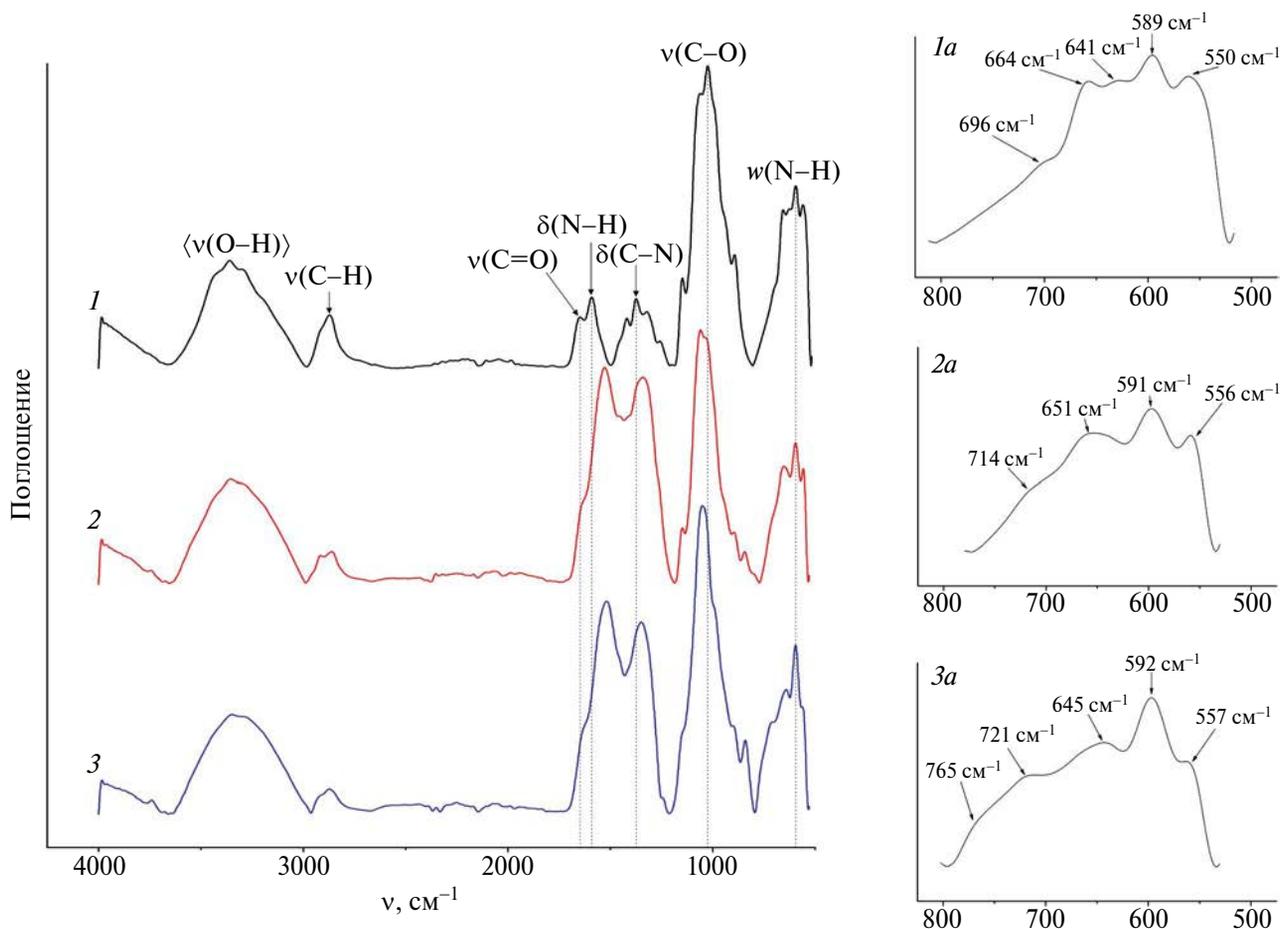


Рис. 1. ИК-Фурье-спектры поглощения в широком диапазоне и в области 500–800 см⁻¹: ХТЗ (1, 1a), композитов Ce_3_Chit (2, 2a) и Ce_4_Chit (3, 3a).

Таблица 1. Отнесение полос колебаний в ИК-спектрах характеристических групп ХТЗ и композитов церия, см⁻¹

Отнесение	ХТЗ	Ce_3_Chit	Ce_4_Chit
Веерные колебания (N–H) и (O–H) (симметричные и асимметричные $\delta(\text{Ce–O})$)	550 (пл.)	556 (пл.)	557 (пл.)
	589 (с.)	591 (с.)	592 (с.)
	641 (пл.)	651	645 (пл.)
	696	714 (пл.)	721 (пл.)
$\delta(\text{C–H})$ внеплоскостных колебаний глюкозаминов	899 (пл.)	897 (пл.) 841 (пл.)	897 838 (пл.)
$\nu(\text{C–O})$ асимметрическое, растяжение в кольце	1025 (о.с.)	1027 (о.с.)	(перекрывается полосой при 1059 см ⁻¹)
$\nu(\text{C–O–C})$ экзоскелета в его пиранозной структуре	1068 (пл.)	1066 (о.с.)	1059 (о.с.)
$\nu(\text{C–O–C})$ гликозидной связи	1150	1154	1151
$\delta(\text{O–H})$	1251 (пл.)	1270 (пл.)	–
$\delta(\text{C–N})$	1322	1342 (о.с.)	1350 (о.с.)
	1379		
$\delta(\text{C–H})$	1422 (пл.)	1421 (пл.)	1430 (пл.)
$\delta(\text{N–H})$	1591	1534 (о.с.)	1520 (о.с.)
$\nu(\text{C=O})$	1653 (пл.)	1645 (пл.)	1635 (пл.)
$\nu(\text{C–H})$ в CH ₂ и CH ₃	2874	2874	2874
		2926 (пл.)	2929 (пл.)
$\nu(\text{N–H})$	3292	3239	–
$\nu(\text{O–H})$	3361 (ш.)	3348 (ш.)	3385 (ш.)
	3436		

образом, соосаждение гидроксида Ce(III) происходит практически одновременно с осаждением ХТЗ, что должно способствовать более однородному распределению частиц гидроксида церия в полимерной матрице.

ИК-Фурье-спектры немодифицированного ХТЗ и гибридных материалов Ce_3_Chit и Ce_4_Chit, наполненных частицами оксида церия, приведены

на рис. 1. Отнесение характеристических полос поглощения (табл. 1) выполнено в соответствии с данными работ [26, 27, 28].

Основные полосы поглощения в спектре ХТЗ (кривая 1) находятся при 3361, 1591 и 1068 см⁻¹ и обусловлены колебаниями $\nu(\text{O–H})$, $\delta(\text{N–H})$ и $\nu(\text{C–O–C})$ соответственно (табл. 1). Наличие полосы $\nu(\text{C=O})$ при 1653 см⁻¹ указывает

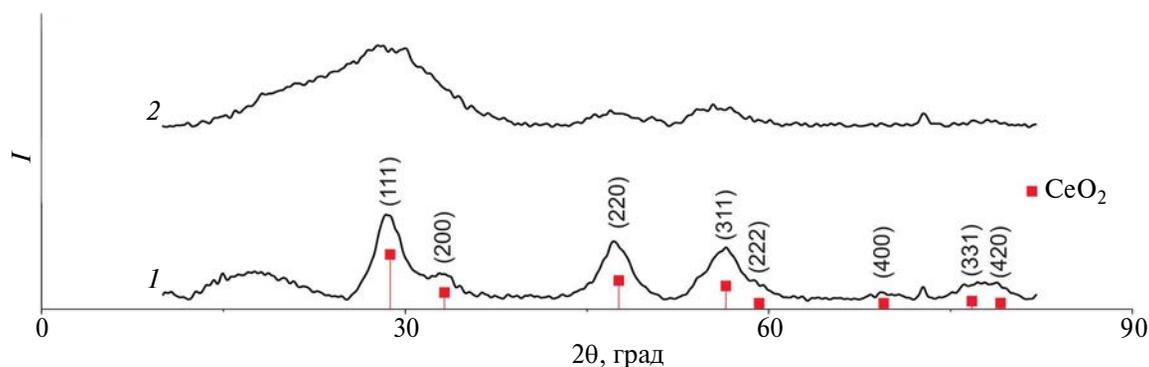
**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов гибридных материалов Ce_3_Chit (1), Ce_4_Chit (2).

Таблица 2. Размеры кристаллитов для образца Ce_3_Chit, рассчитанные на основании данных РФА

Ce_3_Chit					
Угол 2 θ , град	28.39	33.09	47.39	56.12	77.60
Размер кристаллитов, нм	2.83	3.11	2.97	2.62	3.20
Ce_4_Chit					
Угол 2 θ , град	29.06	–	48.8	55.26	78.1
Размер кристаллитов, нм	0.74	–	1.87	1.47	1.63

на присутствие в составе макромолекул ХТЗ ацетилованных моносахаридных остатков. Колебания $\nu(\text{C}-\text{N})$ проявляются при 1379 см^{-1} , $\delta(\text{C}-\text{H})$ – плечо при 1422 см^{-1} , $\delta(\text{O}-\text{H})$ – при 1251 см^{-1} . В работе [27] отмечается, что пик при 1322 см^{-1} также может относиться к колебаниям $\nu(\text{C}-\text{N})$. Колебания $(\text{C}-\text{O})$, $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ экзоскелета в его пиранозной структуре и колебания $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ β -1,4-гликозидных связей находятся при 1025 , 1068 и 1150 см^{-1} соответственно. Полосы $(\text{C}-\text{H})$ проявляются при $\sim 900 \text{ см}^{-1}$. Группа пиков средней интенсивности в области $500-800 \text{ см}^{-1}$ включает веерные колебания $(\text{N}-\text{H})$ и $(\text{O}-\text{H})$.

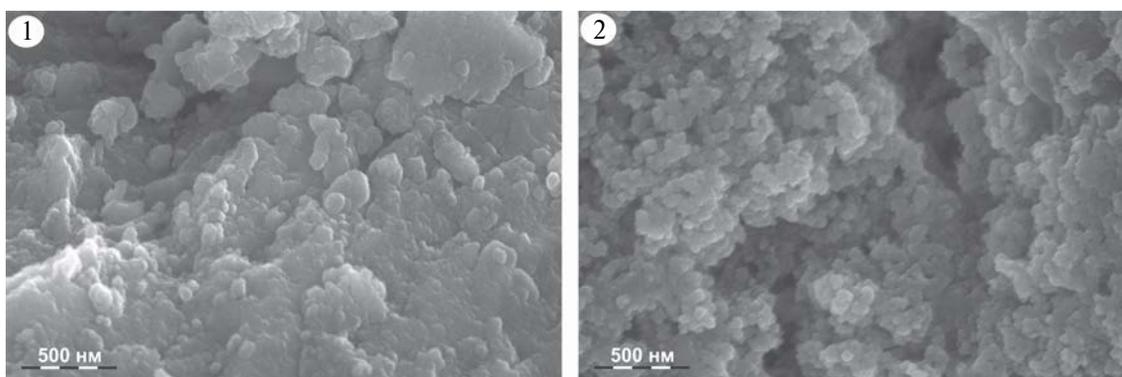
Основные полосы колебаний полисахарида сохраняют свое положение в спектрах композитов. Заметные расхождения наблюдаются в области колебаний связи $\delta(\text{C}-\text{N})$. В спектрах композитов Ce(III) полоса колебаний смещается в низкочастотную область до 1342 см^{-1} , а в спектрах Ce(IV) – до 1350 см^{-1} по сравнению с исходным положением в спектре полисахарида (1379 см^{-1}). Стоит отметить один фактор, свидетельствующий о взаимодействии протонированных аминогрупп ХТЗ и оксида церия. Наблюдается сильное смещение

полосы $\delta(\text{N}-\text{H})$ в низкочастотную область, что указывает на переход аминогруппы NH_2 в заряженное состояние $-\text{NH}_3^+$ [29].

Максимум пика в области $500-800 \text{ см}^{-1}$ практически не изменяет своего положения (591 см^{-1} для Ce(III) и 592 см^{-1} для Ce(IV)). При этом наблюдается уширение как указанной области, так и полосы с максимумом при $\sim 590 \text{ см}^{-1}$ для композита Ce_4_Chit (плечо при 765 см^{-1}). Данная область колебаний характерна для валентных колебаний связи $(\text{Ce}-\text{O})$. Отмеченные изменения указывают на образование комплекса церия с ХТЗ или присутствие разных атомов Ce в полученных материалах [16, 28]. Изменение положения полосы $\delta(\text{N}-\text{H})$ также указывает на образование связей церия с аминогруппами ХТЗ.

По данным РФА (рис. 2), осаждение и старение осадков гидроксидов церия в присутствии ХТЗ приводит к образованию из солей сульфата Ce(IV) и нитрата Ce(III) в выбранных условиях однофазного диоксида церия (церинит, PDF № 34-394) в составе композитов с ХТЗ.

Анализ рентгенограмм позволяет заключить, что дифракционные максимумы сильно уширены,

**Рис. 3.** СЭМ-изображения композитов Ce_3_Chit (а) и Ce_4_Chit (б).

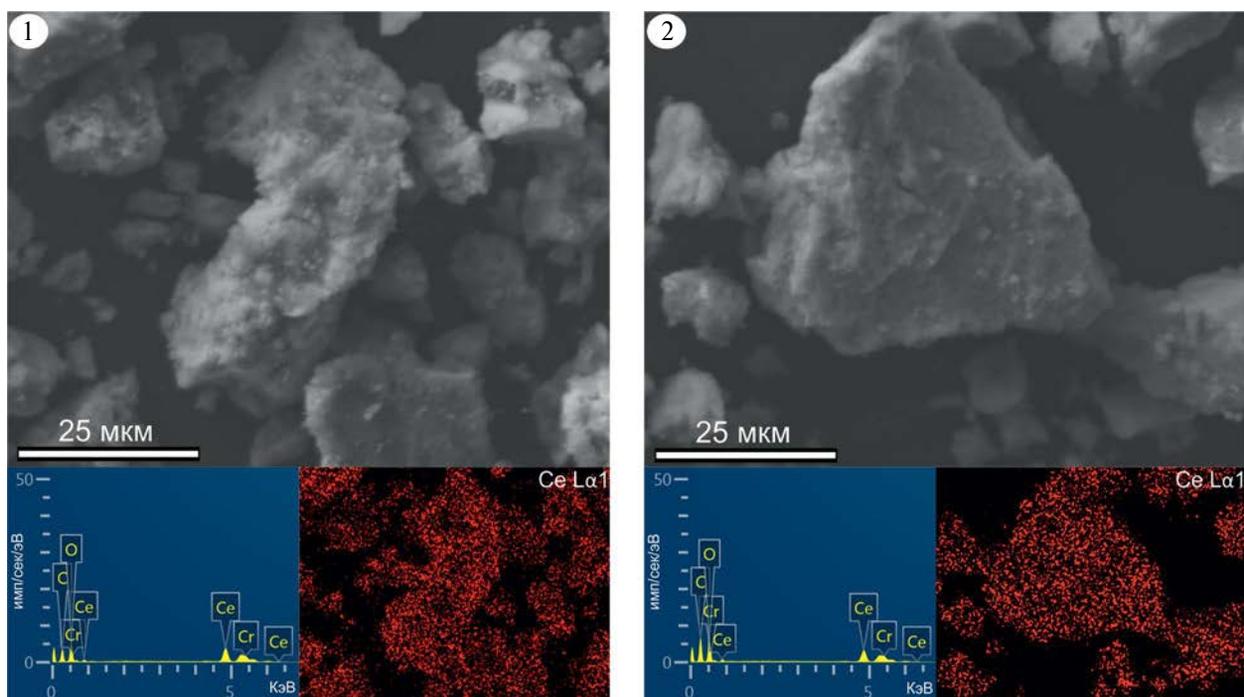


Рис. 4. Результаты ЭДС-анализа композитов Ce_3_Chit (а) Ce_4_Chit (б).

что, вероятно, связано с малым размером формирующихся частиц CeO_2 . Размеры областей когерентного рассеяния, рассчитанные на основании данных РФА, приведены в табл. 2 и составляют ~ 3 нм в композите Ce_3_Chit.

Судя по данным РФА, в композиционном материале Ce_4_Chit также образуется CeO_2 в более мелкодисперсном состоянии. Образование одинаковых продуктов из разных солей церия связано с легкостью перехода Ce(III) в Ce(IV). Образование CeO_2 в составе композита Ce_3_Chit объясняется его трансформацией из гидроксида $\text{Ce}(\text{OH})_3$, образующейся в процессе взаимодействия соли с гидроксидом аммония или кислородсодержащей соли (в нашем случае нитрата) при нагревании на воздухе в условиях синтеза $50\text{--}55^\circ\text{C}$ [30].

Морфология и структура исследуемых композитов при разном увеличении представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Анализ СЭМ-изображений показывает, что полученные материалы состоят из агрегатов сферических структур с размером отдельных частиц ~ 50 нм с довольно развитой пористостью.

СЭМ-изображение с ЭДС-анализом и карта распределения церия приведены на рис. 4. Данные указывают на достаточно однородное распределение церия по поверхности композитов Ce_3_Chit и Ce_4_Chit.

На основании результатов РФА и ИК-Фурье-спектроскопии, а также данных литературных источников [16, 17, 26, 31], в которых предложены варианты взаимодействия ионов церия и оксида CeO_2 с хитозаном, можно предположить последовательное превращение комплексов церия с хитозаном в наночастицы кристаллического CeO_2 , встроенного в структуру полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе предложен новый метод синтеза композиционных материалов состава оксид церия/ХТЗ. Из исходных солей церия с разной валентностью образуется диоксид церия (церианит). Различия в ИК-спектрах полученных композитов Ce_3_Chit и Ce_4_Chit в области валентных колебаний связей N–H-аминогрупп и $\delta(\text{C}-\text{N})$, возможно, связаны с различием в комплексобразовании церия в разных степенях окисления с биополимером.

БЛАГОДАРНОСТЬ

СЭМ-исследования проводили при поддержке Дальневосточного центра электронной микроскопии, расположенного в Национальном научном центре морской биологии имени А.В. Жирмунского ДВО РАН (Владивосток, Россия).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Института химии ДВО РАН по теме 0205-20230002.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.К., Шербаков А.Б., Усатенко А.В. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 924.
2. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53. № 2. С. 56.
3. Кузнецова С.А., Халипова О.С., Козик В.В. Пленки на основе диоксида церия: получение, свойства, применение. Томск: Издательский дом Томского гос. ун-та, 2016. 200 с.
4. Shcherbakov A.B., Reukov V.V., Yakimansky A.V. et al. // Polymers. 2021. V. 13. № 6. P. 924. <https://doi.org/10.3390/polym13060924>
5. Иванов В.К., Козик В.В., Шапорев А.С. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. С. 249.
6. Лысенко Н.Д., Швец А.В., Ильин В.Г. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2008. Т. 44. № 3. С. 186.
7. Melnikova N., Malygina D., Korokin V. et al. // Molecules. 2023. V. 28. P. 2604. <https://doi.org/10.3390/molecules28062604>
8. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 867. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602231>
9. Sifontes A.B., Gonzalez G., Ochoa J.L. et al. // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. P. 1794. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.049>
10. Sifontes A.B., Rosales M., Méndez F.J. et al. // J. Nanomater. 2013. V. 2013. P. 265797. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/265797>
11. Rahdar A., Aliahmad M., Hajinezhad M.R. et al. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1173. P. 166. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.06.092>
12. Kaygusuz H., Torlak E., Akın-Evingür G. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 105. P. 1161. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.144>
13. Petrova V.A., Gofman I.V., Dubashynskaya N.V. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 5415. <https://doi.org/10.3390/ijms24065415>
14. Petrova V.A., Dubashynskaya N.V., Gofman I.V. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2023. V. 229. P. 329. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.305>
15. Bhushan S., Singh S., Maiti T.K. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2023. V. 236. P. 123813. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123813>
16. Kluczka J., Dudek G., Kazek-Kęsik A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. P. 1567. <https://doi.org/10.3390/ijms20071567>
17. Wujcicki Ł., Mańdok T., Budzińska-Lipka W. et al. // Sci. Rep. 2023. V. 13. № 1. P. 13049. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-40064-1>
18. Farokhi M., Parvareh A., Moraveji M.K. // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2018. V. 25. № 27. P. 27059. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2594-x>
19. Zhang L., Zhu T., Liu X. et al. // J. Hazard. Mater. 2016. V. 308. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.015>
20. Pourjavadi A., Mahdavinia G.R., Zohuriaan-Mehr M.J. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. P. 2048. <https://doi.org/10.1002/app.11820>
21. Wang S., Gu F., Li C. et al. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 307. P. 386. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.06.025>
22. Шахно И.В., Шевицова З.Н., Федоров П.И. и др. Химия и технология редких и рассеянных элементов. М.: Высшая школа, 1976. Ч. II. 360 с.
23. Петухов О.Ф., Рузиев Б.Т., Курбанов М.А. и др. // Горный вестник Узбекистана. 2021. № 3 (86). С. 49. <https://doi.org/10.54073/GV.2021.2.86.013>
24. Shukla S.K., Mishra A.K., Arotiba O.A. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2013. V. 59. P. 46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.04.043>
25. Zhitomirsky I. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 8186. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0994-7>
26. Хитин и хитозан: природа, получение и применение. Материалы проекта CYNED IV.14 Хитин и хитозан из отходов переработки ракообразных / Под ред. М.Sc Ana Pastor de Abram. М.: Российское хитиновое общество, 2010. 292 с.
27. Братская С.Ю., Пестов А.В. Хелатирующие производные хитозана. Владивосток: Дальнаука, 2016. 232 с.
28. Tsurkan M.V., Voronkina A., Khrunyk Y. et al. // Carbohydr. Polym. 2021. V. 252. P. 117204. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117204>
29. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts // George Socrates. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2001. 368 p.
30. Комтон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия / Пер. с англ. М.: Мир, 1969. Ч. 3. 224 с.
31. Мочалова А.Е., Смирнова Л.А. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2018. Т. 60. № 2. С. 89. <https://doi.org/10.7868/S2308113918020018>

**IN SITU SYNTHESIS OF NANO-CeO₂
AND CHITOSAN COMPOSITE****L. A. Zemskova^{a, *}, V. E. Silant'ev^{a, b, **}, D. Kh. Shlyk^a**^a*Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, 690022 Russia*^b*Far Eastern Federal University, School of Medicine and Life Sciences,
Vladivostok, 690022 Russia***e-mail: zemskova@ich.dvo.ru****e-mail: vladimir.silantyev@gmail.com*

Nanosized cerium oxide (CeO₂) particles were prepared by co-precipitation method using chitosan as a template, cerium (III) nitrate and cerium (IV) sulfate as starting materials and aqueous ammonia solution as a precipitating agent. XRD data indicate that cerianite with face-centered cubic phase is formed in the reaction systems. The size of the coherent scattering regions is about 3 nm or less. FTIR spectroscopy data indicate the interaction of polymer molecules with the inorganic component. The shift of absorption bands related to N-H bonds for composites with Ce(III) and Ce(IV) compared to chitosan indicates the interaction of amino groups with CeO₂ particles. The application of chitosan as a matrix for the synthesis of CeO₂ nanoparticles showed that this approach is more economical and easier to produce nanomaterials for various applications.

Keywords: cerium dioxide, polysaccharides, nanocomposites

УДК 544.478.02+546.96

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Ru-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ГЛЮКОЗЫ НА МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННОМ УГЛЕРОДЕ

© 2024 г. Ю. Н. Зайцева^{а, *}, А. О. Еремина^а, В. В. Сычев^{а, б},
В. А. Голубков^а, С. А. Новикова^а, О. П. Таран^{а, б}, С. Д. Кирик^{а, б}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КИЦ СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

^бСибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: j-n-zaitseva@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.11.2023 г.

После доработки 30.01.2024 г.

Принята к публикации 31.01.2024 г.

Разработаны катализаторы гидрирования на основе функционализированного углеродного материала СМК-3 (Carbon Mesostructured by KAIST) и наночастиц рутения. В качестве темплата для синтеза углеродной реплики использован мезоструктурированный силикат SBA-15 с укрупненными каналами внутри стенок. Изучено влияние функционализации углеродного материала путем окисления влажным воздухом, а также сульфирования на морфологию, физико-химические свойства и активность катализатора. Исследованы дисперсность, локализация, электронное состояние нанесенного рутения в зависимости от метода функционализации носителя. Сохранение исходной структуры носителя после осаждения Ru подтверждено комплексом физико-химических методов. Частицы металла распределены по поверхности носителя без агломерации с размерами, соответствующими мезоструктуре, что обеспечивает высокую доступность активных центров. Катализаторы испытаны в процессе гидрирования глюкозы до сорбита. Морфология пор и сохранение первичной структуры углеродных носителей играют важную роль в каталитической активности частиц Ru.

Ключевые слова: SBA-15, мезоструктурированный мезопористый углерод, СМК-3, Ru-катализаторы гидрирования, гетерогенный катализ

DOI: 10.31857/S0044457X24040059, **EDN:** ZYPZOR

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется процессам “зеленой” химии, которые направлены на сокращение потребления ископаемых ресурсов (угля, нефти, природного газа), а также на снижение углеродного следа [1–3]. В качестве альтернативного углерод-нейтрального источника сырья и энергии рассматривают лигноцеллюлозную биомассу, которая представлена не только произрастающими растениями, но и, что более важно, отходами деревообработки и сельского хозяйства [4]. Среди востребованных продуктов глубокой переработки можно выделить сахарный спирт – сорбит, который широко используется в производстве продуктов питания, средств личной гигиены и медикаментов. В промышленности сорбит получают гидрированием глюкозы в присутствии катализаторов на основе платиновых металлов или никеля Ренея [5]. В процессах переработки

лигноцеллюлозной биомассы и ее компонентов, осуществляемых в водных и водно-спиртовых средах, катализаторы на основе рутения проявляют более высокую активность, чем в случае платины и палладия [6–8]. В качестве носителей активных каталитических центров перспективно применение углеродных материалов из-за их высокой гидротермальной и химической стабильности. Однако, как было показано в работах [9–11], катализаторы на микропористых носителях имеют недостаточную активность, так как в жидкофазном процессе микропоры препятствуют транспорту субстрата к каталитически активным центрам. Подходящим носителем для процессов в водных и водно-спиртовых средах может рассматриваться мезоструктурированный углеродный материал СМК-3 (Carbon Mesostructured by KAIST) [12].

В литературе описаны различные методы синтеза мезопористых углеродных материалов,

в которых используются различные шаблоны для синтеза, а также модификации поверхности этих материалов [13, 14]. На поверхности углеродных материалов могут быть созданы функциональные группы различной природы, позволяющие варьировать и настраивать химические свойства носителя и, следовательно, катализатора [15]. Предварительная обработка носителя соляной, серной и фосфорной кислотами или гидроксидами лития, натрия, калия, кальция позволила увеличить каталитическую активность рутениевых катализаторов на носителе СМК-3 в реакции разложения аммиака, однако значительно снизила удельную поверхность (в 1.5–3 раза) и объем пор (в 2–3 раза) [16]. Следовательно, функционализация поверхности носителя является важным приемом для настройки каталитической активности катализатора. Для углеродных носителей применяются следующие методы функционализации: кислотная обработка [17] и окисление влажным воздухом [18]. Последний метод имеет ряд преимуществ для промышленного применения: отсутствие высоких давлений, максимально доступные и экологичные реактивы (вода и воздух).

В основном исследования [19–21] посвящены изучению влияния удельной поверхности, размера пор и химического состава поверхности мезопористых носителей на активность и стабильность катализаторов, однако исследования, прослеживающие зависимость каталитической активности от структурных характеристик носителя, носят индивидуальный характер и недостаточно освещены в литературе.

В настоящем исследовании синтезирован катализатор гидрирования глюкозы путем нанесения рутения на мезопористый углеродный носитель СМК-3. Целью работы являлось изучение влияния структурных особенностей мезопористого углеродного носителя СМК-3, полученного в процессе модифицированного темплатного синтеза, на каталитическую активность Ru в реакции гидрирования глюкозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реактивов использовали Pluronic P123 (C_2H_4O)₂₀(C_3H_6O)₇₀(C_2H_4O)₂₀ ($M \sim 5860$, >98%, Sigma Aldrich); TEOS – $Si(C_2H_5O)_4$ (х. ч.); HCl (х. ч.); NH_4F (ч. д. а.); сахарозу (х. ч.); H_2SO_4 (х. ч.); NaOH (х. ч.), $Ru(NO)(NO_3)_3$ (Alfa Aesar).

Синтез носителей и катализаторов. Получение SBA-15 осуществляли модифицированным синтезом

на основе классической методики [22] с учетом данной работы [23]. В расчете на 1 г SBA-15: 4 г Pluronic P123 растворяли в 150 г раствора 1.6 М соляной кислоты при интенсивном перемешивании на водяной бане до прозрачного раствора. Далее смесь термостатировали при температуре 40°C в течение 3 ч, затем вводили 8 г TEOS. Смесь оставляли при интенсивном перемешивании и температуре 40°C на 24 ч (стадия первичного осаждения). За 5 мин до окончания стадии первичного осаждения добавляли фторид аммония в виде сухой соли в количестве $F : Si$ (моль) = 0.1 [23]. Гидротермальную обработку (ГТО) проводили при 80°C в течение 24 ч. По окончании ГТО материал отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный осадок сушили на воздухе в условиях, близких к нормальным, далее при 80°C в течение 12 ч. Структурирующий агент из материала удаляли прокаливанием на воздухе при 550°C (скорость подъема температуры 3 град/мин).

Синтез СМК-3. Углеродные носители получали по методике [24]. Для первой стадии пропитки готовили раствор, состоящий из 5 мл воды, 1.25 г сахарозы и 0.14 г серной кислоты в расчете на 1 г SBA-15. После этого материал сушили при 100°C в течение 6 ч. Далее проводили вторую стадию пропитки раствором, состоящим из 5 мл воды, 0.8 г сахарозы и 0.09 г серной кислоты. Материал повторно высушивали при 100°C в течение 6 ч. Затем температуру увеличивали до 160°C для карамелизации сахарозы и выдерживали образцы при этой температуре еще в течение 6 ч. Высокотемпературную карбонизацию образцов проводили в токе азота при 850–900°C (подъем температуры в течение 2.5 ч; выдержка 2.5 ч). Удаление силикатного темплата осуществляли в два этапа: 1) выдержка образцов в 1 М растворе NaOH при температуре 100°C в течение 16 ч; 2) выдержка в 0.1 М растворе NaOH при 80°C в течение 6 ч. После второго этапа растворения силикатной составляющей образцы извлекали из раствора, тщательно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили на воздухе при температуре 120°C.

Окисление носителя влажным воздухом при заданных температурах (400, 450, 500°C) проводили по процедуре, описанной в работе [25]. Один носитель был обработан раствором серной кислоты по процедуре, описанной в [18].

Нанесение рутения осуществляли методом пропитки по влагоемкости водным раствором $Ru(NO)(NO_3)_3$. Восстановление проводили в токе

H_2 (200 мл/мин) при 300°C (1 град/мин) в течение 2 ч, затем пассивировали 1%-ным O_2 в Ar [26]. Катализаторы были обозначены xRu /носитель, где x – содержание Ru, мас. %. Содержание Ru варьировали от 0.5 до 2 мас. %.

Исследование носителей и катализаторов. Удельную поверхность образцов и распределение пор по размерам измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2420 (Micromeritics). Регистрацию рентгеновских дифрактограмм проводили на автоматическом порошковом дифрактометре X'Pert PRO (PANalytical) в CuK_α -излучении в геометрии Брегга–Брентано в диапазоне углов 2θ 0.2°–5°. Просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения выполняли с помощью микроскопа JEM 2200 FS (JEOL, Япония). Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ, разрешение по точкам – 0.1 нм. Регистрацию фотоэлектронных спектров осуществляли на фотоэлектронном спектрометре SPECS Surface Nano Analysis GmbH с полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 и FOCUS-500 X-ray монохроматором (AlK_α -излучение, $h_\nu = 1486.74$ эВ, 200 Вт).

Каталитические испытания. Каталитическое гидрирование глюкозы проводили в автоклаве Autoclave Engineers (США) объемом 100 мл,

изготовленном из материала Хастеллой С276, при постоянном перемешивании (800 об/мин) механической мешалкой пропеллерного типа с магнитным приводом. Условия реакции: 170 мг катализатора, 408 мг глюкозы, 5.5 МПа H_2 , 33.5 мл H_2O , 60°C, 90 мин.

Количественный анализ глюкозы и сорбита выполняли на комплексе ВЭЖХ Agilent 1260 Infinity II. Колонка: Rezex HPLC RPM-Monosaccharide Pb^{2+} (8%) 300 × 7.8 мм, рефрактометрическое детектирование, элюент – деионизированная вода, 70°C, 0.6 мл/мин.

Использовали следующие формулы для расчетов конверсии, выхода ксилитола и селективности:

$$X(\text{конверсия}) = \left(1 - \frac{C_{\text{глюкоза}}}{C_0}\right) \times 100, \text{ мол. \%}, \quad (1)$$

$$Y(\text{выход сорбита}) = \frac{C_{\text{сорбит}}}{C_0} \times 100, \text{ мол. \%}, \quad (2)$$

$$S(\text{селективность}) = \frac{Y}{X} \times 100, \text{ \%}, \quad (3)$$

где C_0 – первоначальная концентрация глюкозы, ммоль/л, $C_{\text{глюкоза}}$ – концентрация глюкозы в момент

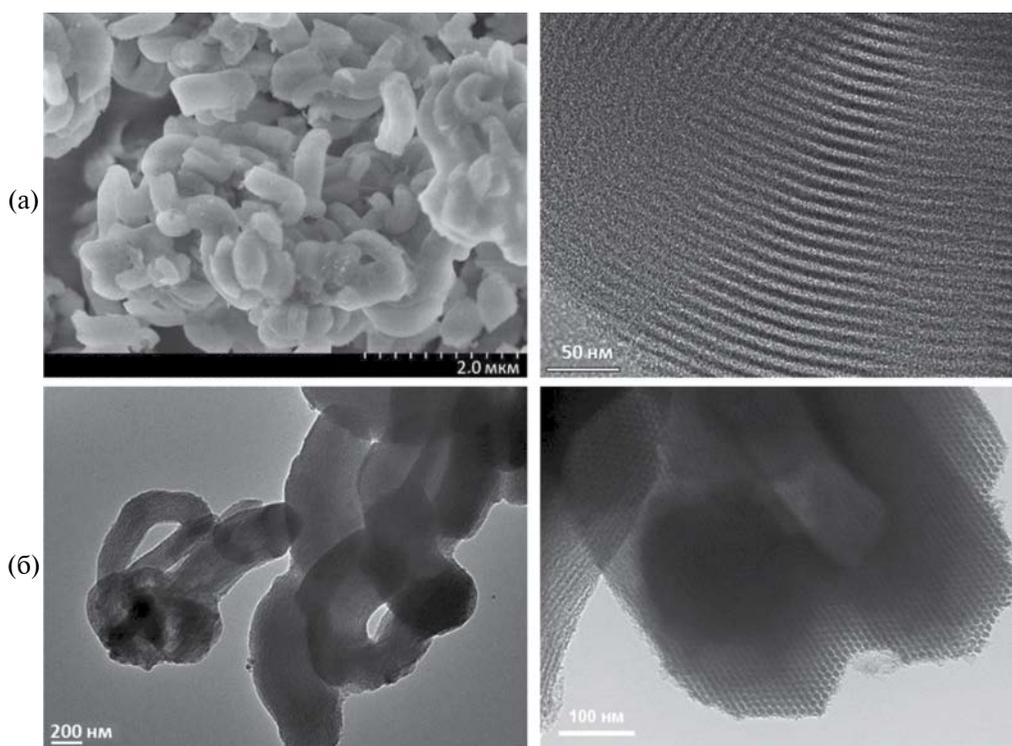


Рис. 1. СЭМ- и ПЭМ-изображения SBA-15 (а), ПЭМ-изображения CMK-3 (б).

времени, ммоль/л; $C_{\text{сорбит}}$ – концентрация сорбита в момент времени, ммоль/л.

Псевдоконстанты скорости гидрирования глюкозы были получены линеаризацией кинетических кривых расхода глюкозы за первые 60 мин реакции в координатах первого порядка (уравнение $\ln(C_0/C)$) и рассматривались как нормально распределенные случайные числа со средним значением, равным наклону регрессии, и со стандартным отклонением, равным доверительному интервалу наклона регрессии при уровне значимости 95%.

Качественный анализ проводили с использованием газового хроматографа Agilent 7890A с квадрупольным масс-детектором Agilent 7000A. Хроматографирование осуществляли на капиллярной колонке HP-5ms 30 м × 0.25 мм × 0.25 мм. Углеводы и полиолы, содержащиеся в реакционной смеси, предварительно подвергали дериватизации по методике [27]. В качестве силирующего реагента использовали смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде пиридина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурированная углеродная реплика CMK-3 была синтезирована на основе SBA-15, полученного с добавлением фторид-ионов в среду синтеза. Ионы фтора катализируют обратимую перестройку координационного окружения силикатных частиц из тетраэдрического в октаэдрическое и обратно. Это придает определенную эластичность внутренней поверхности силиката. Указанное явление способствует более равномерному формированию силикатного каркаса [23, 28].

Структура CMK-3 является обратной копией шаблона мезопористого кремнезема (рис. 1). Каналы внутри силикатной стенки SBA-15 обеспечивают образование перемычек между стержнями реплики, поддерживающих пространственную структуру и придающих жесткость углеродной реплике, что подтверждается данными РФА и ПЭМ (рис. 1, 2). Углерод CMK-3 имеет высокую удельную поверхность по БЭТ (~1300 м²/г), объем пор (SinglePoint) ~1.3 см³/г и диаметр пор ~4.5 нм (табл. 1).

На рентгенограмме SBA-15 отмечены основные пики (100), (110) и (200), характерные для гексагонально упорядоченной 2D-структуры (*P6mm*). На рентгенограмме углеродной реплики CMK-3 наблюдается только один основной пик, второй и третий пики неразличимы (рис. 2). В литературе встречаются примеры CMK-3 с дополнительными рефлексами [16, 29], но чаще дополнительные

Таблица 1. Текстульные и структурные характеристики материалов

Образец	Удельная площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	Удельный объем пор V_{SP} , см ³ /г	Диаметр пор D , нм	Параметр решетки $a_{\text{рфл}}$, нм
SBA-15	812	0.96	9.5	11.5
CMK-3	1382	1.30	4.5	8.0
CMK-3_400	1336	1.30	4.4	7.9
CMK-3_450	1338	1.35	4.4	7.8
CMK-3_500	1304	1.38	4.5	8.0
CMK-3_sulf	1272	0.98	3.1	7.7
2Ru/CMK-3	1307	1.24	4.5	8.0
2Ru/CMK-3_400	1237	1.03	4.4	8.0
2Ru/CMK-3_450	1293	1.07	4.4	7.8
2Ru/CMK-3_500	1365	1.28	4.5	7.8
2Ru/CMK-3_sulf	1167	0.87	2.8	7.5
0.5Ru/CMK-3	1272	1.28	4.4	8.1
1Ru/CMK-3	1229	1.30	4.4	8.1
3Ru/CMK-3	1182	1.18	4.4	8.2

рефлексы отсутствуют [30]. Поскольку отчетливо наблюдается только первый пик, определение параметра ячейки проводили по его положению в предположении гексагональной структуры материала, наличие которой показано на снимках ПЭМ (рис. 1б). Параметры элементарной ячейки для SBA-15 и CMK-3 составляют 11.5 и 8.0 нм соответственно, для SBA-15, синтезированного без добавления фторид-ионов, характерны меньшие значения параметра решетки (~10 нм) [22].

Образцы SBA-15 и CMK-3 характеризуются изотермами адсорбции IV типа с четко выраженной стадией капиллярной конденсации, что типично для упорядоченных мезопористых материалов (рис. 3а). Изотерма адсорбции–десорбции для CMK-3 смещена в область более высокого объема адсорбированного азота по сравнению с изотермой SBA-15, это связано с более высокой удельной поверхностью. Для SBA-15 наблюдается гистерезис “типа А”, который относится к порам

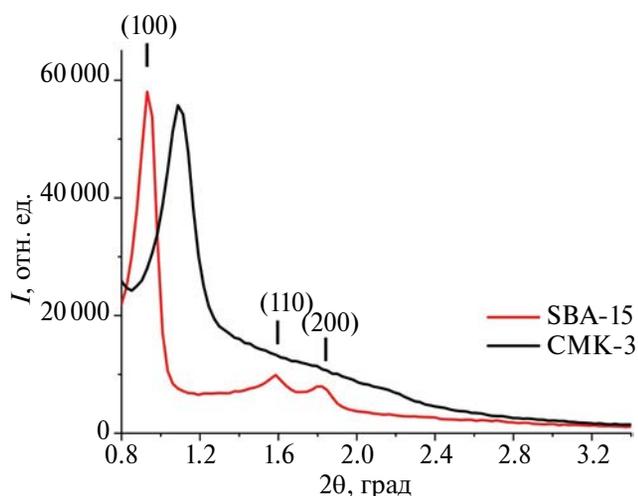


Рис. 2. Рентгенограммы SBA-15 и углеродной реплики CMK-3.

цилиндрической формы. Этот тип отличают крутые и узкие ветви адсорбции и десорбции. Для образца CMK-3 проявляется смешанный тип гистерезиса, наблюдаемый при более низких значениях относительного давления, что свидетельствует об уменьшении размера пор. Сглаживание ступени капиллярной конденсации указывает на уширение распределения пор по размерам (рис. 3б).

На первом этапе был получен ряд катализаторов на носителе CMK-3 с наночастицами рутения с содержанием рутения 0.5–3 мас. %. В табл. 1 приведены обозначения носителей и катализаторов, их текстурные и структурные характеристики. В обозначениях носителей отражены способы функционализации поверхности, температуры окисления, содержание рутения.

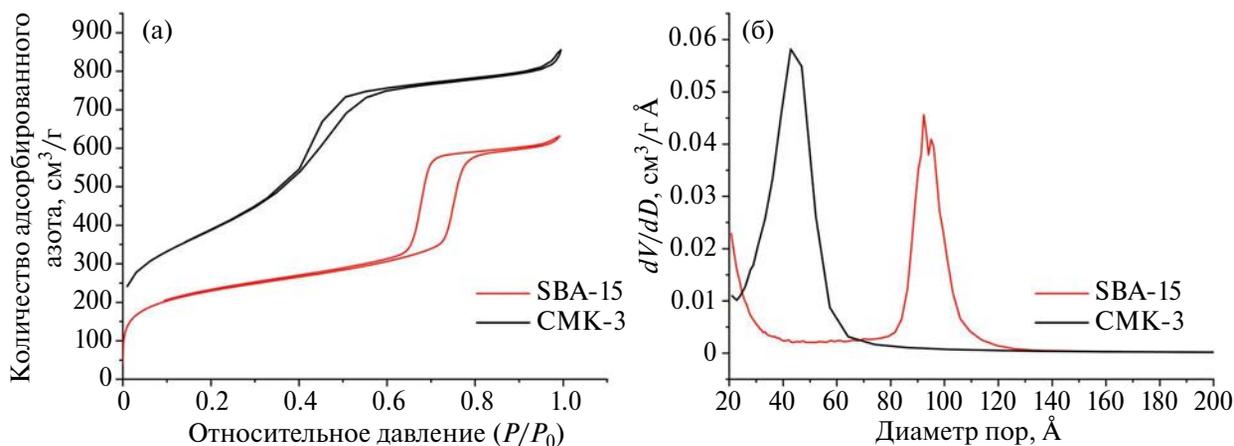


Рис. 3. Изотермы адсорбции (а) и распределение мезопор по размерам (б).

Все образцы обладают мезоструктурой. Нанесение рутения на углеродный носитель приводит к регулярному уменьшению интенсивности первого пика на рентгенограмме (рис. 4) и уменьшению эффекта капиллярной конденсации (рис. 5).

В случае мезоструктурированных материалов уменьшение интенсивности рефлекса на рентгенограмме является следствием уменьшения контраста между свободными и заполненными участками мезоструктуры [31, 32]. В свою очередь, уменьшение контраста вызвано заполнением пор частицами рутения. Наблюдаемые изменения указывают на то, что поверхность носителя равномерно покрывается частицами рутения с размерами, соответствующими мезоструктуре. Следует отметить, что на рентгенограммах в области дальних углов линии, которые могли быть отнесены к кристаллической фазе нанесенного рутения, не обнаружены. Это следствие высокодисперсного состояния частиц рутения. В литературе описаны линии, относящиеся к рутению, для образцов, содержащих ~15 мас. % рутения [16]. При содержании рутения до 10 мас. % характерные рефлексы фаз, содержащих рутений, не обнаружены [16, 30].

Образцы катализаторов имеют удельную поверхность в интервале 1167–1382 м²/г и объем пор 0.87–1.38 см³/г. После функционализации и нанесения рутения на носитель ступени капиллярной конденсации становятся более сглаженными, что отражается на уширенном распределении пор, причем в сторону меньших размеров (рис. 5). Функционализация нарушает структуру материала. Наиболее сильный эффект наблюдается при обработке серной кислотой. Нанесение рутения приводит к незначительному снижению (~10%)

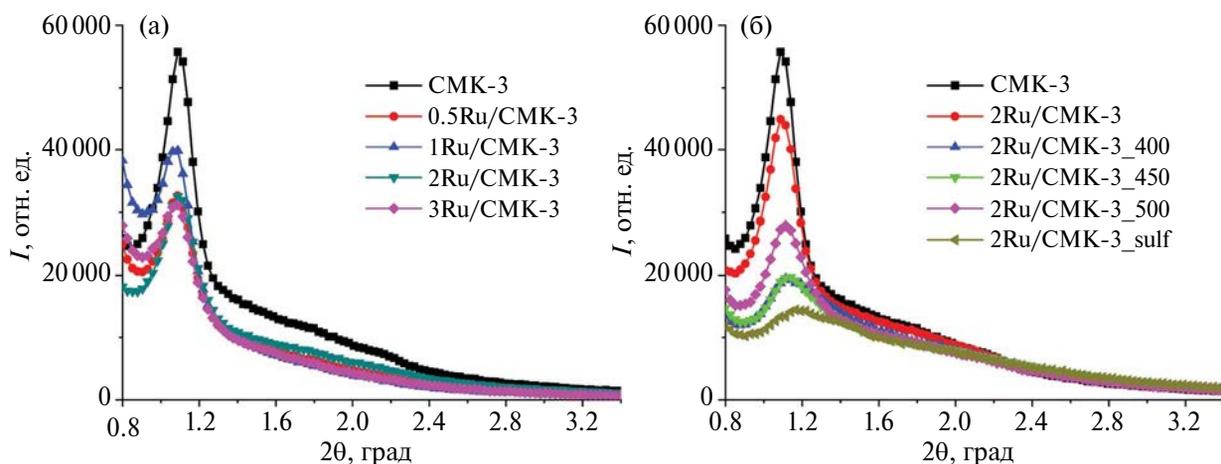


Рис. 4. Рентгенограммы образцов в малоугловой области: а – катализаторы с разным содержанием рутения на CMK-3; б – катализаторы, содержащие 2% рутения на CMK-3 с функционализированной поверхностью.

удельной поверхности (табл. 1), следовательно, частицы рутения не блокируют поры носителя.

РФЭ-спектры образцов (рис. 6) содержат интенсивные линии, характерные для углерода ($C(1s)$ и C_{KV}) и кислорода ($O(2s)$, $O(1s)$ и O_{KLL}), низкоинтенсивные пики рутения ($Ru(3d)$ и $Ru(3p)$) и серы ($S(2p)$ и $S(2s)$) для сульфированного образца (рис. 1S). Следует отметить, что значимых отличий в спектрах $C(1s)$ не наблюдается.

Согласно данным [33, 34], в области значений $E_{св} = 531.2–531.5$ эВ лежат пики от кислорода в составе карбонильных или карбоксильных групп. Для области значений $E_{св} > 532.7$ эВ характерны пики от гидроксильных и сложноэфирных групп. Рост интенсивности в спектре свидетельствует об увеличении количества кислородсодержащих

групп, преимущественно гидроксильных и карбоксильных. Именно они обычно образуются при окислении углеродных материалов [35–37].

В спектрах (рис. 7) $Ru(3d_{5/2})$ принципиальных различий между катализаторами не наблюдается; в области 270–282 эВ присутствует пик, асимметрия которого говорит о наличии рутения в нескольких степенях окисления. Для Ru^0 диапазон значений энергии связи составляет 280.0–280.6 эВ, для Ru^{4+} – 281.3 ± 0.1 эВ [38–40].

По данным РФЭС, поверхностный рутений присутствует как в окисленной, так и в металлической форме (табл. 2). Вероятно, рутений присутствует в виде наночастиц со структурой ядро–оболочка, на поверхности которых находится оксид, а внутри – металл. Увеличение температуры

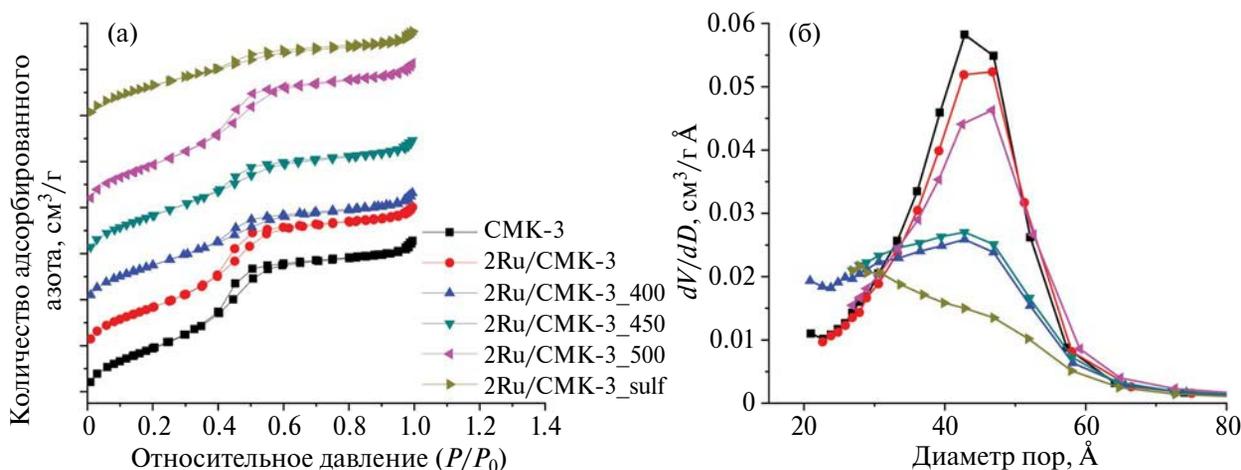


Рис. 5. Изотермы адсорбции (а) и распределение мезопор по размерам (б).

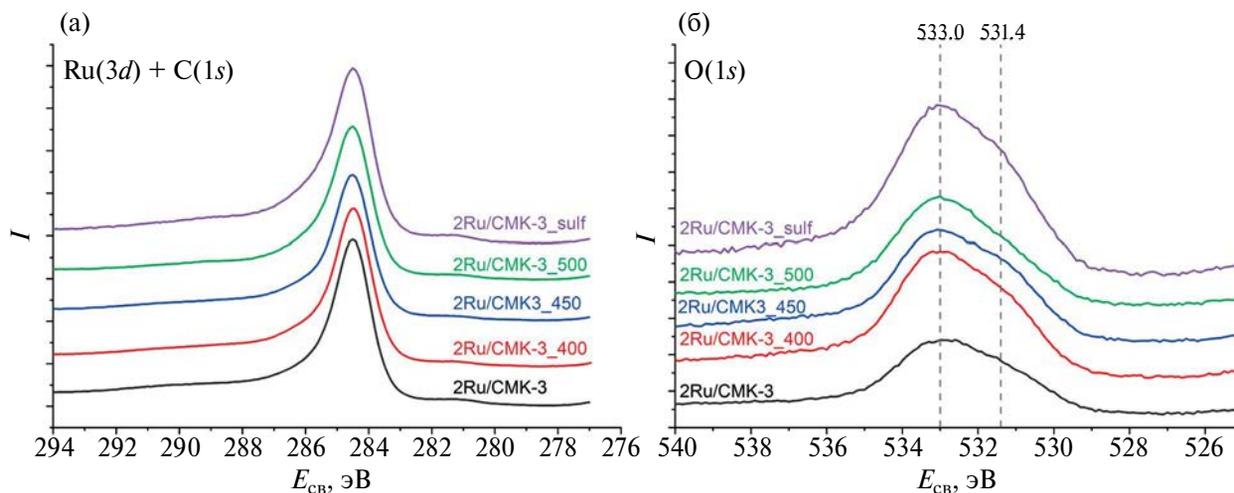


Рис. 6. РФЭ-спектры: а – Ru(3d) + C(1s); б – O(1s).

окисления углерода приводит к снижению соотношения Ru^0/Ru_{ox} , однако это не коррелирует с количеством кислородсодержащих групп.

Размеры наночастиц рутения, по данным ПЭМВР (рис. 8, 2S, табл. 1S), лежат в диапазоне 0.5–3 нм. Распределение частиц по размерам и средние значения представлены в дополнительных материалах. Катализатор 2Ru/CMK-3 имеет средний размер частиц Ru 1.7 ± 0.6 нм. Окисление поверхности

носителя приводит к уменьшению размера наночастиц, а увеличение содержания металла, напротив, к их увеличению (см. дополнительные материалы, табл. 1S, рис. 2S). Частицы рутения на полученных нами катализаторах имеют меньшие размеры по сравнению с описанными в литературе. Например, частицы рутения (2 мас. %), полученные пропиткой по влагеомкости из ацетилацетоната или хлорида рутения, нанесенные на CMK-3, имеют

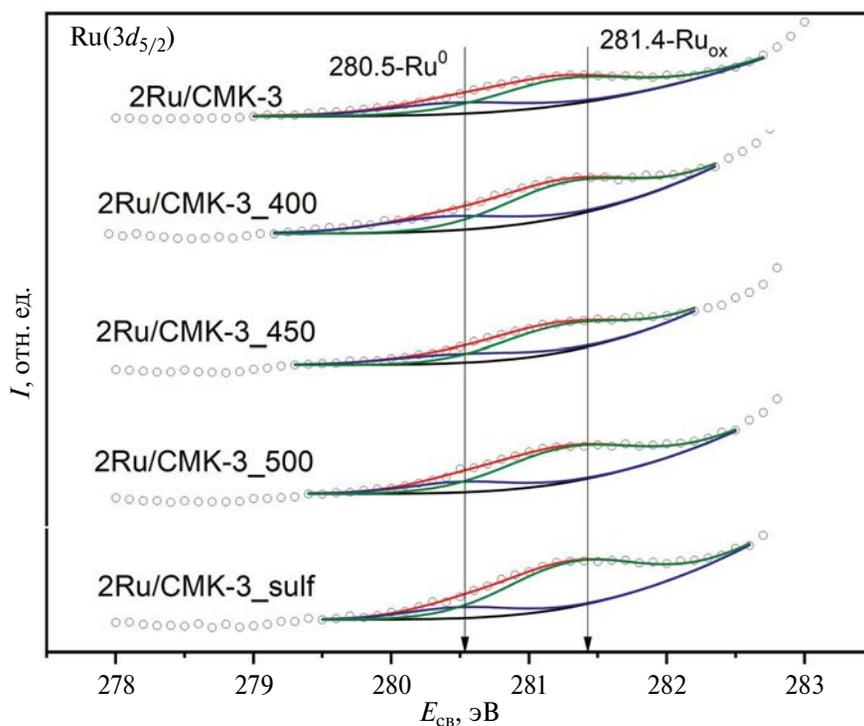


Рис. 7. РФЭ-спектры катализаторов, содержащих 2 мас. % Ru.

размеры в диапазоне 1–4 нм со средним значением 2.4 нм [29]. Встречаются и близкие к полученным в настоящем исследовании размеры частиц 1.2–1.4 нм при концентрации рутения до 4.3 мас. %. [41]. Средние размеры частиц рутения, полученные на СМК-3 пропиткой раствором хлорида рутения при загрузке 2 мас. % Ru, составили 1.1 нм [42]. В работах [30, 42, 43] приведены средние размеры частиц в диапазоне 3.6–4.2 нм при содержании рутения 5 мас. % на СМК-3. Таким образом, в литературе представлены размеры частиц рутения на СМК-3 от 1.1 до 4.3 нм.

Исследуемые катализаторы проявляют высокую активность и селективность в процессе гидрирования глюкозы (табл. 3, 2S, рис. 3S, 4S). При варьировании содержания рутения (0.5, 1, 2, 3%) на нефункционализированном СМК-3 наилучший результат в реакции гидрирования показал катализатор, содержащий 2 мас. % Ru (рис. 5S). Далее такое содержание рутения использовали для получения катализаторов на функционализированном СМК-3 (влажным воздухом и серной кислотой).

Кинетика реакции гидрирования глюкозы описывается уравнением первого порядка. Сравнение псевдоконстант скорости показывает, что наибольшую эффективность имеет катализатор, содержащий 2 мас. % рутения на нефункционализированном носителе СМК-3. В присутствии 2Ru/СМК-3 процесс гидрирования глюкозы имеет близкий к количественному выход целевого продукта за 90 мин при низкой температуре процесса (60°C). Методом ГХМС с предварительной дериватизацией выполнен качественный анализ. Обнаружены глюкоза, манноза, фруктоза, сорбит, маннит, этиленгликоль, пропиленгликоль и глицерин. Кроме глюкозы и сорбита, обнаруженные вещества содержатся в следовых количествах.

Стоит отметить, что данные катализаторы не только селективны по сорбиту, но и высокоактивны. Разработанные катализаторы успешно функционируют при температуре 60°C в чистой воде. Активность аналогичных катализаторов в реакциях гидрирования при температурах, близких к комнатной, известна [44] на примере восстановления нитробензолов. Обычно гидрирование глюкозы на нанесенных рутениевых катализаторах проводят при температуре 90–180°C при длительности 0.5–3 ч, необходимой для достижения высокой конверсии глюкозы (>95%) [45]. В работе [46] гидрирование глюкозы проводили при температурах 120–180°C в течение 5 ч. Исследование процесса восстановительной конверсии

Таблица 2. Элементный состав поверхности катализаторов, определенный методом РФЭС

Катализатор	C	O	Ru	Ru ⁰ /Ru _{ox}
	ат. %			
2Ru/СМК-3	91.7	7.7	0.6	0.41
2Ru/СМК-3_400	87.9	11.7	0.4	0.45
2Ru/СМК-3_450	87.3	12.3	0.4	0.34
2Ru/СМК-3_500	88.7	10.9	0.4	0.26
2Ru/СМК-3_sulf	85.4	14 / 0.1 (S)	0.5	0.19

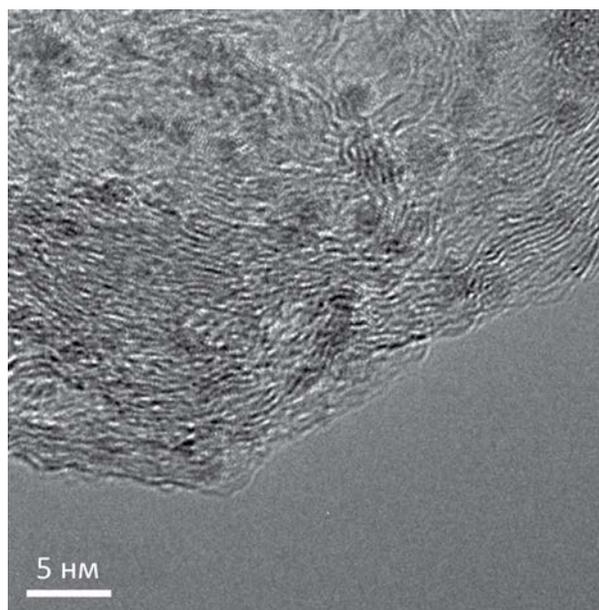


Рис. 8. Микрофотография катализатора 2Ru/СМК-3.

левоглюкозана, глюкозы, целлобиозы и сахарозы в чистой воде показало высокую активность катализатора 2% Ru/СМК-3.

Катализатор Ru/СМК-3 показал высокую активность в одностадийном процессе гидролиза–гидрирования целлюлозы в сорбитол и маннитол с использованием изопропанола в качестве источника водорода, обеспечивая выход основных продуктов 45% [47]. Рутениевые катализаторы на СМК-3 превосходят или сопоставимы по активности в процессах гидрирования с рутениевыми катализаторами на углеродных носителях и превосходят рутениевые катализаторы на оксидных носителях (Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂). Pt/СМК-3 и Pd/СМК-3 оказались совершенно неэффективными в этом процессе [47].

Таблица 3. Выход сорбита и конверсия глюкозы для катализаторов, содержащих 2 мас. % Ru

Катализатор	Конверсия глюкозы, %	Выход сорбита, %	Псевдо-константа скорости k , с^{-1}
2Ru/СМК-3	99	97	3.65 ± 0.38
2Ru/СМК-3_400	90	86	1.36 ± 0.18
2Ru/СМК-3_450	98	95	2.53 ± 0.22
2Ru/СМК-3_500	93	87	1.58 ± 0.11
2Ru/СМК-3_sulf	96	92	1.92 ± 0.19

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны рутенийсодержащие катализаторы на мезопористом мезоструктурированном углероде СМК-3. Совокупностью физических методов показано, что при нанесении рутения носитель сохраняет свою мезоструктуру. Частицы равномерно распределяются по всей поверхности носителя, что исключает образование крупных частиц и способствует высокой активности катализатора. Функционализация поверхности СМК-3 приводит к нарушению мезоструктуры, наиболее значительно влияет обработка серной кислотой. Все исследуемые катализаторы проявили высокую гидрирующую активность и селективность в реакции гидрирования глюкозы в сорбит. Наибольшую эффективность показал катализатор, содержащий 2 мас. % рутения на нефункционализированном СМК-3. Таким образом, сохранение первичной структуры СМК-3 является более существенным фактором для работы такого катализатора, чем функционализация его поверхности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект № 121031500209-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24040059>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Demirbas A.* // Energy Convers. Manage. 2009. V. 50. № 9. P. 2239.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.010>
2. *Awosusi A.A., Adebayo T.S., Altuntaş M. et al.* // Energy Reports. 2022. V. 8. P. 1979.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.01.022>
3. *Banu J.R., Kavitha S., Tyagi V.K. et al.* // Fuel. 2021. V. 302. P. 121086.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121086>
4. *Rowell R.M.* Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC press, 2012. 703 p.
5. *García B., Moreno J., Iglesias J. et al.* // Top. Catal. 2019. V. 62. P. 570.
<https://doi.org/10.1007/s11244-019-01156-3>
6. *Akpa B.S., D'Agostino C., Gladden L.F. et al.* // J. Catal. 2012. V. 289. P. 30.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.011>
7. *Maier S., Stass I., Cerdá J.I. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. № 12. P. 126101.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.126101>
8. *Tan J., Cui J., Deng T. et al.* // ChemCatChem. 2015. V. 7. № 3. P. 508.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201402834>
9. *Ahorsu R., Constanti M., Medina F.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. № 51. P. 18612.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02789>
10. *Sudarsanam P., Zhong R., Van den Bosch S. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 22. P. 8349.
<https://doi.org/10.1039/C8CS00410B>
11. *Shrotri A., Kobayashi H., Fukuoka A.* // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. № 3. P. 761.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00614>
12. *Ryoo R., Joo S. H.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. V. 148. P. 241.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80200-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80200-3)
13. *Liang C., Li Z., Dai S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 20. P. 3696.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.200702046>
14. *Воронова М.И., Суров О.В., Рублева Н.В., Захаров А.Г.* // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 416.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22030163>
15. *Babaei Z., Yazdanpanah Esmailabad R., Orash N. et al.* // Biomass Conversion and Biorefinery. 2023. V. 13. № 1. P. 61.
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-01072-7>
16. *Li L., Zhu Z.H., Lu G.Q. et al.* // Carbon. 2007. T. 45. № 1. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.08.017>

17. Koskin A.P., Larichev Y.V., Mishakov I.V. et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 299. P. 110130. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110130>
18. Аюшеев А.Б., Таран О.П., Афиногенова И.И. и др. // *Журн. СФУ. Сер. Химия.* 2016. Т. 9. № 3. С. 353. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-2016-9-3-353-370>
19. Gao M., Wang L., Yang Y. et al. // *ACS Catalysis.* 2023. V. 13. № 7. P. 4060. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05894>
20. Verma P., Kuwahara Y., Mori K. et al. // *Nanoscale.* 2020. V. 12. № 21. P. 11333. <https://doi.org/10.1039/D0NR00732C>
21. Grams J., Jankowska A., Goscianska J. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2023. P. 112761. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112761>
22. Zhao D., Huo Q., Feng J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 24. P. 6024. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>
23. Parfenov V.A., Ponomarenko I.V., Novikova S.A. // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 232. P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.087>
24. Jun S., Joo S.H., Ryoo R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 43. P. 10712. <https://doi.org/10.1021/ja002261e>
25. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L. et al. // *Catalysis Industry.* 2010. V. 2. № 4. P. 381.
26. Сычев В.В., Барышников С.В., Иванов И.П. и др. // *Журн. СФУ. Сер. Химия.* 2021. Т. 14 № 1. С. 5.
27. Ruiz-Matute A.I., Hernández-Hernández O., Rodríguez-Sánchez S. et al. // *J. Chromatogr. B.* 2011. V. 879. № 17–18. P. 1226. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2010.11.013>
28. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. М.: Бином, 2012. 328 с.
29. Yu Y., Zhang Q., Chen X. et al. // *Fuel Processing Technology.* 2020. V. 197. P. 106195. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106195>
30. Ding Y., Li X., Pan H., Wu P. // *Catal. Letters.* 2014. V. 44. P. 268. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1137-9>
31. Solovyov L.A., Kirik S.D., Shmakov A.N., Romanikov V.N. // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2001. Т. 44. P. 17. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00164-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00164-0)
32. Solovyov L.A., Shmakov A.N., Zaikovskii V.I. et al. // *Carbon.* 2002. V. 40. № 13. P. 2477. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00160-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00160-4)
33. Li H., Xu T., Wang C. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2004. V. 38. № 1. P. 62.
34. Полянская Е.М., Таран О.П. // *Вестник ТГУ. Сер. Химия.* 2017. № 10. С. 6.
35. Boehm H.-P., Knözinger H. // *Catalysis: Science and Technology.* Berlin: Springer, 1983. 207 p.
36. Toebes M.L., van Dillen J.A., de Jong K.P. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. V. 173. № 1–2. P. 75. [https://doi.org/10.1016/s1381-1169\(01\)00146-7](https://doi.org/10.1016/s1381-1169(01)00146-7)
37. Taran O., Polyanskaya E., Ogorodnikova O. et al. // *Catalysis Industry.* 2010. V. 2. № 4. P. 381.
38. Li X., Guo T., Xia Q. et al. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 3. P. 4390. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00012>
39. Morgan D.J. // *Surf. Interface Anal.* 2015. V. 47. № 11. P. 1072. <https://doi.org/10.1002/sia.5852>
40. Wang W., Guo S., Lee I. et al. // *Scientific Reports.* 2014. V. 4. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/srep04452>
41. Kerdi F., Rass H.A., Pinel C. et al. // *Appl. Catal. A.* 2015. T. 506. P. 206. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.002>
42. Komanoya T., Kobayashi H., Hara K. et al. // *J. Energy Chem.* 2013. V. 22. № 2. P. 290. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60035-2](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60035-2)
43. Pizova H., Malanik M., Smejkal K. et al. // *RSC Adv.* 2022. V. 12. № 13. P. 8188. <https://doi.org/10.1039/D2RA00441K>
44. Hu J., Ding Y., Zhang H. et al. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 4. P. 3235. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c5ra24362a/unauth>
45. Ahmed M.J., Hameed B.H. // *J. Taiwan Institute Chem. Eng.* 2019. V. 96. P. 341. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.11.028>
46. Yin W., Tang Z., Venderboschet R.H. et al. // *ACS Catalysis.* 2016. V. 6. № 7. P. 4411. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00296>
47. Kobayashi H., Matsuhashi H., Komanoya T. et al. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. № 8. P. 2366. <https://doi.org/10.1039/C0CC04311G>

**Ru NANOPARTICLES ON MESOSTRUCTURED CARBON
FOR GLUCOSE HYDROGENATION;
CATALYSTS SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION**

**Yu. N. Zaitseva^{a, *}, A. O. Eremina^a, V. V. Sychev^{a, b},
V. A. Golubkov^a, S. A. Novikova^a, O. P. Taran^{a, b}, S. D. Kirik^{a, b}**

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Krasnoyarsk, 660036 Russia*

^b*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

**e-mail: j-n-zaitseva@yandex.ru*

Ru-containing hydrogenation catalysts based on functionalized carbon material CMK-3 (Carbon Mesostructured by KAIST) were developed. Mesostructured silicate SBA-15 with enlarged wall channels was used as a template for the carbon replica synthesis. The effect of carbon material functionalization via moist air oxidation and sulfonation on the morphology, physicochemical properties and activity of the catalyst was studied. The dispersion, localization, and electronic state of supported ruthenium were determined depending on the support functionalization method. The initial support structure preservation after Ru deposition was confirmed by a set of physicochemical methods. Metal particles are finely distributed with no agglomerated present, providing a high active site accessibility and ensures a superb catalyst activity. The catalysts were tested in glucose to sorbitol hydrogenation. The results showed that pore morphology and carbon support initial structure preservation account for the catalytic activity of Ru nanoparticles.

Keywords: SBA-15, mesostructured mesoporous carbon, CMK-3, Ru-hydrogenation catalysts, heterogeneous catalysis

УДК 546.65;544.22;548.33;548.1.025;537.635

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БОРАТОВОЛЬФРАМАТОВ LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}, \text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$),
ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

© 2024 г. В. А. Крутько^{а, *}, М. Г. Комова^а, Р. Д. Светогоров^б,
А. В. Хорошилов^а, Н. Н. Ефимов^а, Е. А. Уголкина^а

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

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

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

Поступила в редакцию 10.11.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 17.01.2024 г.

Золь-гель методом Печини с последующим отжигом интермедиатов синтезированы боратовольфраматы LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) и исследованы методами рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полученные кристаллографические параметры уточнены методом порошковой рентгеновской дифракции в двух установках: моноклинной (пр. гр. $P2_1$) и ромбической (пр. гр. $P222$). С помощью ДСК для синтезированных LnBWO_6 зарегистрировано наличие обратимых фазовых переходов первого рода, а также определены температуры и энтальпии фазовых превращений. Показано, что допирование LaBWO_6 ионами Nd^{3+} и Gd^{3+} понижает температуру его фазового перехода L- → H-. По экспериментальным данным электронного парамагнитного резонанса определено наличие двух независимых позиций у Gd в структуре $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$.

Ключевые слова: боратовольфраматы, P3Э, полиморфизм, ЭПР

DOI: 10.31857/S0044457X24040066, EDN: ZYKEIT

ВВЕДЕНИЕ

Вольфраматы, а также боратовольфраматы, в состав которых входят редкоземельные элементы (P3Э), активно изучаются в качестве новых материалов для практического применения [1–16]. Боратовольфрамат LaBWO_6 со структурной формулой $\text{La}(\text{BO}_2)(\text{WO}_4)$ – смешаноанионное, химически и термостойкое соединение, которое вызывает интерес благодаря нелинейно-оптическим свойствам, а также возможности использования в качестве основы для получения функциональных материалов различного назначения, в том числе люминофоров, которые применяются в технологии создания твердотельных источников света – белых светодиодов (WLED) [6–11, 14–16].

У исследователей нет единого мнения относительно структуры LaBWO_6 . По данным авторов [17–19], которые впервые синтезировали это соединение при изучении фазовых равновесий в субсолидусной области системы La_2O_3 – B_2O_3 – WO_3 ,

LaBWO_6 принадлежит семейству LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1$) с параметрами $a = 6.019(2)$, $b = 4.106(1)$, $c = 9.468(4)$ Å, $\beta = 99.71(3)^\circ$, $V = 230.6$ Å³ [18]. Результаты были получены на монокристаллах, выращенных спонтанной кристаллизацией расплава LaBWO_6 , предварительно полученного твердофазным взаимодействием оксидов лантана La_2O_3 , вольфрама WO_3 и борной кислоты H_3BO_3 , взятых в соотношении $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 = 1 : 1 : 2$.

Кристаллы LaBWO_6 , полученные кристаллизацией стекла в системе 50WO_3 – $25\text{La}_2\text{O}_3$ – $25\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %), а также механохимической активацией аморфного продукта, соответствовали моноклинному LaBWO_6 (JCPDF 057-1075), т.е. кристаллизовались в пр. гр. $P2_1$ [12, 13, 20]. Оптические кристаллы LaBWO_6 , полученные авторами [6] методом раствор-расплавной кристаллизации в системе LaBWO_6 – $(\text{Li}_2\text{WO}_4/\text{LiF})$ – B_2O_3 , индицированы в орторомбической установке (пр. гр. $P222$) с параметрами $a = 4.1$, $b = 10.34$, $c = 21.71$ Å. Авторы статьи

подтвердили отсутствие центра инверсии в структуре LaBWO_6 , определив значение генерации второй гармоники, равное 0.3 относительно KDP (дигидрофосфат калия, известный кристалл нелинейной оптики). Нелинейность 2- и 3-го порядка у моноклинных кристаллов LaBWO_6 была зафиксирована в работе [7], автор которой в названии статьи указал, что исследуемый в работе кристалл LaBWO_6 моноклинный, а в тексте статьи привел кристаллографические параметры ромбического кристалла (пр. гр. $P222$): $a = 4.1$; $b = 10.34$; $c = 21.71 \text{ \AA}$ со ссылкой на данные [6].

У моноклинного боратомолибдата LaBMoO_6 авторы [21, 22] обнаружили наличие α - (низкотемпературной) и β - (высокотемпературной) полиморфных модификаций. В то же время известен факт изоструктурности моноклинных вольфрамата LaBWO_6 и молибдата LaBMoO_6 [18, 19]. Данные о наличии полиморфизма у моноклинного боратовольфрамата LaBWO_6 в литературе отсутствуют.

Важной характеристикой структуры кристаллических боратовольфраматов LnBWO_6 является количество неэквивалентных кристаллографических позиций редкоземельных (РЗ) ионов, которые могут быть замещены оптически активными РЗ-ионами, проявляющими различные люминесцентные свойства. По данным [18], в структуре LaBWO_6 ион La^{3+} имеет одну кристаллографическую позицию, располагаясь в центре искаженного полиэдра LaO_{10} (девять расстояний $\text{La}-\text{O}$ лежат в интервале 2.27–2.80 \AA , а одно расстояние $\text{La}-\text{O}$ равно 3.01 \AA). Если предположить, что семейство боратовольфраматов LnBWO_6 образуется только с ионами $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}$, Pr^{3+} , Nd^{3+} , то при низком уровне легирования/допирования LaBWO_6 ионами Pr^{3+} или Nd^{3+} образуется твердый раствор замещения, а кристаллографических позиций у ионов-допантов в структуре таких LaBWO_6 : Pr^{3+} (Nd^{3+}) не может быть более одной.

Ранее нами [9] было показано, что кривая затухания люминесценции уровня ${}^4\text{F}_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в поликристаллическом $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$ (с концентрацией $\text{Nd} = 0.1$ ат. % относительно ионов La^{3+}) аппроксимируется моноэкспоненциальной функцией, что указывает на люминесценцию одного примесного оптического центра ионов Nd^{3+} , которые замещают ионы основы (La^{3+}). Допирование матрицы LaBWO_6 ионами Eu^{3+} привело к появлению двух центров люминесценции в моноклинных $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BWO}_6$ ($x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$), изоструктурных боратовольфрамату LaBWO_6 (№ 35-0261 ICDD), синтезированному авторами [17]. Кинетика затухания люминесценции ионов

Eu^{3+} в $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BWO}_6$ была аппроксимирована суммой двух экспоненциальных функций с близкими значениями радиационного времени жизни [9]. По данным [8], соединения LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$), легированные ионами Sm^{3+} , изоструктурны LaBWO_6 (№ 057-1075, JCPDS), т.е. кристаллизуются в моноклинной пр. гр. $P2_1$, как и LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Таким образом, семейство моноклинных LnBWO_6 прирастает членами изоструктурных соединений до Gd и далее по ряду РЗЭ, что находится в противоречии с данными [17, 19].

Цель настоящей работы – определение кристаллической структуры и кристаллографических параметров боратовольфраматов LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$), а также количества кристаллографических позиций у гадолиния в структуре $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$. Синтез LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) проводили золь-гель методом Печини, преимущество которого для получения LnBWO_6 было показано на основании анализа спектральных свойств $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$ [9].

Важно было исследовать термические свойства синтезированных боратовольфраматов LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) с целью установления у них возможного наличия полиморфных фазовых превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез боратовольфраматов LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}; \text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) проводили методом Печини с лимонной кислотой и маннитом с последующим отжигом интермедиатов. Исходными реактивами служили нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), ацетат гадолиния $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), Nd_2O_3 (ос. ч.), HNO_3 (х. ч.), борная кислота H_3BO_3 (х. ч.), вольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а), лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ос. ч.), маннит $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ (ч. д. а.). Для компенсации потерь бора при высокотемпературном отжиге добавляли 10%-ный избыток H_3BO_3 . Оксид Nd_2O_3 растворяли при нагревании в минимальном количестве HNO_3 (~1 : 1), а нитрат лантана и ацетат гадолиния – в воде при нагревании и перемешивании на магнитной мешалке, в полученный раствор добавляли лимонную кислоту. В другом стакане растворяли вольфрамат аммония, туда же добавляли борную кислоту и рассчитанное количество лимонной кислоты. Растворы сливали и к полученной смеси добавляли маннит для получения пластичной массы. Мольные отношения металла к лимонной кислоте и лимонной кислоты

к манниту были аналогичны использованному для золь-гель синтеза Ln_3BWO_9 [5]. Полученную таким образом смесь упаривали при перемешивании при 80°C в течение 2 ч. Затем раствор переносили в фарфоровую чашку и выдерживали при 140°C в течение 2 ч. В результате получали вязкий пенистый гель коричневого цвета. Температуру повышали до 300°C и поддерживали в течение 3 ч, что приводило к образованию черной пластичной массы. По окончании процесса полимеризации температуру прекурсора повышали до 700°C . Полученный таким образом порошок перетирали и отжигали при температурах 700 , 800 и 950°C с выдержкой при каждой температуре в течение 3 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) промежуточных и конечных продуктов реакции проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение, интервал углов $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$, шаг сканирования 0.0133°) и базы кристаллографических данных ICDD PDF2.

Уточнение кристаллографических параметров LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на экспериментальной станции Белок/РСА синхротрона “КИСИ-Курчатов” [23]. Для измерения дифракционных картин использовали монохроматическое излучение с длиной волны $\lambda = 0.75 \text{ \AA}$, сфокусированное на образце размером до $400 \times 400 \text{ мкм}^2$. Измерения проводили в геометрии Дебая–Шеррера (на просвет), образец помещали в криопетлю размером 300 мкм и в процессе измерения вращали вокруг горизонтальной оси, что позволило провести усреднение дифрактограмм по ориентациям образца. Регистрацию дифракционных картин осуществляли 2D-детектором Rayonix SX165, расположенным на расстоянии 150 мм от образца под углом 29.5° к пучку синхротронного излучения. Время экспозиции составляло 5 мин. Полученные двумерные дифрактограммы интегрировали к одномерному виду $I(2\theta)$ с использованием программы Dionis [24]. Калибровку угловой шкалы детектора и определение аппаратного уширения дифракционных рефлексов выполняли путем измерения поликристаллического стандарта LaB_6 (NIST SRM 660a). Уточнение кристаллографических параметров образцов проводили с помощью анализа дифрактограмм по методу Ритвельда с использованием программы Jana2006 [25].

Термический анализ синтезированных LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) осуществляли

в интервале температур $30\text{--}1000^\circ\text{C}$ на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1 Pegasus® фирмы Netzsch. Калибровку по температуре и чувствительности проводили путем измерения плавления стандартных образцов металлов в PtRh20-тиглях объемом 85 мкл с крышкой и вкладышем из Al_2O_3 в среде аргона марки 5.5 со скоростью 10 град/мин . По результатам калибровки погрешности составили $\pm 0.5 \text{ К}$ по температуре и не более 2.8% по изменению энтальпии. В процессе измерений в качестве сравнения использовали пустой PtRh20-тигель с крышкой.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$ регистрировали на радиоспектретре Elexsys E-680X фирмы Bruker в X-диапазоне (рабочая частота $\sim 9.8 \text{ ГГц}$) при комнатной температуре, амплитуда модуляции 5 Гс , мощность СВЧ-излучения 2 мВт .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА и уточнение кристаллографических параметров LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$)

Поскольку существует два мнения относительно структуры LaBWO_6 , уточнение кристаллографических параметров синтезированных LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) проводили в двух установках: моноклинной (пр. гр. $P2_1$ [18]) и ромбической (пр. гр. $P222$ [6]).

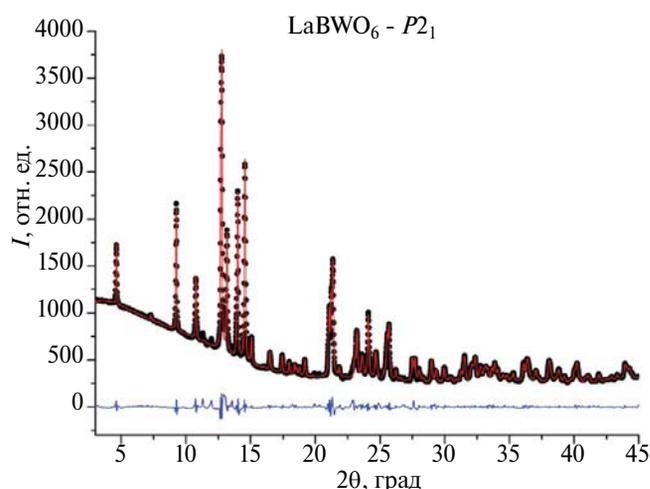


Рис. 1. Дифрактограммы LaBWO_6 : экспериментальная (черные точки), расчетная (красная линия), огибающая экспериментальные точки, получена в моноклинной установке, пр. гр. $P2_1$ [18]) и разница экспериментальной и расчетной дифрактограмм (синяя кривая).

Все рефлексы на рентгенограммах синтезированных LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) соответствовали моноклинному LaBWO_6 (№ 57-1075, JCPDF, пр. гр. $P2_1$), поэтому сначала уточнение кристаллографических параметров LnBWO_6 было проведено в пр. гр. $P2_1$ (№ 2) при использовании данных моноклинного LaBWO_6 [18]. В этом случае несколько рефлексов не удалось описать расчетной кривой (рис. 1). Кристаллографические параметры и индексы Миллера, опубликованные в [6] для орторомбического LaBWO_6 (пр. гр. $P222$), позволили индексировать все рефлексы на рентгенограммах LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$), синтезированных методом Печини (рис. 2, 3).

Результаты уточнения приведены в табл. 1. Анализ полученных данных показал, что уточнение в орторомбической системе (пр. гр. $P222$) предпочтительнее. Параметры полученных соединений LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$), уточненные в пр. гр. $P222$, приведены в табл. 2 вместе с данными [6] для LaBWO_6 .

Допирование матрицы LaBWO_6 ионами Nd^{3+} приводит к небольшому уменьшению объема ячейки. Это связано с тем, что ионы Nd^{3+} , имеющие, по данным [26], несколько меньшие размеры по сравнению с размерами La^{3+} (1.27 \AA для La в LaO_{10}), встраиваются в структуру, замещая лантан. В то же время объем ячейки $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$ (920.4 \AA^3) больше по сравнению с объемом недопированного LaBWO_6 (917.48 \AA^3), хотя радиус иона Gd^{3+} в координационном

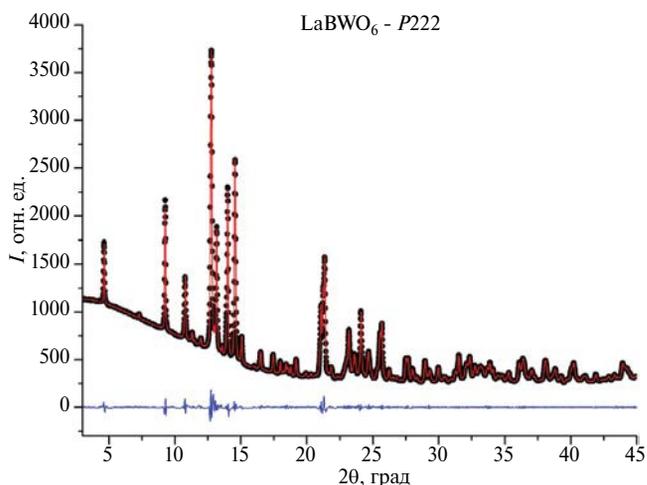


Рис. 2. Дифрактограммы LaBWO_6 : экспериментальная (черные точки), расчетная (красная линия, получена в ромбической установке, пр. гр. $P222$ [6]) и разница экспериментальной и расчетной дифрактограмм (синяя горизонтальная линия).

полиэдре LnO_{10} меньше, чем Nd^{3+} в той же координации. По-видимому, в случае допирования LaBWO_6 ионами Gd^{3+} образуется твердый раствор внедрения.

Термические свойства LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$)

Авторы [21] обнаружили наличие обратимого фазового перехода первого порядка у кристаллов моноклинного боратомолибдата $\text{LaBO}_2\text{MoO}_4$ (пр. гр. $P2_1$),

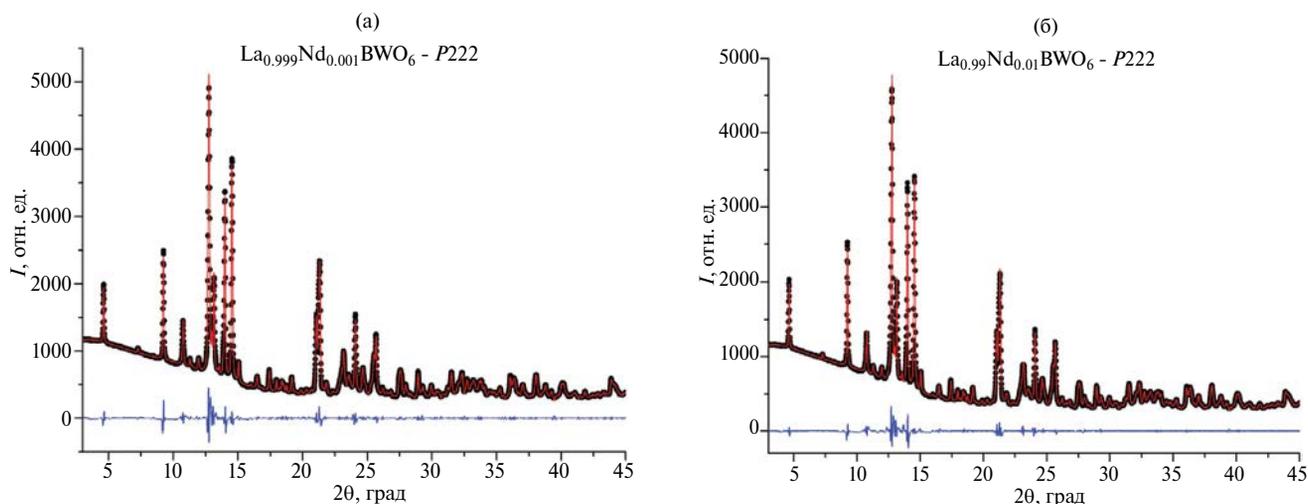


Рис. 3. Результаты описания экспериментальных дифрактограмм LnBWO_6 в орторомбической установке (пр. гр. $P222$ [6]): $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$ (а) и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$ (б). Дифрактограммы: экспериментальные (черные точки), расчетные (красные линии) и разница экспериментальных и расчетных дифрактограмм (синие горизонтальные линии).

температура которого зависит от тепловой предыстории образца. По данным авторов, если образец длительное время находился при комнатной температуре, зафиксировать термические эффекты полиморфных переходов не удастся из-за низкой скорости фазовых превращений. Пытаясь обнаружить подобные эффекты, мы повторили описанный авторами [21] эксперимент для синтезированных вольфрамов LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$), используя циклический нагрев и охлаждение образцов.

Цикл 1: термостатирование при 30°C (10 мин) → нагрев до 1000°C со скоростью 10 град/мин → охлаждение до 200°C со скоростью 10 град/мин. Циклы 2 и 3: нагрев до 950°C со скоростью 10 град/мин → термостатирование при 950°C в течение 20 мин → охлаждение до 200°C со скоростью 10 град/мин.

Полученные данные ДСК для LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) различаются. Для недопированного LaBWO_6 температуры эндотермического эффекта, связанного с перестройкой низкотемпературной фазы (L-) в высокотемпературную (H-), и обратный экзотермический эффект фазового перехода H- → L- при охлаждении были зафиксированы во всех трех термоциклах (рис. 4). Температуры переходов L- → H- лежат в интервале $(945.3\text{--}935.7) \pm 0.5^\circ\text{C}$, а температуры обратных переходов H- → L- с переохлаждением – в интервале $(892.2\text{--}871.1) \pm 0.5^\circ\text{C}$ в зависимости от тепловой предыстории образца.

У $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$, допированного неодимом, температуры фазовых переходов были зафиксированы уже в первом цикле нагрева–охлаждения (рис. 5, табл. 3), в то время как у $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$, допированного гадолинием, экзоэффект перестройки H- → L- удалось зафиксировать

Таблица 1. Кристаллографические параметры LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$), полученные в результате уточнения экспериментальных данных в двух системах (моноклинной и орторомбической)

Структура, пр. гр.	Ln в LnBWO_6	La	$\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$	$\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$
Моноклинная, $P2_1$ [18]	a , Å	5.9992(2)	6.0053(3)	6.0071(3)
	b , Å	4.1092(1)	4.1094(2)	4.1101(2)
	c , Å	9.4424(3)	9.4581(4)	9.4514(4)
	β , град	99.615(2)	99.605(3)	99.533(3)
	V , Å ³	229.50(1)	230.14(2)	230.13(2)
	R_p	1.89	3.14	2.89
	R_{wp}	3.03	5.11	4.51
Орторомбическая, $P222$ [6]	a , Å	4.10734(7)	4.10432(6)	4.10903(9)
	b , Å	10.3057(2)	10.3127(2)	10.3257(5)
	c , Å	21.6750(3)	21.6732(3)	21.6929(4)
	V , Å ³	917.48(2)	917.36(2)	920.40(5)
	R_p	1.02	1.79	1.49
	R_{wp}	1.81	3.16	2.58

Таблица 2. Кристаллографические параметры LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$; $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$), полученные при уточнении в орторомбической установке, пр. гр. $P222$ [6]

Ln в LnBWO_6	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	Источник
La	4.1	10.34	21.71	–	[6]
La	4.10734(7)	10.3057(2)	21.6750(3)	917.48(2)	Наши данные
$\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$	4.10432(6)	10.3127(2)	21.6732(3)	917.36(2)	»
$\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$	4.10903(9)	10.3257(5)	21.6929(4)	920.40(5)	»

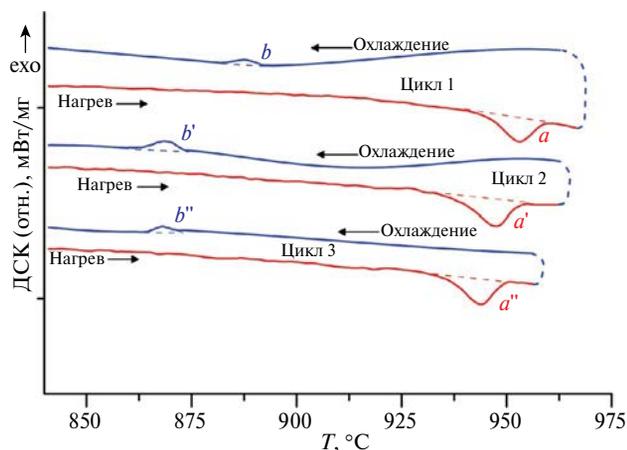


Рис. 4. Кривые ДСК LaBWO_6 , полученного золь-гель методом Печини с последующим отжигом интермедиатов при 950°C .

только во втором цикле после предварительного термостатирования образца в течение 20 мин при 950°C и со значительным переохлаждением ($T_{\text{он}2} = 553.4 \pm 0.5^\circ\text{C}$) (рис. 6, табл. 3).

Обнаруженные тепловые эффекты на кривых ДСК синтезированных LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) указывают на наличие у исследованных соединений обратимых фазовых переходов первого рода. Их температуры и энтальпии приведены в табл. 3. Добавление допантов (Nd и Gd) понижает температуру фазового перехода $\text{L} \rightarrow \text{H}$ - боратовольфрамата LaBWO_6 . Процесс перехода $\text{H} \rightarrow \text{L}$ имеет более низкую скорость, чем переход из низко- (L) в высокотемпературную (H) фазу. На примере LaBWO_6 показано, что термостатирование при высокой температуре ускоряет процесс перестройки одной фазы в другую.

Определение количества позиций у Gd в структуре боратовольфрамата $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$

В данной работе количество позиций у Gd в структуре синтезированного методом Печини

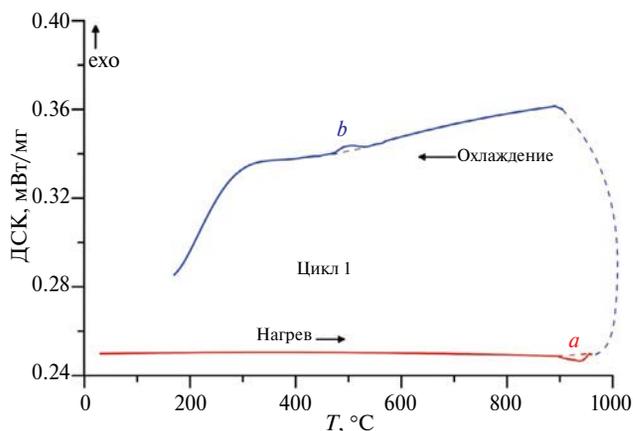


Рис. 5. Кривая ДСК $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$, синтезированного методом Печини с последующим отжигом интермедиатов при 950°C .

$\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$ определено при использовании экспериментальных спектров ЭПР этого соединения (рис. 7).

Известно, что экспериментальные спектры ЭПР комплексных соединений трехвалентного гадолиния отличаются большим разнообразием. Единственный способ интерпретировать такие спектры – это симулировать теоретический спектр с определенным набором параметров спинового гамильтониана (СГ), являющегося разложением кристаллического поля по мультиполям, и добиться его согласия с экспериментальным. Именно этот способ использовали для определения количества позиций у Gd в $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$.

При симуляции спектров ЭПР координационных соединений высокоспиновых ионов необходимо учитывать влияние членов разложения кристаллического поля более высоких порядков, чем второй. Так, для элементов с $S \geq 2$ (Mn^{+2} , Fe^{+3}) нужно включать члены разложения четвертой степени, а для $S \geq 3$ (Gd^{+3}) – четвертой и шестой степени одновременно.

Таблица 3. Температуры фазовых переходов ($T_{\text{он}}$) LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$ и $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) и их энтальпии (ΔH) по данным ДСК

Ln в LnBWO_6	$T_{\text{он}1}$ эндоэффекта, $^\circ\text{C}$	ΔH_1 ($\text{L} \rightarrow \text{H}$), Дж/г	$T_{\text{он}2}$ экзоэффекта, $^\circ\text{C}$	ΔH_2 ($\text{H} \rightarrow \text{L}$), Дж/г
La	940.0 ± 0.5	-0.724 ± 0.020	873.0 ± 0.5	0.0540 ± 0.0015
$\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$	902.8 ± 0.5	-0.814 ± 0.023	553.4 ± 0.5	0.4029 ± 0.0113
$\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$	897.2 ± 0.5	-0.756 ± 0.021	672.5 ± 0.5	0.2926 ± 0.0082

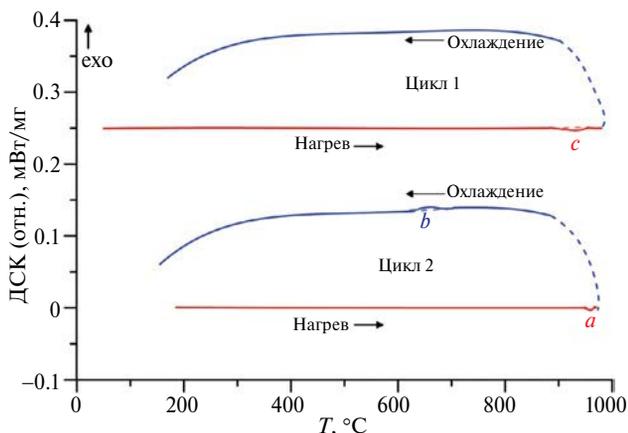


Рис. 6. Кривые ДСК $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$, полученного золь-гель методом Печини с последующим отжигом интермедиатов при 950°C .

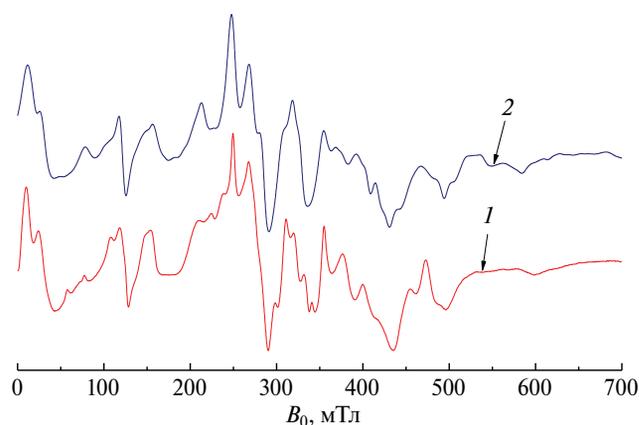


Рис. 7. Спектр ЭПР: экспериментальный (1), симуляция (2) с параметрами спинового гамильтониана, полученными из уравнения (3), приведенными в табл. 4.

В общем виде СГ высокоспинового иона в S -состоянии в неизотропной среде можно записать следующим образом:

$$H = g\beta(S_x H_x + S_y H_y + S_z H_z) + \sum_{k,q} B_k^q O_k^q, \quad (1)$$

где O_k^q – эквивалентные спиновые операторы Стивенса, B_k^q – параметры Стивенса, описывающие разложение кристаллического поля по мультиполям.

Поскольку общее количество членов в СГ (1) очень велико, обычно изучают спектр ЭПР монокристалла в различных ориентациях. Если соединение достаточно простое (оксид, хлорид), то основными членами в разложении являются кубические поля с небольшими искажениями более низкой симметрии. В случае координационных соединений высокоспинового иона с более сложной структурой обычно считают, что основной вклад в кристаллическое поле вносят операторы Стивенса второго порядка ($D = 3B_2^0$, $E = B_2^2$). Однако

возможные вклады четвертого и шестого порядка, даже очень небольшие, оказывают существенное влияние на форму спектра ЭПР. Поэтому одновременно решали две задачи: учесть члены четвертого и шестого порядка и по возможности сократить их количество.

Для этого было сделано два упрощающих предположения. Во-первых, принято, что одна из главных осей тензора второго порядка одновременно является осью четвертого и шестого порядка, во-вторых, если есть кубическое окружение высокоспинового иона, то ось Z тензора второго порядка может совпадать либо с осью куба четвертого порядка, либо с осью третьего порядка, совпадающей с большой диагональю куба. Два СГ (2), приведенные ниже, соответствуют кубическому полю лигандов для различного расположения системы координат относительно куба:

$$H_4 = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4)$$

или

$$H_3 = b_4(O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3) + b_6(O_6^0 - \frac{35}{\sqrt{8}}O_6^3 + \frac{77}{8}O_6^6). \quad (2)$$

Верхний СГ соответствует потенциалу кубического поля, когда ось Z проходит через центры противоположных граней куба, нижний – когда ось Z проходит через большую диагональ куба [27].

Если имеются вклады более низкой симметрии, то направление оси Z имеет значение.

Таким образом, СГ (1) модифицируется в уравнение (3):

$$H = g\beta(S_x H_x + S_y H_y + S_z H_z) + D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2) + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + H_{3,4}. \quad (3)$$

Таблица 4. Наилучшие параметры спинового гамильтониана, полученные из уравнения (3) для двух ионов Gd^{3+} в различном окружении при симуляции спектра ЭПР $La_{0.09}Gd_{0.01}BWO_6$

N	C	g	D	E	B_4^0	B_6^0	B_4
			см ⁻¹				
1	50%	1.995	0.08082	0.01123	2.07×10^{-6}	1.06×10^{-8}	1.01×10^{-5}
2	50%	1.995	0.05594	0.00571	8.0×10^{-6}	3.0×10^{-7}	0

Таблица 5. Информация по структуре $LaBWO_6$, допированного или содопированного РЗ-ионами, по данным ряда авторов

Состав образца, допант и его концентрация в $LaBWO_6$	Структура, пр. гр.	Количество экзопент или позиций у допанта	Источник
$La_{0.999}Nd_{0.001}BWO_6$ $LaBWO_6$: Nd (0.1 ат. %)	Моноклинная, $P2_1$	1	[9]
$LaBWO_6$: xSm (x = 0.005–0.05)	Моноклинная, $P2_1$	1 или 2*	[8]
$La_{1-x}Eu_xBWO_6$ (x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25)	Моноклинная, $P2_1$	2	[16]
$La_{0.99}Gd_{0.01}BWO_6$ $LaBWO_6$: Gd (1 ат. %)	Орторомбическая, $P222$	2	Наши данные
$LaBWO_6$: Sm, Dy	Орторомбическая, $P222$	1	[14]
$LaBWO_6$: Tb, Eu	Орторомбическая, $P222$	1	[10]

* В зависимости от концентрации допанта.

Спектр ЭПР $La_{0.09}Gd_{0.01}BWO_6$ является суммой спектров двух центров со спином $S = 7/2$ в различном окружении описываемых СГ (3).

Параметры комплексов находили методом наилучшего приближения между экспериментальными и теоретическими спектрами путем минимизации функционала ошибки:

$$F = \sum_i (Y_i^T - Y_i^E)^2 / N,$$

где Y_i^E – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным шагом по магнитному полю H ; Y_i^T – теоретические значения при тех же значениях поля H ; N – число точек.

СГ (3) был приведен к диагональному виду численно. Расчеты резонансных полей СГ (3) для построения теоретического спектра проводили с помощью метода Белфорда [28]. Параметры кристаллического поля и концентрации центров в различном окружении, соответствующие наилучшему приближению симулированного спектра к экспериментальному, приведены в табл. 4.

Полученные в работе результаты по количеству позиций гадолиния в структуре $La_{0.99}Gd_{0.01}BWO_6$ приведены в табл. 5 вместе с данными других авторов по количеству позиций, занятых допантами Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy в структуре допированных $LnBWO_6$. Результаты этих авторов были получены по кинетике затухания люминесценции активных ионов в матрице $LaBWO_6$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь-гель методом Печини с последующим отжигом интермедиатов синтезированы боратовольфраматы $LnBWO_6$ ($Ln = La, La_{0.999}Nd_{0.001}$ и $La_{0.99}Gd_{0.01}$), кристаллографические параметры которых уточнены в моноклинной (пр. гр. $P2_1$) и орторомбической (пр. гр. $P222$) установках. Полученные результаты указывают, что синтезированные соединения $LnBWO_6$ имеют орторомбическую структуру. Впервые методом ДСК зарегистрированы температуры и энтальпии обратимых фазовых переходов у боратовольфраматов $LnBWO_6$ ($Ln = La_{0.999}Nd_{0.001}$ и $La_{0.99}Gd_{0.01}$). Показано,

что допирование ионами Nd^{3+} и Gd^{3+} матрицы LaBWO_6 понижает температуру перехода L- \rightarrow H-. При использовании ЭПР-спектра $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$ определено наличие двух независимых позиций у гадолиния в структуре этого соединения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при бюджетном финансировании (номер госрегистрации 1021071612854-0-1.4.2).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и УНУ Курчатовский источник синхротронного излучения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lu-Ling Li, Xiao-Yu Yue, Wen-Jing Zhang et al.* // Chin. Phys. B. 2021. V. 30. P. 916. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/abf916>
2. *Dai J., Zhao D., Zhang R.J. et al.* // J. Alloys Compd. 2022. P. 891. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161973>
3. *Jin X.Y., Xie Y., Tang R. et al.* // J. Alloys Compd. 2022. P. 899. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162739>
4. *Flavián D., Nagl J., Hayashida S. et al.* // Phys. Rev. B. 2023. V. 107. P. 174406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.174406>
5. *Крутько В.А., Комова М.Г., Поминова Д.В.* // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1210. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1811009X>
6. *Sun C.X., Lin Z.B., Zhang L.Z. et al.* // Chin. J. Struct. Chem. 2013. V. 32. P. 1088. <https://www.researchgate.net/publication/283843691>
7. *Kaminskii A.A.* // Quantum Electronics. 2019. V. 49. P. 377. <https://doi.org/10.1070/QEL16980>
8. *Xiong F.B., Chen H., Lin H.F. et al.* // J. Lumin. 2019. V. 209. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.034>
9. *Крутько В.А., Комова М.Г., Поминова Д.В. и др.* // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 9. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23090087>
10. *Li B., Huang X., Guo H. et al.* // Dyes and Pigments. 2018. V. 150. P. 67. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.003>
11. *Xiong F.B., Lin H.F., Ma Z. et al.* // Opt. Mater. 2017. V. 66. P. 474. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.03.002>
12. *Gancheva M., Aleksandrov L., Iordanova R. et al.* // J. Chem. Technol. Metallurgy. 2015. V. 50. P. 467.
13. *Aleksandrov L., Komatsu T., Shinozaki K. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 429. P. 171. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.09.004>
14. *Zhu D., Mu Z.* // Displays. 2014. V. 35. P. 261. <https://doi.org/10.1016/j.displa.2014.09.005>
15. *Aleksandrov L., Iordanova R., Dimitriev Y. et al.* // Opt. Mater. 2014. V. 36. P. 1366. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.03.031>
16. *Huang Y., Seo H.J.* // Mater. Lett. 2012. V. 84. P. 107. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.051>
17. *Джурицкий Б.Ф., Резник Е.М., Тананаев И.В.* // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 11. С. 2981.
18. *Палкина К.К., Сайфуддинов В.З., Кузнецов В.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 5. С. 1193.
19. *Джурицкий Б.Ф., Лысанова Г.В.* // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 12. С. 2065.
20. *Aleksandrov L., Komatsu T., Iordanova R. et al.* // Opt. Mater. 2011. V. 34. P. 201. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.08.002>
21. *Becker P., van der Wolf B., Bohatý L. et al.* // Laser Phys. Lett. 2008. V. 5. P. 737. <https://doi.org/10.1002/lapl.200810056>
22. *Zhao W., Zhang L., Wang G. et al.* // Opt. Mater. 2009. V. 31. P. 849. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.09.010>
23. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. № 5. P. 1900184. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
24. *Светогоров Р.Д.* // Авторское свидетельство о государственной регистрации права № 2018660965.
25. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. P. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
26. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
27. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Пер. с англ. М.: Мир, 1972. Т. 1. 651 с.; Т. 2. 349 с.
28. *Iford G.G., Belford R.L., Burkhaven J.F.* // J. Magn. Reson. 1973. V. 11. P. 251.

**FEATURES OF THE STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES
OF LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{Ln}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$, $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$)
SYNTHESIZED BY THE SOL-GEL METHOD**

**V. A. Krut'ko^a, M. G. Komova^a, R. D. Svetogorov^b, A. V. Khoroshilov^a,
N. N. Efimov^a, E. A. Ugolkova^a**

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

^b*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

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

Borate tungstates LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}$, $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}$, $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}$) were synthesized by the Pechini method with subsequent annealing of intermediates. They were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and DSC methods. Crystallographic parameters of synthesized LnBWO_6 were refined by powder X-ray diffraction in two systems: monoclinic, space group P2_1 , and orthorhombic, space group P222 . The presence of reversible first-order phase transitions in synthesized LnBWO_6 was detected using the DSC method, and the temperatures and enthalpies of phase transformations were determined. It has been shown that Nd^{3+} and Gd^{3+} dopants lowers the L- \rightarrow H-phase transition temperature of LaBWO_6 . According to experimental electron paramagnetic resonance (EPR) data gadolinium has two independent positions in the $\text{La}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{BWO}_6$ structure.

Keywords: REE borate tungstates, polymorphism, EPR

УДК 544.225.2

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ФОСФАТОВ КОБАЛЬТА $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$, ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

© 2024 г. М. Д. Печерская^{a, *}, О. А. Галкина^b,
О. Н. Рузимурадов^c, Ш. И. Маматкулов^a

^aИнститут материаловедения АН РУз, ул. Чингиза Айтматова, 2Б, Ташкент, 100084 Узбекистан

^bИнститут химии и физики полимеров АН РУз, ул. Абдуллы Кадыри, 7Б, Ташкент, 100128 Узбекистан

^cТуринский политехнический университет в г. Ташкент, ул. Кичик халка йули, 17, Ташкент, 100095 Узбекистан

*e-mail: mariya.pecherskaya@yahoo.com

Поступила в редакцию 19.10.2023 г.

После доработки 13.02.2024 г.

Принята к публикации 17.02.2024 г.

Исследованы электронные состояния, структуры зон, свойства связей CoPO_4 , $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$, и $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ методом теории функционала плотности. Анализированы потенциальные возможности данных систем в фотокаталитическом расщеплении воды для получения водорода. Плотность электронных состояний спином вверх для систем CoPO_4 , $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ и $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ имеет запрещенную зону 2.7, 3.4 и 3.45 эВ соответственно. Плотность состояний электронов со спином вверх вблизи уровня Ферми, очевидно, больше, чем у электронов со спином вниз. При этом в запрещенной зоне легированных полупроводников появляются локализованные состояния электронов из-за примесных атомов. Вычисленное значение энергии нижнего края зоны проводимости для CoPO_4 составило -0.7 эВ, что более отрицательно, чем энергия расщепления воды, в то время как вычисленное значение энергии верхнего края валентной зоны составило 2.01 эВ, что более положительно, чем энергия выделения кислорода, которая составляет 1.23 эВ.

Ключевые слова: Fe- и Ni-легированный фосфат кобальта, теория функционала плотности, ширина запрещенной зоны, электронные характеристики

DOI: 10.31857/S0044457X24040071, EDN: ZYJKHQ

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время с быстрым развитием водородной энергетики все больше внимания уделяется получению водорода экологически чистым путем с помощью фотолиза воды. Особый интерес представляет разработка дешевых фотокатализаторов для диссоциации воды (на водород и кислород) под воздействием солнечного света.

Широкое применение в качестве фотокатализаторов нашли различные полупроводниковые материалы на основе переходных металлов, такие как оксиды [1–3], гидроксиды [4], сульфиды [5], нитриды [6], селениды [7], бориды [8], халькогениды [9] и фосфиды/фосфаты [10]. Однако, несмотря на высокую химическую инертность, экологичность и малую стоимость при изготовлении, многие из них имеют ряд существенных недостатков. А именно необходимость удовлетворять основным требованиям, предъявляемым к эффективному фотокаталитическому процессу: 1) с точки зрения

термодинамики, верхний край валентной зоны полупроводника должен располагаться более положительно, чем окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (+1.23 В относительно стандартного водородного электрода (ННЭ) при pH 0), а нижний край зоны проводимости должен быть позиционирован более отрицательно, чем потенциал восстановления H^+/H_2 (0 В относительно ННЭ при pH 0). Следовательно, минимальная энергия фотонов, термодинамически необходимая для возбуждения реакции, составляет 1.23 эВ; 2) ширина запрещенной зоны (E_g) полупроводника определяет спектр действия фотокатализатора – чем меньше значение E_g , тем более длинноволновый свет доступен для поглощения. Например, для поглощения видимого света необходимо $E_g < 3$ эВ, а наиболее широкозонные фотокатализаторы проявляют активность только при УФ-облучении. Существует ряд и других немаловажных условий для эффективного протекания фотокаталитического процесса разложения воды, что является основополагающим

при поиске новых фотокатализаторов для выделения кислорода и водорода [11].

В последнее время интенсивно исследуются новые материалы на основе фосфата/фосфида переходных металлов из-за их наиболее эффективной каталитической активности в реакции выделения водорода, а также их исключительной активности и стабильности. Помимо этого, изучение фосфатов каркасного строения обусловлено высокой химической и радиационной устойчивостью и способностью включать в кристаллическую структуру (легировать) катионы разного заряда и размера. Так, в работах [12, 13] представлены перспективы разработки фосфатов переходных металлов для реакции выделения кислорода (**РВК**) с высокой производительностью. Возможность включения различных щелочных металлов в труднорастворимую устойчивую структуру является важным достоинством фосфатов каркасного строения. Введение в состав каркасных фосфатов переходных металлов позволяет разрабатывать более дешевые монофазные матрицы и материалы с требуемыми свойствами.

В работе [14] сообщается о синтезе электрокатализатора (Co, Fe)PO₄ на основе фосфатного метода для реакции выделения водорода (**РВВ**) при щелочном расщеплении морской воды. (Co, Fe)PO₄ демонстрирует высокую активность и долговечность РВВ в щелочной природной морской воде (1 М КОН + морская вода), обеспечивая плотность тока 10 мА/см² при избыточном потенциале 137 мВ. Кроме того, измеренный потенциал электрокатализатора (Co, Fe)PO₄ при постоянной плотности тока –100 мА/см² остается весьма стабильным без заметной деградации в течение 72 ч при непрерывной работе в щелочной природной морской воде, что свидетельствует о его целесообразности для применения в морской воде. Примечательно, что фосфат железа, легированный кобальтом и никелем, обеспечивает наилучшие показатели электрохимического расщепления воды с точки зрения РВВ, РВК и общего расщепления воды. Допирование переходным металлом значительно повышает каталитическую активность, обеспечивая высокую плотность тока и малые избыточные потенциалы за счет улучшения электропроводности и процесса активации частичного переноса заряда с металла на металл. Кроме того, допирование приводит к изменениям в кристаллической структуре и морфологии конечного фотокатализатора. Мезопористость и синергетическое взаимодействие обоих атомов металла приводят к улучшению характеристик по сравнению

с чистым фосфатом железа. Соединения, имеющие атомы металлов в более высоком валентном состоянии, приводят к образованию высокоадсорбированных на поверхности промежуточных продуктов. В процессе длительного катализа происходит переход состояний Co²⁺ и Fe²⁺ в состояния с более высокой степенью окисления. Результаты спектроскопических исследований указывают на то, что активное состояние катализатора состоит из кластеров со смешанной валентностью Co^{2+/3+} и Fe^{2+/3+}. Переход от кристаллической к аморфной мезопористой структуре, синергетическое взаимодействие металлов Co и Fe, а также электронный переход в высшие состояния приводят к значительному повышению эффективности общего разложения воды.

Авторами работы [15] исследованы фотоэлектрохимические характеристики гетерогенной системы Co₃(PO₄)₂, модифицированной восстановленным оксидом графена (**RGО**), в реакции выделения водорода. В частности, показано, что Co₃(PO₄)₂, закрепленный на нанолитах RGО, обладает повышенной фотокаталитической активностью. Было отмечено, что повышение фотоактивности обусловлено, главным образом, ступенчатой системой гетероперехода II типа, в которой фотоиндуцированные электроны из трехмерного каркаса Co₃(PO₄)₂ переходят на двумерный RGО и приводят к уменьшению рекомбинации зарядов, что подтверждается данными спектроскопии фотолюминесценции. Методом Кубелки–Мунка рассчитано значение запрещенной зоны Co₃(PO₄)₂, равное 2.35 эВ. К сожалению, катализаторы на основе соединений кобальта, в том числе CoPO₄, остаются относительно малоизученными с точки зрения фотокаталитического выделения водорода, несмотря на то, что они являются эффективными светоулавливающими материалами и выступают в качестве сильных медиаторов электронов [16–18].

С другой стороны, привлекательность соединений с фосфатными группами обусловлена наличием индуктивного эффекта и обеспечением хорошей ионной проводимости благодаря возникновению каналов между громоздкими группами PO₄³⁻. Отсутствие дальнего порядка в аморфных полупроводниках может приводить к образованию в запрещенной зоне *in-gap* электронных состояний, связанных с дефектами или допированными элементами, которые соответствуют внутреннему свойству неупорядоченного материала [19]. Способность соединений фосфатов переходных металлов осуществлять окислительно-восстановительные реакции на своей поверхности зависит

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки для $\text{Co}(\text{PO}_4)$, $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ и $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.05$), рассчитанные с использованием метода $\text{LDA} + U$, и экспериментальные данные для сравнения

Параметр элементарной ячейки, Å	$\text{Co}(\text{PO}_4)$	$\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$	$\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$	Эксперимент [22]
<i>a</i>	9.28	9.58	9.55	9.58
<i>b</i>	5.11	5.01	5.03	5.79
<i>c</i>	4.25	4.21	4.15	4.77

от величины запрещенной зоны относительно свободных энергий интересующих реакций. Реакции термодинамически благоприятны, если их свободные энергии расположены в зоне запрещенной энергии. Поэтому очень важно иметь представления об электронной структуре соединений фосфатов переходных металлов.

В настоящей работе с использованием метода теории функционала плотности (DFT) в рамках локального приближения плотности исследованы электронные состояния, структуры зон, свойства связи наряду с электронной проводимостью каркасных соединений CoPO_4 , $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$, и $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$. Определена ширина запрещенной зоны исследуемых структур, а также проанализированы способности этих соединений осуществлять окислительно-восстановительные реакции. Результаты показывают, что зонные структуры $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ анизотропны. Ширина запрещенной зоны для электронных состояний со спином вверх отличается от зоны электронных состояний со спином вниз, которые имеют несколько энергетических щелей над уровнем Ферми. Плотность состояний электронов со спином вверх вблизи уровня Ферми, очевидно, больше, чем у электронов со спином вниз.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчеты электронной структуры фосфата кобальта были выполнены в рамках теории функционала локальной плотности $\text{LDA} + U$ [20], учитывающей одноатомные кулоновские корреляции и обмен, с использованием программного пакета Quantum Espresso [21]. Энергии адсорбции и спин-зависимые центры полос рассчитывали в рамках DFT с использованием обменно-корреляционного функционала с параметризацией Пердью–Бурке–Эрнзергофа, основанного на обобщенно-градиентном приближении (GGA LDA). Волновые функции были разложены на плоские волны и ограничены энергией 400 эВ. Для оптимизации геометрии и расчета электронной

структуры исследуемых систем использовали суперячейку, состоящую из 48 атомов и Монкхорст–Пак сетки с $8 \times 8 \times 8$ *k*-точками (рис. 1). В расчете использовали следующие электронные конфигурации: для атомов Co – $[\text{Ar}]4s^24p^03d^7$, для атомов P – $[\text{Ne}]3s^23p^3$, O – $[\text{He}]2s^22p^4$, Ni – $[\text{Ar}]4s^24p^03d^8$, Fe – $[\text{Ar}]4s^23d^6$. Электроны в полностью заполненной оболочке [Ar, Ne, He] относили к остову. Влияние валентных электронов учитывали путем использования ультрамягких (ultrasoft Vanderbilt) псевдопотенциалов. Положения атомов и параметры ячейки чистого CoPO_4 были оптимизированы квазиньютоновским методом с использованием алгоритма BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) до уменьшения сил в пределах $0.01 \text{ эВ}/\text{Å}$ для атомов, не подвергавшихся ограничениям, и были сравнены с экспериментальными данными. Размеры решетки чистого CoPO_4 , полученные методом $\text{LDA} + U$, показаны в табл. 1. Расчетные данные $a = 9.28$, $b = 5.11$, $c = 4.25 \text{ Å}$ удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями решетки, полученными в работе [22], где $a = 9.58$, $b = 5.79$, $c = 4.77 \text{ Å}$. В оптимизированной геометрии CoPO_4 атомы кобальта были заменены атомами железа или никеля и также были оптимизированы с использованием алгоритма BFGS.

Таблица 2. Значения запрещенной зоны и магнитных моментов $\text{Co}(\text{PO}_4)$, $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ и $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ при $x = 0.05$ в различных значениях коррекции Хаббарда

Метод	$U_{\text{Co}3d}$	$J_{\text{Co}3d}$	E_g	E_{CB}	E_{VB}	μ_B
	эВ					
$\text{Co}(\text{PO}_4)/\text{LDA}$	0	0	0.4	–	–	0.0
$\text{Co}(\text{PO}_4)/\text{LDA}$	4.0	2.0	2.5	–	–	2.7
$\text{Co}(\text{PO}_4)/\text{LDA}$	5.0	2.0	2.7	–0.69	2.01	2.98
$\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{LDA}$	5.0	2.0	3.4	–0.32	3.08	2.97
$\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4/\text{LDA}$	5.0	2.0	3.45	–0.32	3.13	2.95
Эксперимент [22]			2.7			3.1

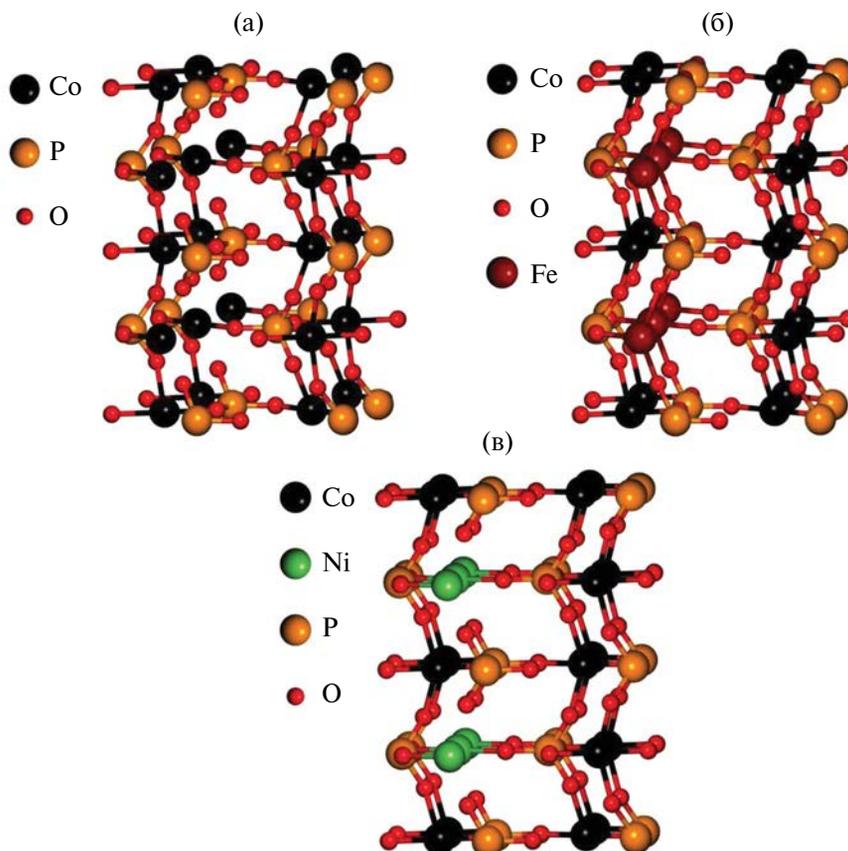


Рис. 1. Структура кристаллов CoPO_4 (а), $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ (б) и $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ (в), использованная в расчетах. Красным цветом обозначены атомы кислорода, желтым – фосфора, темно-зеленым – кобальта.

Основной погрешностью расчетов полупроводников методом теории функционала электронной плотности является широко известное занижение значения ширины запрещенной зоны. Для компенсации этой погрешности нами был использован метод введения одноцентровых поправок Хаббарда к U -кулоновским и J -обменным взаимодействиям в атомах (LDA + U). Параметр U , используемый в данном методе расчета, представляет собой эмпирически подбираемую величину, а параметр J , характеризующий обменное взаимодействие, был взят равным 2 эВ для всех проведенных расчетов [23, 24]. Путем варьирования комбинаций параметров U и J проведена серия расчетов с целью получения экспериментально наблюдаемого значения ширины запрещенной зоны для чистого CoPO_4 , которое составило 2.7 эВ. При различных значениях параметра U были найдены значения ширины запрещенной зоны и спинового магнитного момента для атома кобальта. Эти результаты, а также значения, экспериментально полученные авторами работ [27,

28], представлены в табл. 2. Таким образом, для атома кобальта использовали величины U и J , равные 5.0 и 2.0 эВ соответственно.

В настоящей работе были рассмотрены различные структуры фосфатов кобальта, включая моноклинную и орторомбические симметрии кристаллов. Все исследованные структуры взяты из базы данных The Materials Project [25]. Хотя на веб-сайте Materials project орторомбические структуры CoPO_4 с симметрией $Pna2_1$ и $Pnma$ обозначены как экспериментально не обнаруженные, тем не менее в работах [22, 26] были исследованы структуры CoPO_4 с симметрией $Pna2_1$ и $Pnma$, легированные атомами лития. На рис. 1а–1в показана геометрия как чистого кобальт фосфата, так и Fe- или Ni-легированного кобальт фосфата. Кристаллическая структура CoPO_4 описывается элементарной ячейкой, принадлежащей орторомбической симметрии $Pna2_1$ и содержит 24 базисных атома. Постоянные решетки для исследованных систем приведены в табл. 1. Атомы Co в структуре CoPO_4 шестикратно координированы атомами O, причем

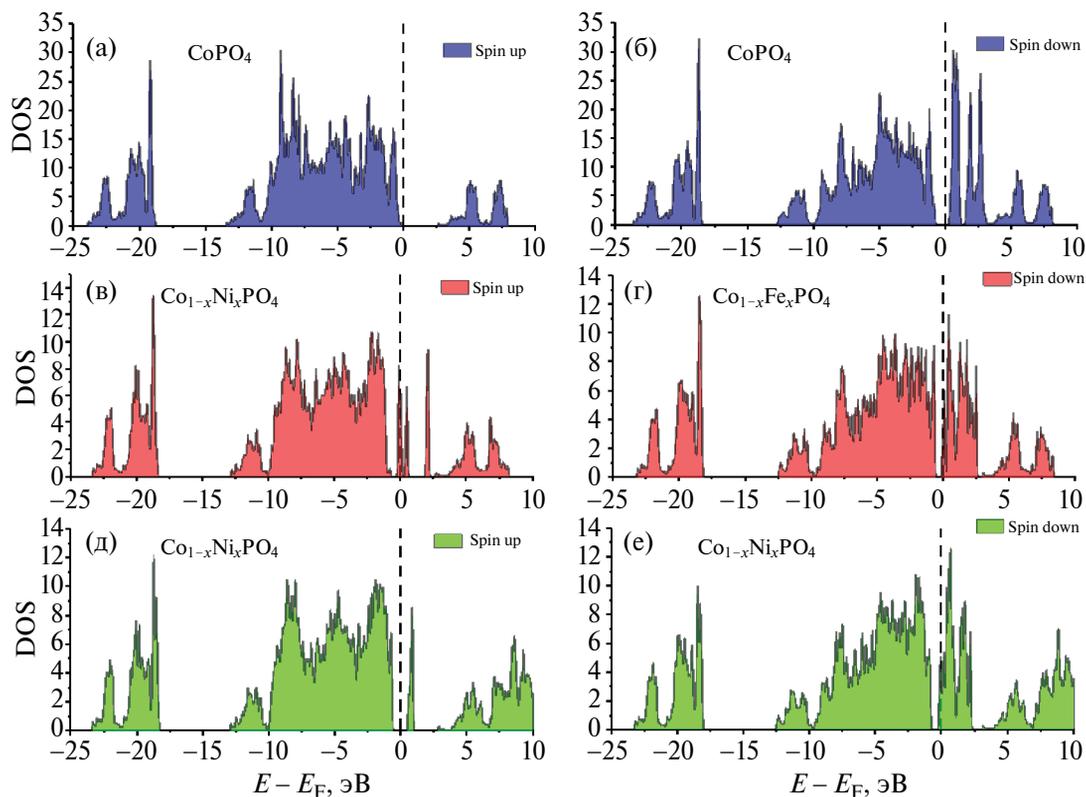


Рис. 2. Плотность электронных состояний (DOS) со спином вверх и вниз для чистого CoPO_4 (а, б), а также CoPO_4 , легированного железом (в, г) и никелем (д, е). Нулевая энергия берется на уровне Ферми, левая половина рисунков отображает состояние со спином вверх, а правая – состояние со спином вниз.

таким образом, что имеются три ближайших атома O на расстоянии 1.85 \AA и три следующих за ближайшими атомами O на расстоянии 1.98 \AA , при этом атомы P имеют тетраэдрическую координацию. Моделирование легированного CoPO_4 производили путем замещения одного из атомов кобальта атомами никеля и железа суперячейки типа $2 \times 1 \times 1$, состоящей из 48 атомов, полученной двукратной трансляцией элементарной ячейки CoPO_4 вдоль x -вектора трансляции. В расчетах использовали кристаллические структуры $\text{Co}_8(\text{PO}_4)_8$, $\text{Co}_7\text{Fe}(\text{PO}_4)_8$, и $\text{Co}_7\text{Ni}(\text{PO}_4)_8$, которые соответствуют ~5%-ному допированию чистого $\text{Co}_8(\text{PO}_4)_8$ атомами железа и никеля (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура энергетических зон CoPO_4

На рис. 2а–2г показано сравнительное исследование парциальных плотностей электронных состояний для электронов со спинами вверх и вниз для $\text{Co}(\text{PO}_4)$ и Fe- и Ni-легированного $\text{Co}(\text{PO}_4)$. Волновые функции $O2p$ и $\text{Co}3d$ сильно

локализованы, а состояния $O2p$ энергетически очень близки к состояниям $\text{Co}3d$, что свидетельствует о значительно сильном взаимодействии между $O2p$ и $\text{Co}3d$. Верхние уровни валентной зоны $\text{Co}(\text{PO}_4)$ могут быть разложены на три основные области, а миноритарных спиновых состояний – пять: связывающие состояния σ , формируемые связями Op ; в средней – связующие состояния t_{1u} ; и в верхней – антисвязующие $Op\pi^*$ -состояния, где гибридизация с t_{2g} -электронами Co незначительна. Плотность электронных уровней со спинами вверх в валентной зоне $\text{Co}(\text{PO}_4)$ DOS отсутствует примерно с -18.14 до -13 эВ и однородно распределяется от -13 до 0 эВ. Уровни в зоне проводимости равномерно распределяется до 8 эВ. Ширина запрещенной зоны для электронов со спинами вверх $E_g^u = 2.7$ эВ. Распределение DOS для электронов со спинами вниз в валентной зоне значительно меньше вблизи уровня Ферми и распространяется приблизительно от -12.5 до -1.0 эВ, и имеется небольшое незаполненное состояние вблизи уровня Ферми от -1.1 эВ. В случае электронов со спинами вниз ширина запрещенной зоны имеет значения

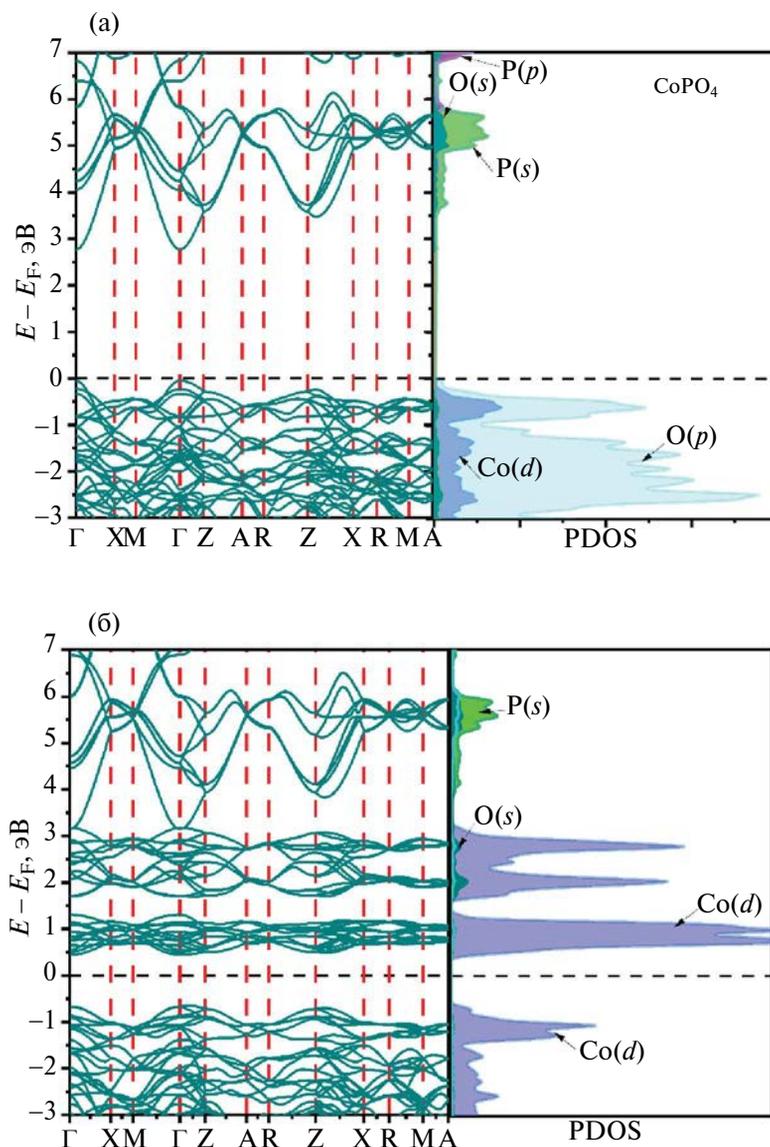


Рис. 3. Структура энергетических зон и парциальные плотности состояний системы CoPO_4 для электронов со спинами вверх (а) и для электронов со спинами вниз (б). Для этого кристалла зонные структуры для электронов с различным направлением спина отличаются друг от друга, что приводит к неодинаковым по величине запрещенным зонам и составляют $E_g^u = 2.7$ эВ и $E_g^d = 1.1$ эВ.

$E_g^d = 2.31$ эВ, и в середине запрещенной зоны появляются локальные вакантные электронные состояния в основном за счет d -уровней атома кобальта.

На рис. 2в, 2г представлены плотности электронных состояний для $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$. При допировании фосфата кобальта атомами железа ширина запрещенной зоны немного увеличивается по сравнению с чистым CoPO_4 и достигает до 3.4 эВ для электронов с доминирующим направлением спина. Уровни электронной зоны $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ состоят из пяти основных областей, где миноритарных

спиновых состояний четыре. В спектре плотности электронных состояний со спином вверх и вниз в запрещенной зоне образуются вакантные d -орбитальные состояния атома Fe.

На рис. 2г, 2д показаны плотности электронных состояний для $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$. При допировании фосфата кобальта атомами никеля ширина запрещенной зоны немного увеличивается, как и в случае легирования атомами Fe, и составляет 3.45 эВ для электронов с доминирующим направлением спина. В запрещенной зоне наблюдаются

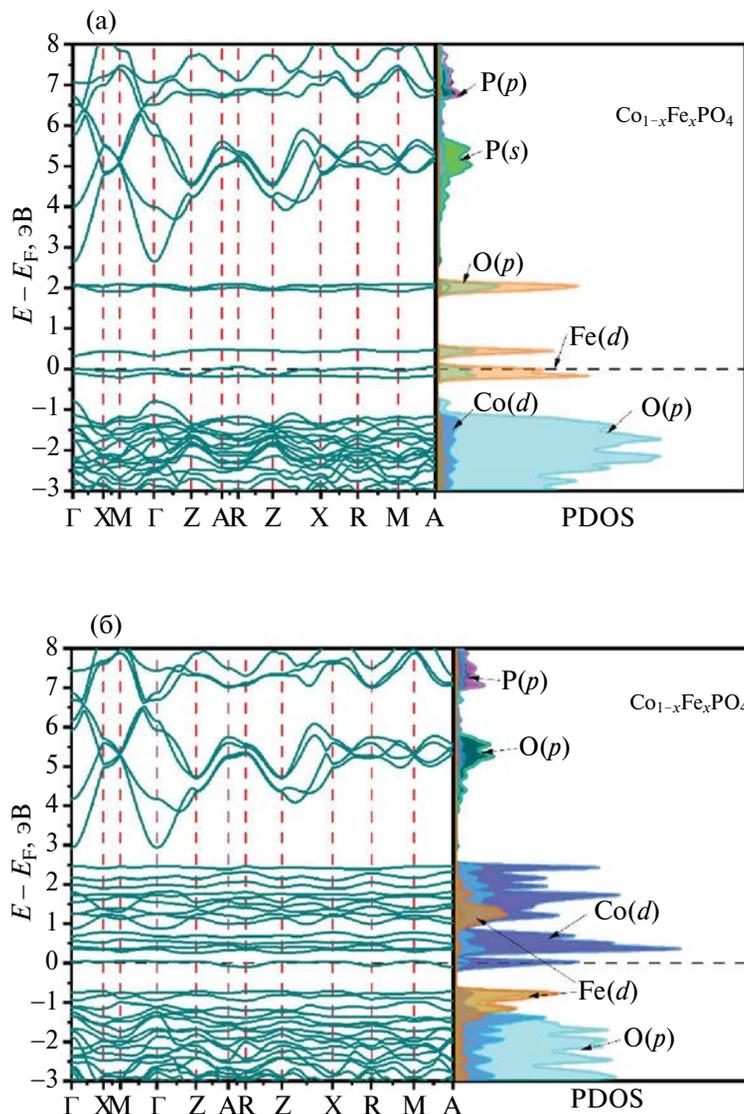


Рис. 4. Структура энергетических зон и парциальные плотности состояний системы $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ для электронов со спинами вверх (а) и для электронов со спинами вниз (б).

несколько локализованных электронных уровней, где атомы Ni участвуют в локализации дефектного состояния. Образование локальных электронных уровней может быть связано с тем, что большая часть легирующей примеси индуцирует состояния “ловушки” (“trap states”) в середине запрещенной зоны исследуемой системы, которые ответственны за более высокую электронно-дырочную рекомбинацию, тем самым снижая эффективность [27].

Структурные характеристики

Систематические исследования показали, что экспериментально наблюдаемую величину запрещенной зоны для CoPO_4 можно получить при

поправке для атома $\text{Co}3d$: $U = 5.0$, $J = 2.0$. В табл. 2 представлены результаты для величин запрещенной зоны и магнитных моментов фосфата кобальта при различных значениях параметров коррекции Хаббарда U и J . Значения U и J были выбраны для воспроизведения экспериментально наблюдаемого магнитного момента и энергии запрещенной зоны. При $U = 5.0$ и $J = 2.0$ рассчитанное значение $E_g = 2.7$ эВ и эффективный магнитный момент системы CoPO_4 получен как 2.98μ , что вполне совпадает с результатом работы [22].

Методом DFT зафиксировано изменение запрещенной зоны при легировании атомами Fe и Ni. В качестве примера на рис. 3–5 приведены

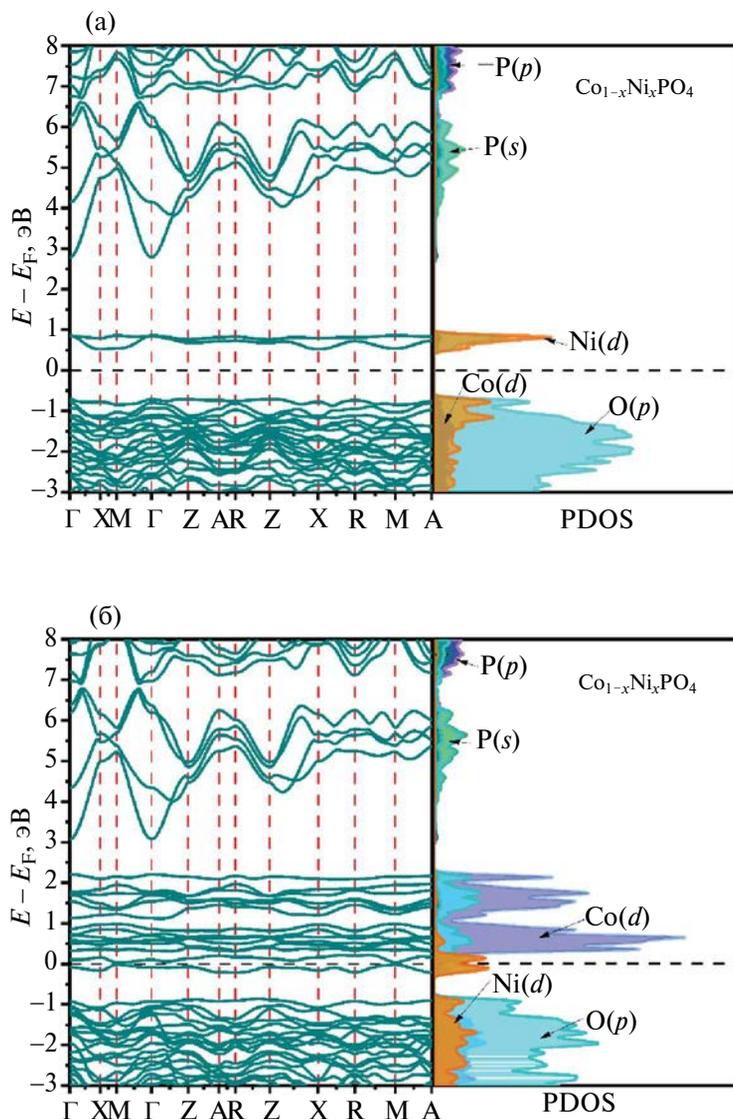


Рис. 5. Структура энергетических зон и парциальные плотности состояний системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ для электронов со спинами вверх (а) и для электронов со спинами вниз (б).

зонные структуры CoPO_4 и Fe- и Ni-легированного $\text{Co}(\text{PO}_4)$ соответственно. Общий вид рассчитанной зонной структуры CoPO_4 (рис. 3) хорошо согласуется с зонными структурами CoPO_4 , полученными ранее другими расчетными методами [28, 29]. CoPO_4 является прямозонным полупроводником с вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна Γ -точки. Ширина запрещенной зоны составляет $E_g = 2.7$ эВ. Спиновая поляризация вблизи уровня Ферми усиливается в случае допирования атомами никеля (рис. 4). Экспериментальные значения E_g для кристаллического CoPO_4 лежат в интервале 2.35–2.8 эВ [30, 31]. В соответствии с экспериментом валентная зона

CoPO_4 состоит из двух подзон, разделенных ионной щелью. В стандартной интерпретации нижняя валентная зона сформирована $2s$ -орбиталями Co с примесью $3s$ -, $3p$ -состояний P. Верхняя валентная зона сформирована $3d$ -орбиталями Co и $3s$ - и $3p$ -орбиталями O. В соответствии с дипольными правилами отбора на $P2p$ -уровень разрешены переходы с $P3s$ -состояний (одноцентровые локальные переходы).

Допирование CoPO_4 атомами никеля и железа приводит к появлению в энергетическом спектре кристалла набора уровней энергии. Значение запрещенной зоны для $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ равно 3.45 эВ, а для $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ – 3.4 эВ. В частности,

появляются дополнительные уровни в запрещенной зоне, которые заполнены d -электронами Fe и p -электронами O (рис. 4а). Незаполненные уровни, связанные с наличием дефекта, появляются ниже дна зоны проводимости. Эти локальные уровни расположены в среднем на 0.5 эВ ниже дна полосы проводимости и соответствуют незанятым состояниям.

Способность электронов переходить на поверхность адсорбированных молекул связана со значением окислительно-восстановительного потенциала и положением краев полос [32]. Положения краев полос были определены по абсолютной электроотрицательности и величине запрещенной зоны относительно каталитических свойств фотокатализаторов, используя формулы (1) и (2) [13]:

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g, \quad (1)$$

$$E_{CB} = -[\chi(A)^a \chi(B)^b \chi(C)^c]^{1/(a+b+c)} + E_H + 1/2E_g, \quad (2)$$

где E_{VB} и E_{CB} означают верхний край валентной зоны и нижний край зоны проводимости соответственно; χ – среднегеометрическое значение электроотрицательности атомов по Малликену, свободная энергия электрона E_H равна 4.5 эВ по водородной шкале [33] и E_g – величина запрещенной зоны, полученная методом LDA + U (табл. 2). Формула (2) предоставляет возможность оценить края валентной зоны и зоны проводимости через электроотрицательность атомов в системе и значения запрещенной зоны полупроводника. Исследования, представленные в работе [34], показывают, что сумма такой величины и ширины запрещенной зоны (ΔE) может представлять значение энергии крайней границы фотоэффекта, как описано уравнением (2). Иными словами, значение сродства к электрону и электроотрицательность в этих случаях характеризуют валентную зону структуры. Абсолютная электроотрицательность определена ~6.52 эВ для всех рассматриваемых систем. Значение энергии нижнего края зоны проводимости E_{CB} для CoPO_4 , $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$, и $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ составляет -0.69, -0.32 и -0.32 эВ соответственно (табл. 2). Это подтверждает, что зона проводимости расположена более отрицательно, чем энергия выделения водорода. Значение энергии верхнего края валентной зоны E_{VB} для этих систем составляет 2.01, 3.13 и 3.08 эВ соответственно. Исходя из положения валентной зоны и зоны проводимости, а также ширины запрещенной зоны, можно рассматривать

исследуемые системы как подходящие для фотокатализаторов электрокатализа разложения воды в спектре видимого и УФ-света.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что в данной работе систематически исследованы электронные состояния, зонная структура и свойства связи кристаллических структур CoPO_4 , $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ и $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$. Плотность электронных состояний спином вверх и спином вниз имеет разные энергетические щели. Установлено, что введение атомов Fe и Ni в фосфатный каркас приводит к увеличению значения ширины запрещенной зоны электронных состояний со спином вверх с 2.7 эВ для чистого CoPO_4 к 3.4 и 3.45 эВ для $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ и $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$. При этом в запрещенной зоне легированных полупроводников появляются локализованные состояния электронов из-за примесных атомов. Вычисленная энергия края зоны проводимости расположена более отрицательно, чем энергия выделения водорода, а вычисленная энергия верхнего края валентной зоны позиционирована более положительно, чем энергия выделения кислорода, которая составляет 1.23 эВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке фонда Государственных программ фундаментальных исследований Республики Узбекистан.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raj D., Scaglione F., Fiore G. et al. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 5. P. 1313. <https://doi.org/10.3390/nano11051313>
2. Pecherskaya M.D., Butanov K.T., Ruzimuradov O.N. et al. // *Glass Phys.Chem.* 2022. V. 48. № 4. P. 327. <https://doi.org/10.1134/S1087659622040101>
3. Saidov K., Shrawan R., Razzokov J. et al. // *E3S Web of Conferences*. 2023. V. 402. № 14038. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202340214038>
4. Gicha B.B., Tufa L.T., Kang S. et al. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 6. P. 1388. <https://doi.org/10.3390/nano11061388>
5. D'yachkov E.P., D'yachkov P.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 9. P. 1152. <https://doi.org/10.1134/S0036023619090080>

6. Peng X., Pi C., Zhang X. et al. // *Sustain. Energy Fuels*. 2019. V. 3. № 2. P. 366.
<https://doi.org/10.1039/c8se00525g>
7. Liu B., Zhao Y.F., Peng H.Q. et al. // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. № 19. P. 1606521.
<https://doi.org/10.1002/adma.201606521>
8. Jiang Y., Lu Y. // *Nanoscale*. 2020. V. 12. № 17. P. 9327.
<https://doi.org/10.1039/d0nr01279c>
9. Sumesh C.K., Peter S.C. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 34. P. 12772.
<https://doi.org/10.1039/c9dt01581g>
10. Geng Z., Yang M., Qi X. et al. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2019. V. 94. № 5. P. 1660.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5937>
11. Rodionov I.A., Zvereva I.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. № 3. P. 248.
<https://doi.org/10.1070/rcr4547>
12. Kim C., Lee S., Kim S.H. et al. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 11. P. 2989.
<https://doi.org/10.3390/nano11112989>
13. Samal A., Swain S., Satpati B. et al. // *ChemSusChem*. 2016. V. 9. № 22. P. 3150.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201601214>
14. Liu X., Lai H., Li J. et al. // *Photochem. Photobiol. Sciences*. 2022. V. 21. № 1. P. 49.
<https://doi.org/10.1007/s43630-021-00139-2>
15. Lutterman D.A., Surendranath Y., Nocera D.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 11. P. 3838.
<https://doi.org/10.1021/ja900023k>
16. Barroso M., Cowan A.J., Pendlebury S.R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 38. P. 14868.
<https://doi.org/10.1021/ja205325v>
17. Ejsmont A., Jankowska A., Goscianska J. // *Catalysts*. 2022. V. 12. № 2. P. 110.
<https://doi.org/10.3390/catal12020>
18. Zhang J., Sun W., Ding X. et al. // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 3. P. 526.
<https://doi.org/10.3390/nano13030526>
19. Surendranath Y., Kanan M.W., Nocera D.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 46. P. 16501.
<https://doi.org/10.1021/ja106102b>
20. Lutfalla S., Shapovalov V., Bell A.T. // *J. Chem. Theory. Comput.* 2011. V. 7. № 7. P. 2218.
<https://doi.org/10.1021/ct200202g>
21. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. V. 21. № 39. P. 5502.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
22. Ehrenberg H., Bramnik N.N., Senyshyn A. et al. // *Solid State Sci.* 2009. V. 11. № 1. P. 18.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.04.017>
23. de la Peña O'Shea V.A., Moreira I. de P.R., Roldán A. et al. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. № 2. P. 4701.
<https://doi.org/10.1063/1.3458691>
24. Emmeline Yeo P.S., Ng M.F. // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. № 19. P. 9287.
<https://doi.org/10.1039/c6ta10674a>
25. Jain A., Ong S.P., Hautier G. et al. // *APL Mater.* 2013. V. 1. № 1. P. 011002.
<https://doi.org/10.1063/1.4812323>
26. Ludwig J., Nilges T. // *J. Power Sources*. 2018. V. 382. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.038>
27. Gahlawat S., Singh J., Yadav A.K. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 36. P. 20463.
<https://doi.org/10.1039/c9cp04132j>
28. Gerken J.B., McAlpin J.G., Chen J.Y.C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 36. P. 14431.
<https://doi.org/10.1021/ja205647m>
29. Lyons M.E.G., Brandon M.P. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008. V. 3. № 12. P. 1386.
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15533-7](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15533-7)
30. Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M. // *Angewandte Chemie – International Edition*. 2011. V. 50. № 32. P. 7238.
<https://doi.org/10.1002/anie.201007987>
31. Delmas C., Cherkaoui F., Nadiri A. et al. // *Mater. Res. Bull.* 1987. V. 22. № 5. P. 631.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(87\)90112-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90112-7)
32. Zhu Y.P., Ren T.Z., Yuan Z.Y. // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. № 9. P. 4258.
<https://doi.org/10.1039/c5cy00107b>
33. Pearson R.G. // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. № 4. P. 734.
<https://doi.org/10.1021/ic00277a030>
34. Соммер А. Фотоэмиссионные материалы / Пер. с англ. под ред. Мусатова А.Л. М.: Энергия, 1973.

**ELECTRONIC STRUCTURE
OF COBALT PHOSPHATES $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ DOPED WITH IRON
AND NICKEL ATOMS**

**M. D. Pecherskaya^a, * O. A. Galkina^b,
O. N. Ruzimuradov^c, Sh. I. Mamatkulov^a**

^a*Institute of Materials Science, Uzbekistan Academy of Sciences,
Tashkent, 100084 Uzbekistan*

^b*Institute of Chemistry and Physics of Polymers, Uzbekistan Academy of Sciences,
Tashkent, 100128 Uzbekistan*

^c*Turin Polytechnic University in Tashkent, Tashkent, 100095 Uzbekistan*

*e-mail: mariya.pecherskaya@yahoo.com

In this research, the electronic states, band structures, and bond properties of the framework compounds of CoPO_4 , $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$, and $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ were investigated by the density functional theory calculations. The potential capabilities of these systems in the photocatalytic water splitting to produce hydrogen were analyzed. The spin-up electron densities of states for the CoPO_4 , $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$, and $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ systems have band gaps of 2.7, 3.4, and 3.45 eV, respectively. The band of spin-down electron states has several energy gaps above the Fermi level. The density of states of electron with spin up near the Fermi level is obviously greater than that of electrons with spin down. In this case, localized states of electrons appear in the band gap of doped semi-conductors due to impurity atoms. The calculated value of the energy at the lower edge of the conduction band for CoPO_4 was -0.7 eV, which is more negative than the energy required for water splitting. Meanwhile, the calculated value of the energy at the upper edge of the valence band was 2.01 eV, which is more positive than the oxygen evolution energy of 1.23 eV.

Keywords: Fe- and Ni-doped cobalt phosphate, density functional theory, band gap, electronic characteristics

УДК 541.57,546.3

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОЛАНА И ЕГО СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ И СИЛИКАТНОМ ГИДРОГЕЛЕ

© 2024 г. Г. О. Новицкий^{a, *}, А. А. Медведева^a, А. В. Кошкин^a,
А. И. Ведерников^a, Н. А. Лобова^{a, b}

^aНИИЦ “Курчатовский институт”, ул. Новаторов, 7А-1, Москва, 119421 Россия

^bМосковский физико-технический институт (НИУ), ул. Институтская, 9, Долгопрудный, 141701 Россия

*e-mail: georg.nov97@gmail.com

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 22.01.2024 г.

Принята к публикации 23.01.2024 г.

Исследован процесс комплексообразования толана и α -циклодекстрина в воде, водно-этанольном растворе и силикатном гидрогеле на основе *тетракис*(2-гидроксиэтил)ортосиликата. Методами электронной и ¹H ЯМР-спектроскопии подтверждено образование комплекса в растворах, с помощью спектрофлуориметрического титрования определена константа устойчивости комплекса ($\lg K_{1:1} = 1.5$). Методом электронной спектроскопии подтверждено сохранение комплекса включения при получении геля.

Ключевые слова: толан, α -циклодекстрин, комплексы включения, флуоресценция, комплексообразование в воде, супрамолекулярные гели, константа устойчивости комплекса, электронная спектроскопия, спектроскопия ¹H ЯМР

DOI: 10.31857/S0044457X24040087, EDN: ZYHXKG

ВВЕДЕНИЕ

Супрамолекулярные образования характеризуются пространственным расположением своих компонентов, их архитектурой, “супраструктурой”, а также типами межмолекулярных взаимодействий, удерживающих компоненты вместе. Межмолекулярные взаимодействия являются более слабыми по сравнению с ковалентными связями, поэтому супрамолекулярные ассоциаты термодинамически менее стабильны, кинетически более лабильны и динамически более гибкие, чем молекулы [1].

Кавитанды создают для “гостя” устойчивое локальное микроокружение, что позволяет путем подбора кавитанда и растворителя варьировать свойства кавитата (супрамолекулярного комплекса включения), в том числе спектральные [2, 3].

В качестве перспективных соединений для исследований мы рассматриваем циклодекстрины, которые представляют собой органические макрогетероциклы. Их можно использовать как для изучения самосборки светочувствительных супрамолекулярных систем с участием фотоактивных молекул, так и для направленного синтеза

оптических молекулярных сенсоров, в основе функционирования которых лежит взаимодействие комплексов типа “гость-хозяин” между молекулой-кавитандом и подходящей по размеру молекулой-“гостем”. Свойства циклодекстринов зависят от размера макроциклической молекулы. С ростом числа глюкопиранозных фрагментов увеличивается размер внутренней полости молекулы-“хозяина”, что приводит к образованию комплексов “гость-хозяин” либо с большим числом малых молекул-“гостей”, либо с “гостями” большего размера [4]. Разнообразие компонентов и стехиометрических композиций комплексов на основе циклодекстринов обеспечивает возможность создания супрамолекулярных систем с заданными свойствами.

Ранее было обнаружено, что образование комплексов включения оказывает значительное влияние на спектральные и люминесцентные свойства молекулы кавитата, в некоторых случаях приводя к значительному разгоранию флуоресценции [5].

Толан (дифенилацетилен) является органическим сцинтиллятором [6], сцинтилляционные свойства его производных продолжают изучаться [7],

некоторые производные толана являются люминофорами и служат компонентами молекулярной электроники [8]. Максимумы поглощения и флуоресценции толана приходятся на ближнюю УФ-область спектра.

Супрамолекулярные комплексы и их спектральные свойства достаточно хорошо изучены для полярных [9, 10] либо заряженных [11] красителей, имеющих максимум поглощения или флуоресценции в видимой области. Подробное исследование неполярных люминофоров как компонентов супрамолекулярных систем не проводилось, что вызвало наш интерес к изучению комплексов толана.

Силикатные гидрогели в последние годы широко исследуются в роли перспективной матрицы для включения органических молекул, в том числе для создания новых лекарственных форм [12]. Вопросы сохранения и образования комплексов в силикатных гидрогелях изучаются экспериментальными и расчетными методами [13].

Благодаря условно жесткой структуре и способности к образованию димеров и тримеров без ковалентной сшивки циклодекстрины находят применение в модификации материалов, в том числе гелей [14]. Интерес вызывает вопрос сохранения супрамолекулярных органических комплексов в матрице гидрогеля и влияния гидрогеля на спектральные свойства “молекулы-гостя”.

Цель настоящей работы – изучение комплексобразования толана с α -циклодекстрином в растворах и силикатном гидрогеле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вещества и оборудование

Толан (дифенилацетилен, Sigma-Aldrich), α -циклодекстрин (Sigma-Aldrich), деионизированную воду (Honeywell), D_2O (Sigma-Aldrich), спектрально чистый MeCN (Biosolve) и тетраакис(2-гидроксиэтил)ортосиликат (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Водородный показатель измеряли на рН-метре Mettler Toledo S20

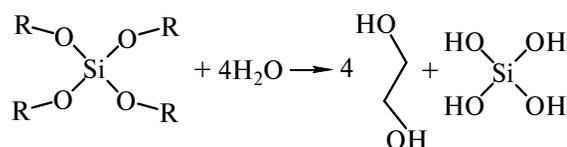


Рис. 1. Гидролиз THEOS.

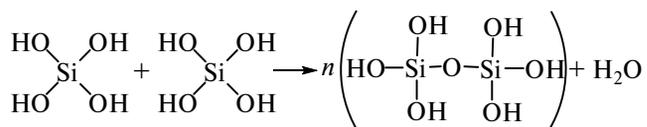


Рис. 2. Реакция поликонденсации.

SevenEasy с электродом XEROLYT. Спектры поглощения и флуоресценции измеряли на спектрофотометре Shimadzu 3101 PC и спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC в кварцевых кюветках со спектральным диапазоном 190–2500 нм (JVLAB) и длиной оптического пути 1 см в диапазоне 200–800 нм с шагом 1 нм при комнатной температуре. Спектры ПМП записывали на ЯМР-спектрометре Bruker Avance DRX-500.

Объекты и методы

Концентрация толана в D_2O составляла $\sim 5.0 \times 10^{-6}$ моль/л, в присутствии α -циклодекстрина (α -ЦД) – $\sim 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л. Контроль за концентрацией проводили методом УФ-спектрофотометрии.

С целью получения достаточной концентрации компонентов системы в жидкой фазе для спектральных исследований осуществляли подбор системы растворителей: H_2O , H_2O –EtOH (30–70 об. %).

Константы устойчивости комплексов определяли с помощью спектрофлуориметрического титрования. В процессе титрования в смеси H_2O –EtOH (30–70 об. %) концентрацию толана в растворах поддерживали равной $\sim 5.5 \times 10^{-5}$ моль/л,

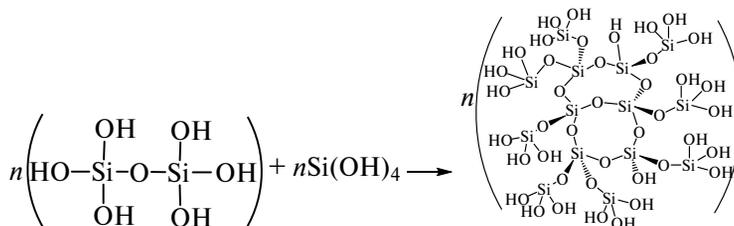


Рис. 3. Образование трехмерной матрицы геля.

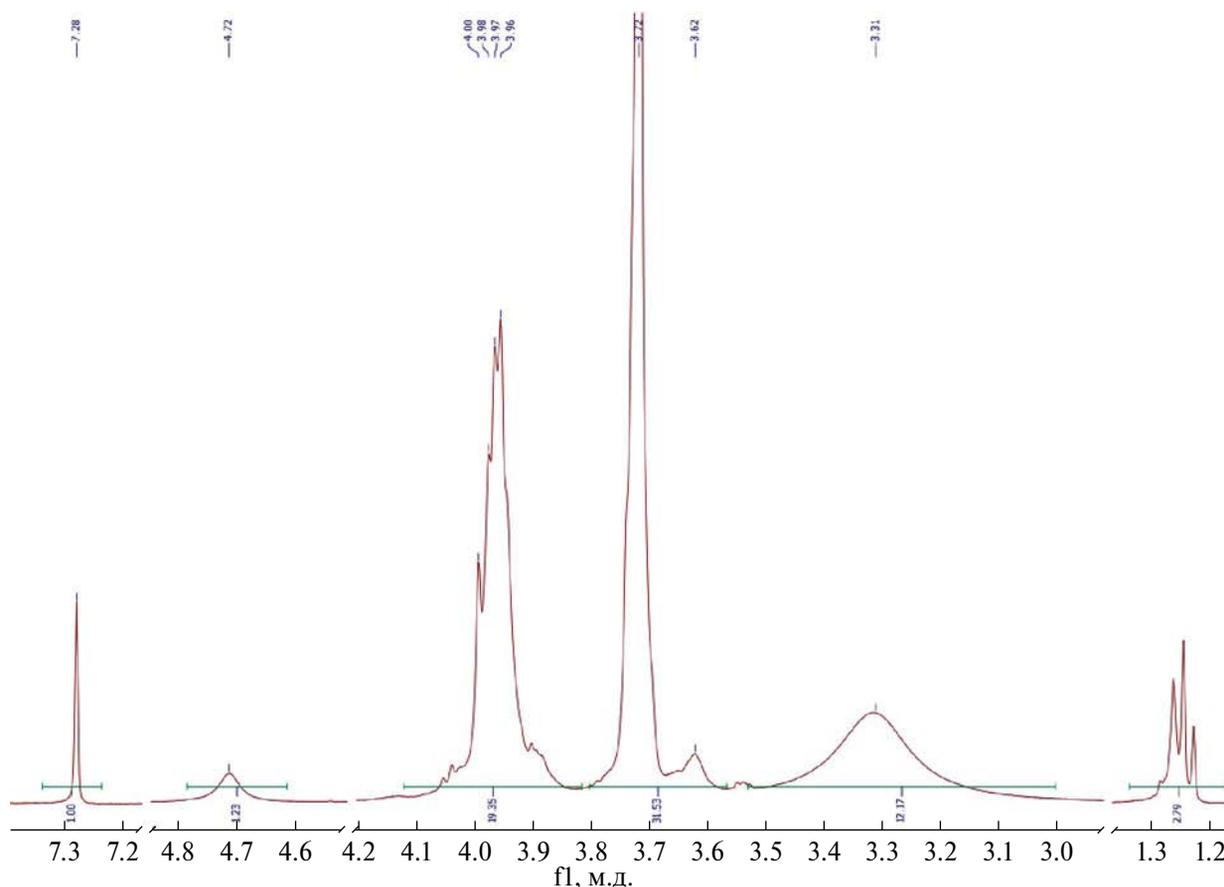


Рис. 4. ^1H ЯМР-спектр THEOS.

концентрацию α -циклодекстрина варьировали от 0 до 3.41×10^{-3} моль/л.

Для создания материалов на основе комплексов толана с α -ЦД использовали матрицы силикатных гидрогелей на основе прекурсора (исходного соединения) *тетракис*(2-гидроксиэтил)ортосиликата (THEOS). Синтез трехмерной матрицы геля осуществляли по известной методике [15] согласно схеме (рис. 1–3).

Добавку толана и α -ЦД (соответствующий избыток) осуществляли на первой стадии процесса. Концентрация толана в пересчете на конечный объем геля составляла 5.62×10^{-5} моль/л, концентрация α -ЦД – 5.7×10^{-3} моль/л.

Методика синтеза THEOS

Синтез THEOS проводили в соответствии с методом, описанным в работе [16]. Смесь тетраэтоксисилана (TEOS) и этиленгликоля в мольном соотношении 1 : 4 перемешивали в течение 20 ч при нагревании до 140°C в атмосфере аргона.

Контроль процесса осуществляли по измерению количества этилового спирта, выделившегося в процессе реакции. Остатки этилового спирта удаляли из реакционной смеси перегонкой под вакуумом. Чистоту продукта определяли с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии (рис. 4).

Получение гидрогелей

Получение гидрогелей проводили в закрытых парафинном стандартных пластиковых флуориметрических кюветах при температуре 23°C без перемешивания в процессе золь-гель синтеза. Спектральные характеристики полученных гелей измеряли через 8 и 200 ч после смешивания прекурсоров.

Для получения всех исследованных гелей в качестве прекурсора использовали THEOS, объем которого составлял 1/6 от объема смеси.

Для получения гелей в раствор, содержащий толан (1/100 от конечного объема), добавляли растворитель либо раствор циклодекстрина

(до 1/2 от конечного объема), воду или буферный раствор (до 5/6 от конечного объема), затем TNEOS и перемешивали.

Оптически прозрачные силикатные гидрогели в диапазоне 350–800 нм получали с использованием на предпоследней стадии буферного раствора с концентрацией $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 1 \times 10^{-6}$ моль/л и рН 9.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образование супрамолекулярной структуры в виде комплекса включения сопровождается переходом молекулы толана (рис. 5) из раствора в полость молекулы-кавитанда за счет гидрофобных взаимодействий. Оптимальные условия для получения комплекса включения наблюдаются

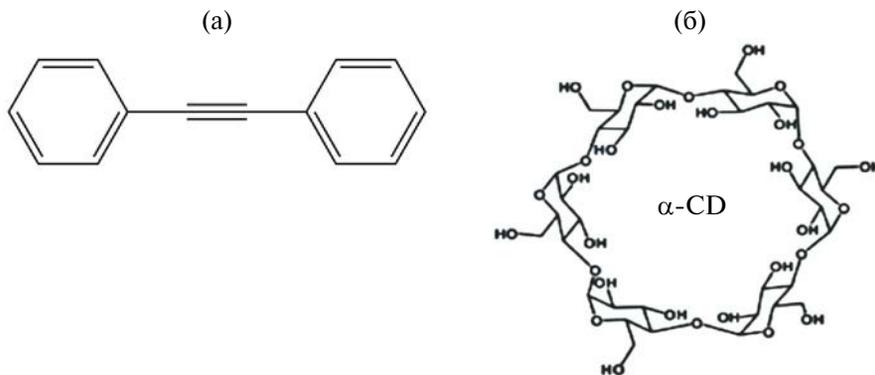


Рис. 5. Структурные формулы молекулы толана (а) и α -циклодекстрина (б).

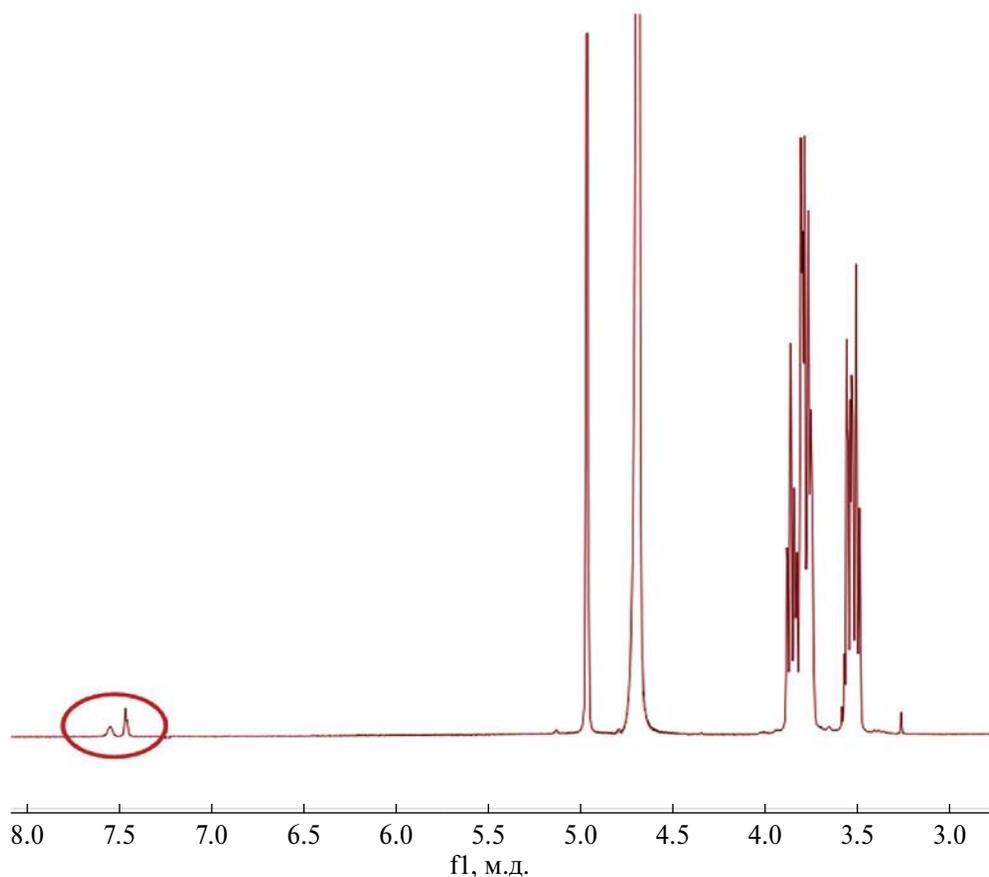


Рис. 6. Спектр ПМР смеси толан– α -циклодекстрин в D_2O , нарастание значимых пиков в ароматической области спектра.

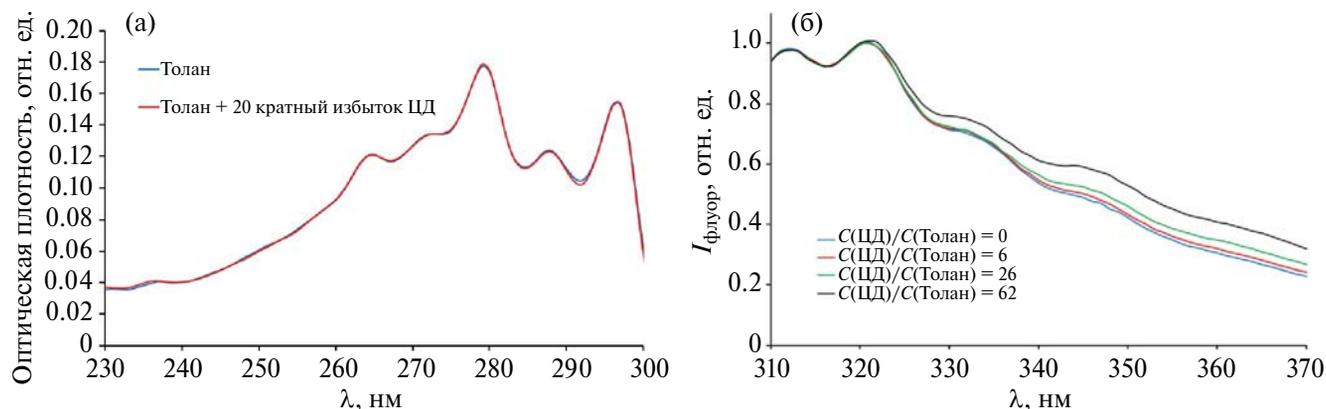


Рис. 7. Изменения спектров поглощения (а) и флуоресценции (б, $\lambda_{\text{ex}} = 295$ нм) при титровании толана раствором α -циклодекстрина.

при сравнительно высокой растворимости обоих компонентов системы и отсутствии конкуренции за комплексообразование (например, растворителя, сходного по диэлектрической проницаемости со значением для полости циклодекстрина). В водном растворе молекулы толана склонны к агрегации, поэтому в качестве кавитанда был выбран хорошо растворимый α -циклодекстрин, оптимально подходящий по размеру полости для образования комплекса включения стехиометрического состава 1 : 1.

Исследование методом ^1H ЯМР-спектроскопии

Исследования растворов толана и смеси толан– α -циклодекстрин в соотношении 1 : 100 в D_2O проводили в одинаковых условиях. В случае свободного толана спектрально значимой концентрации достичь не удалось, поэтому сигналы протонов толана в ароматической части спектра отсутствовали (контроль концентрации осуществляли методом электронной спектроскопии), в то время как в смеси с кавитандом концентрация толана, по данным электронной спектроскопии, возрастала на порядок (рис. 6), что может свидетельствовать об образовании комплекса включения.

На фоне сигналов α -ЦД в алифатической области спектра наблюдаются две группы сигналов протонов толана в ароматической области: уширенные при $\delta = 7.54\text{--}7.59$ м.д., соответствующие сигналам протонов фенильного кольца, расположенным в *орто*-положении к заместителю, и при $\delta = 7.47\text{--}7.49$ м.д., соответствующие сигналам протонов, расположенных

в *мета*- и *пара*-положениях. Подобную картину сигналов протонов, характерных для толана, наблюдали ранее в хлороформе [17].

Спектрофотометрическое и спектрофлуориметрическое титрование

Согласно данным [18, 19], коэффициент экстинкции толана в органических неполярных растворителях достигает $\sim 3 \times 10^4$ л/(моль см) (гептан). Для исследования процесса комплексообразования методом электронной спектроскопии необходима концентрация толана $\sim 3 \times 10^{-5}$ моль/л. Для достижения такой концентрации растворимость должна составлять $\sim 6 \times 10^{-3}$ г/л. Поскольку растворимость толана в чистой воде не достигает значения 1×10^{-5} М, нами была подобрана система растворителей H_2O – EtOH (30–70 об. %) как наиболее удачная с точки зрения растворимости обоих компонентов супрамолекулярной системы и не являющаяся конкурентной комплексообразованию.

В ходе спектрофотометрического титрования при достижении 20-кратного мольного избытка не наблюдалось существенных изменений спектра поглощения (рис. 7а).

При спектрофлуориметрическом титровании фиксируется постепенное увеличение интенсивности флуоресценции преимущественно в длинноволновой части спектра (рис. 7б, $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 321$ нм), что свидетельствует об увеличении доли толана, находящегося в форме комплекса включения.

Образование комплекса стехиометрии 1 : 1, в котором молекула углеводорода погружена в гидрофобный карман молекулы-кавитанда,

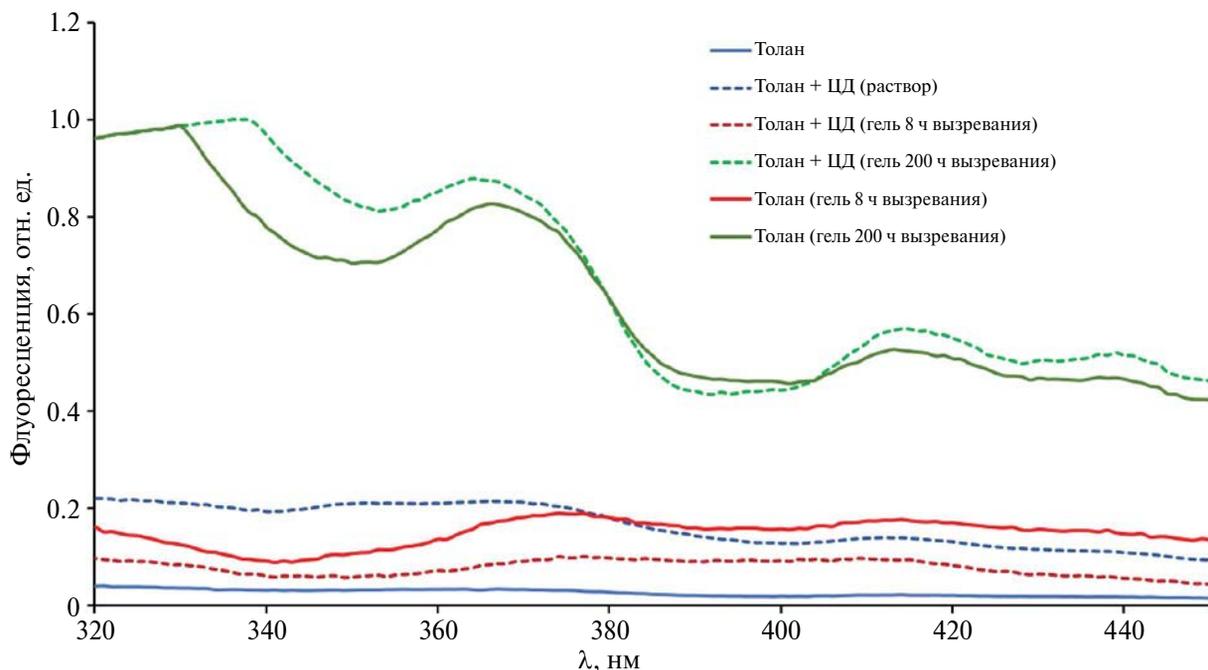


Рис. 8. Спектры флуоресценции $\lambda_{ex} = 295$ нм толана и его комплексов в растворе и геле.

не сопровождается критическими спектральными изменениями, тем не менее зависимость изменений в спектрах флуоресценции от изменения концентрации α -циклодекстрина (α -ЦД) можно описать реакционной моделью, учитывающей одно равновесие (схема 1):

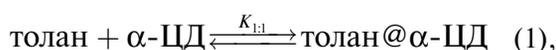


Схема 1. Равновесие при образовании комплекса. K – константа устойчивости комплекса состава 1 : 1, л/моль (измерена с точностью $\pm 30\%$).

Значение константы устойчивости комплекса [20] составило $\lg K_{1:1} = 1.5$. Полученное значение характерно для супрамолекулярных систем гость@циклодекстрин.

Получение гелей, содержащих комплекс включения

Известно, что супрамолекулярные комплексы, состоящие из кавитанда и заряженного красителя и внесенные в начальный момент золь-гель синтеза, в гелях на основе ТНЕОС способны сохранять свою супраструктуру [15, 21]. Это связано с тем, что ТНЕОС является водорастворимым и не требует кислотных или щелочных катализаторов в процессе золь-гель синтеза [22], поскольку изменение рН среды способно оказывать

значительное влияние на фотофизические свойства флуорофоров и сохранность их супрамолекулярных комплексов. Основными факторами, способными влиять на изменение фотофизических свойств толана в комплексе α -ЦД в данных матрицах, можно считать:

- образование твердой силикатной матрицы (средство молекулы углеводорода к поверхности геля может оказаться выше, чем к полости кавитанда);

- изменение сольватной оболочки супрамолекулярного комплекса из-за появления этиленгликоля, выделяющегося в процессе гидролиза (добавление к смеси двухатомного спирта теоретически может повлиять на значение константы устойчивости комплекса) [23].

По-видимому, комплексы включения углеводород@циклодекстрин способны сохранять свою супрамолекулярную структуру в геле, несмотря на сравнительно невысокие значения их констант комплексообразования.

Рассеяние в гидрогелях на основе ТНЕОС (рис. 8), полученных по методике [13], не позволяет проводить исследование спектров поглощения, так как область рассеяния находится в области поглощения толана, поэтому были получены гели при рН 9.2, которые обладают высоким показателем прозрачности. Поскольку толан

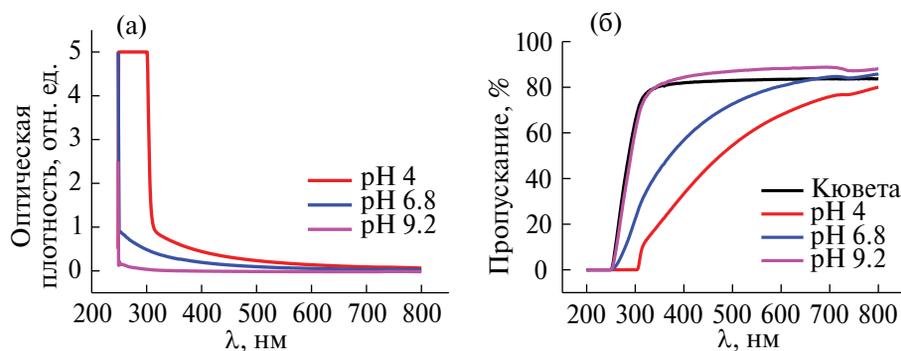


Рис. 9. Базовая линия по спектру поглощения (а) гидрогеля, полученному по улучшенной методике, и значения пропускания (б) гидрогелей, полученных при различных рН.

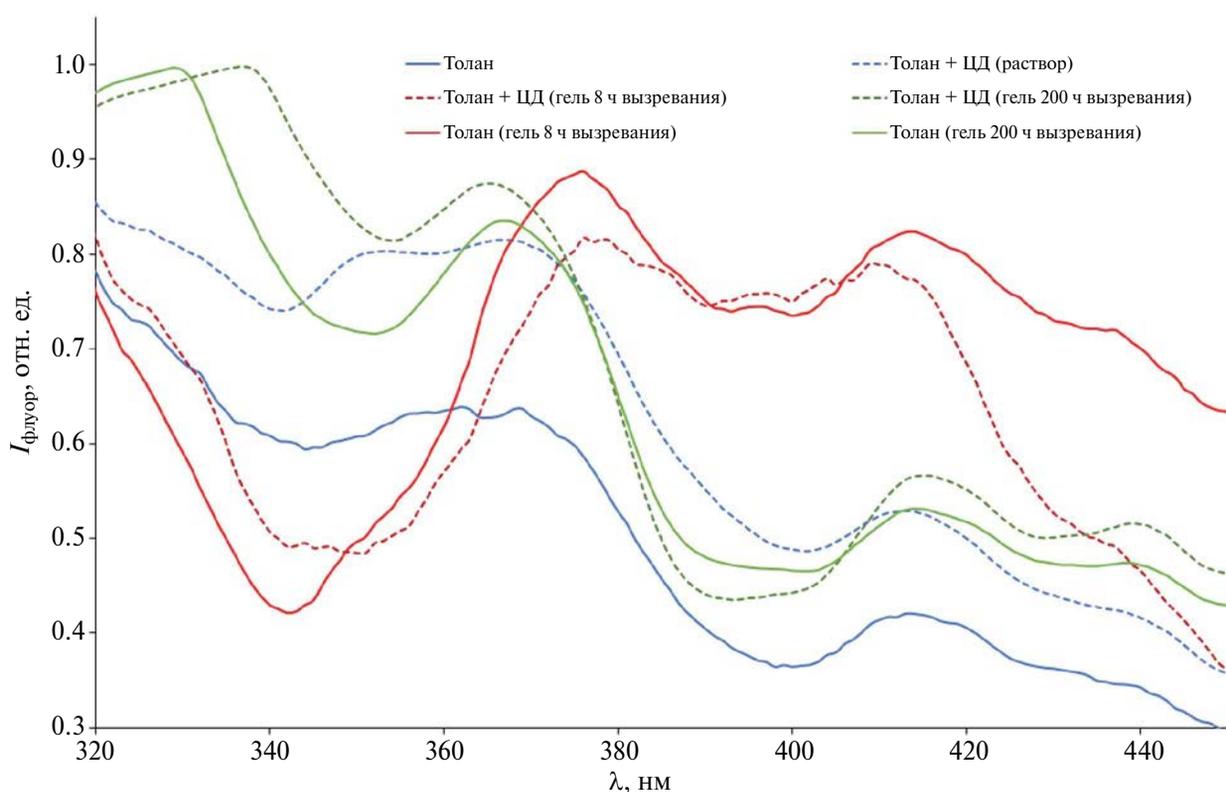


Рис. 10. Спектры флуоресценции $\lambda_{\text{ex}} = 295$ нм толана и его комплексов в растворе и геле, нормированные на значения максимумов.

не имеет основных и кислотных центров, кислотность среды не оказывает влияния на его спектральные характеристики.

При рассмотрении полученной спектральной картины видно (рис. 9а), что происходит разгорание флуоресценции ($\lambda_{\text{ex}} = 295$ нм) в ряду раствор толана < раствор комплекса толана < гель, содержащий комплекс толана < вызревший гель, содержащий комплекс, что можно отнести

к увеличению в этом ряду жесткости локального микроокружения и уменьшению безызлучательного рассеяния энергии.

Форма спектров флуоресценции претерпевает существенные изменения (рис. 10) как при образовании комплекса, так и при увеличении вязкости среды в ряду раствор < гель < вызревший гель, что позволяет говорить о сохранении комплекса включения толан@ЦД в геле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано комплексообразование супрамолекулярной системы толан– α -циклодекстрин в воде, водно-этанольной смеси и гелях на основе THEOS. Образование комплекса включения доказано совокупностью спектральных методов, определена константа устойчивости комплекса, значение которой находится в диапазоне, характерном для систем “органический гость”–циклодекстрин. Впервые обнаружено, что подобные комплексы включения сохраняются в структуре геля, что является признаком устойчивости микроокружения молекулы–“гостя”, сформированного посредством слабых взаимодействий.

Полученные системы могут использоваться для исследования структурно неупорядоченных и создания сенсорных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проведения работ по государственному заданию НИЦ “Курчатовский институт”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilson A. J.* // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. 2007. V. 103. P. 174.
<https://doi.org/10.1039/b614407c>
2. *Pistolis G., Balomenou I.* // J. Phys. Chem. B 2006. V. 110. № 33. P. 16428.
<https://doi.org/10.1021/jp062003p>
3. *Tian T., Wang Y., Zhang W. et al.* // ACS Photonics 2020. V. 7. № 8. P. 2132.
<https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c00602>
4. *Connors K.A.* // Chem. Rev. 1997. V. 97. № 5. P. 1325.
<https://doi.org/10.1021/cr960371r>
5. *Dodziuk H.* // Molecules with Holes – Cyclodextrins, 2006.
<https://doi.org/10.1002/3527608982.ch1>
6. *Walter G., Coche A.* // Nucl. Instruments Methods 1963. V. 23. № C. P. 147.
[https://doi.org/10.1016/0029-554X\(63\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0029-554X(63)90027-2)
7. *Auricchio C., Ventura B., Bonifazi D. et al.* // J. Phys. Chem. C 2009. V. 113. № 41. P. 17927.
<https://doi.org/10.1021/jp9053988>
8. *Menning S., Kra M., Coombs B.A. et al.* // J Am Chem Soc 2013. V. 135. P. 2160.
<https://doi.org/10.1021/ja400416r>
9. *Saifi A., Joseph J.P., Singh A.P. et al.* // ACS Omega 2021. V. 6. № 7. P. 4776.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05684>
10. *Asiri A.M., El-Daly S.A., Khan S.A.* // Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2012. V. 95. P. 679.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.04.077>
11. *Al-Sherbini E.S.A.M.* // Microporous Mesoporous Mater. 2005. V. 85. № 1–2. P. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.06.016>
12. *Dolinina E.S., Parfenyuk E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 3. P. 401.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622030068>
13. *Buslaeva T.M., Ehrlich, G.V., Volchkova E.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1191.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080058>
14. *Ooya T., Kobayashi N., Ichi T. et al.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2003. V. 4. № 1. P. 39.
[https://doi.org/10.1016/S1468-6996\(03\)00003-2](https://doi.org/10.1016/S1468-6996(03)00003-2)
15. *Koshkin A.V., Aleksandrova N.A., Ivanov D.A.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. V. 81. № 1. P. 303.
<https://doi.org/10.1007/s10971-016-4183-0>
16. *Brandhuber D., Torma V., Raab C. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 3. P. 4262.
<https://doi.org/10.1021/cm048483j>
17. *Castellano S., Lorenc J.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 10. P. 3552.
<https://doi.org/10.1021/j100894a051>
18. *Armitage J.B., Entwistle N., Jones E.R.H.W.M.C.* // J. Chem. Soc. 1954. V. 147. № 111. P. 147.
<https://doi.org/10.1039/JR9540000147>
19. *Du H., Fuh R.C.A., Li J. et al.* // Photochem. Photobiol. 1998. V. 68. № 2. P. 141.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1998.tb02480.x>
20. *Gans P., Sabatini A., Vacca A.* // Talanta 1996. V. 43. № 10. P. 1739.
[https://doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01958-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(96)01958-3)
21. *Li Z., Sun S., Liu F. et al.* // Dye. Pigment. 2012. V. 93. № 1–3. P. 1401.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.10.005>
22. *Shchipunov Y.A., Karpenko T.Y., Bakunina I.Y. et al.* // J. Biochem. Biophys. Methods 2004. V. 58. № 1. P. 25.
[https://doi.org/10.1016/S0165-022X\(03\)00108-8](https://doi.org/10.1016/S0165-022X(03)00108-8)
23. *Koshkin A.V., Medvedeva A.A., Lobova N.A.* // High Energy Chem. 2019. V. 53. № 6. P. 444.
<https://doi.org/10.1134/S0018143919060110>

**SPECTRAL PROPERTIES OF TOLAN
AND ITS SUPRAMOLECULAR COMPLEXES IN SOLUTION
AND SILICATE HYDROGEL**

**G. O. Novitskii^{a, *}, A. A. Medvedeva^a,
A. V. Koshkin^a, A. I. Vedernikov^a, N. A. Lobova^{a, b}**

^a*Photochemistry Center of the Russian Academy of Sciences, Federal Research Center "Crystallography and Photonics" – National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 119421 Russia*

^b*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia*

**e-mail: georg.nov97@gmail.com*

The complexation process of tolane and α -cyclodextrin in water, aqueous-ethanol solution and silicate hydrogel based on tetrakis(2 hydroxyethyl)orthosilicate was studied. The complex formation in solutions were confirmed by electron and ^1H NMR spectroscopy, and the stability constant of the complex was determined using spectrofluorimetric titration ($\lg K_{1:1} = 1.5$). The preservation of the inclusion complex during the preparation of the gel was confirmed by electron spectroscopy.

Keywords: tolane, α -cyclodextrin, inclusion complexes, fluorescence, complexation in water, supramolecular gels, complex stability constant, electron spectroscopy, ^1H NMR spectroscopy

УДК 546.05.541.18

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ



© 2024 г. Ш. А. Бегимкулова^а, *, А. М. Насимов^а,
О. Н. Рузимурадов^б, В. Г. Прозорович^с, А. И. Иванец^с

^аСамаркандский государственный университет им. Ш. Рашидова,
Университетский бульвар, 15, Самарканд, 140100 Узбекистан

^бТуринский политехнический университет в г. Ташкенте,
ул. Кичик халка йули, 17, Ташкент, 100095 Узбекистан

^сИнститут общей и неорганической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: bshahnoza0206@gmail.com

Поступила в редакцию 10.11.2023 г.

После доработки 02.02.2024 г.

Принята к публикации 07.02.2024 г.

Осуществлен золь-гель синтез оксидов лития-марганца со структурой шпинели $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$, допированных ионами Mg^{2+} в интервале $0 \leq x \leq 0.7$. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии изучен фазовый состав и морфология полученных оксидов. Показано, что в интервале $0 \leq x \leq 0.7$ Mg-допированные оксиды лития-марганца $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ сохраняют структуру исходной кубической шпинели LiMn_2O_4 , при этом с увеличением содержания магния наблюдается рост параметра a от 8.175 до 8.309 Å при близких значениях среднего размера кристаллитов (30–36 нм). Образцы исходной LiMn_2O_4 и Mg-допированных шпинелей представлены частицами призматической формы субмикронного (0.1–0.2 мкм) и микронного (1.0–3.0 мкм) размеров соответственно. Изучено влияние дозы адсорбента (0.05–0.3 г/л) и pH раствора (3.0–13.0) на эффективность адсорбции. Изотермы адсорбции ионов Li^+ образцом $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ описываются уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Увеличение температуры модельного раствора от 25 до 45°C сопровождается ростом максимальной адсорбции образца $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ от 10.50 до 10.98 ммоль/г, что свидетельствует об эндотермической природе процесса адсорбции. Кинетика адсорбции хорошо описывается уравнением псевдотортого порядка, что свидетельствует о протекании химического взаимодействия в процессе адсорбции.

Ключевые слова: LiMn_2O_4 , Mg-допированная шпинель, адсорбция ионов Li^+

DOI: 10.31857/S0044457X24040092, **EDN:** ZYGFQZ

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды лития-марганца различного состава (LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) находят широкое применение в качестве адсорбентов ионов лития [1–3], катодных материалов в литий-ионных батареях [4–6], гибридных ионообменных мембран [7, 8]. Данные оксиды имеют строение кубической шпинели (пр. гр. $Fd3m$) и характеризуются высокой обменной емкостью ионов лития. При этом в зависимости от состава оксиды лития-марганца отличаются соотношением ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, что обуславливает различия в их функциональных свойствах. При этом существенным недостатком указанных оксидов при использовании является деградация адсорбционных и электрохимических свойств,

обусловленных процессами растворения при протекании окислительно-восстановительных и ионообменных реакций.

Одним из эффективных способов стабилизации кристаллической структуры и повышения стабильности функциональных свойств оксидов лития-марганца является допирование ионами двух- и трехвалентных металлов. При этом выбор ионов-допантов обусловлен близостью ионных радиусов с ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , стабильностью валентного состояния и низкой токсичностью в случае возможного их перехода в раствор [9–13]. К наиболее изученным допантам шпинели LiMn_2O_4 относятся ионы Mg^{2+} , которые имеют близкий ионный радиус с ионами марганца. При этом

гетеровалентное замещение сопровождается переходом ионов Mn^{3+} в Mn^{4+} , что обуславливает снижение эффекта Яна–Теллера для ионов Mn^{3+} и, как следствие, существенно уменьшает возможность образования водорастворимых ионов Mn^{2+} [14–16].

Важно отметить, что к адсорбентам на основе оксидов лития-марганца предъявляется ряд требований, к которым относятся высокая адсорбционная емкость, селективность в присутствии ионов щелочных и щелочноземельных металлов, стабильность кристаллической структуры в процессах многократной адсорбции ионов лития и перевода в Н-форму, а также высокая кинетика абсорбции [17–19]. Данные характеристики напрямую связаны с физико-химическими свойствами (параметры кристаллической структуры, текстурные характеристики, морфология, химический состав и др.),

которые существенно зависят от способа и условий получения данных оксидов [20–23].

Настоящая работа посвящена золь-гель синтезу оксидов лития-марганца со структурой шпинели $LiMg_xMn_{(2-x)}O_4$, допированных ионами Mg^{2+} в интервале $0 \leq x \leq 0.7$, изучению влияния состава оксидов на их кристаллическую структуру, морфологию и адсорбционные свойства в зависимости от pH, дозы адсорбента, равновесной концентрации ионов Li^+ и времени контакта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитраты лития ($LiNO_3$), марганца ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) и магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), лимонную кислоту ($C_6H_8O_7$) квалификации “х. ч.” (Himreagent, Узбекистан) для получения образцов адсорбентов на основе $LiMn_2O_4$

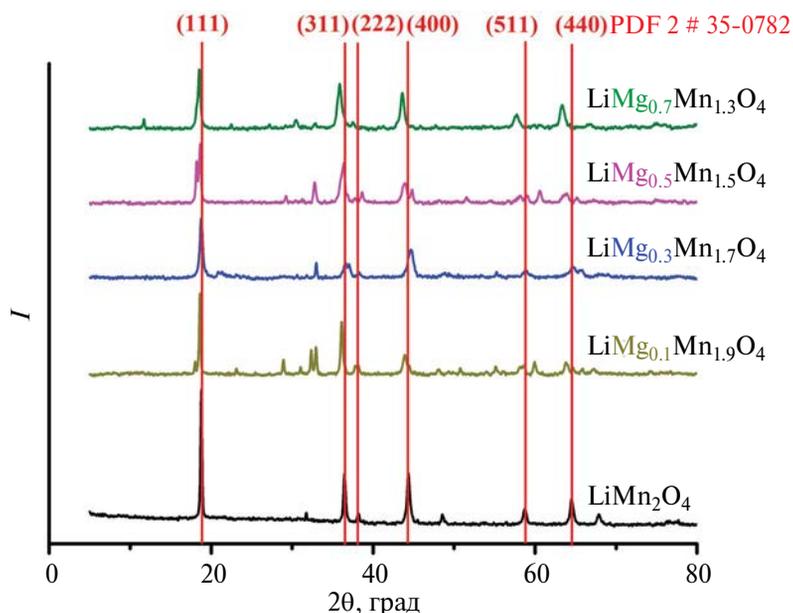


Рис. 1. Дифрактограммы образцов шпинелей $LiMn_2O_4$ и $LiMg_xMn_{(2-x)}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$).

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры адсорбентов на основе $LiMg_xMn_{(2-x)}O_4$

Образец	Параметр решетки a , Å	Объем элементарной ячейки V , Å ³	Размер кристаллитов D , нм
$LiMn_2O_4$	8.175	546.25	31.7
$LiMg_{0.1}Mn_{1.9}O_4$	8.253	562.11	36.0
$LiMg_{0.3}Mn_{1.7}O_4$	8.191	549.55	17.2
$LiMg_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	8.254	562.29	26.7
$LiMg_{0.7}Mn_{1.3}O_4$	8.309	573.62	30.3
$LiMn_2O_4$ (PDF 2 # 35-0782)	8.248	561.03	—

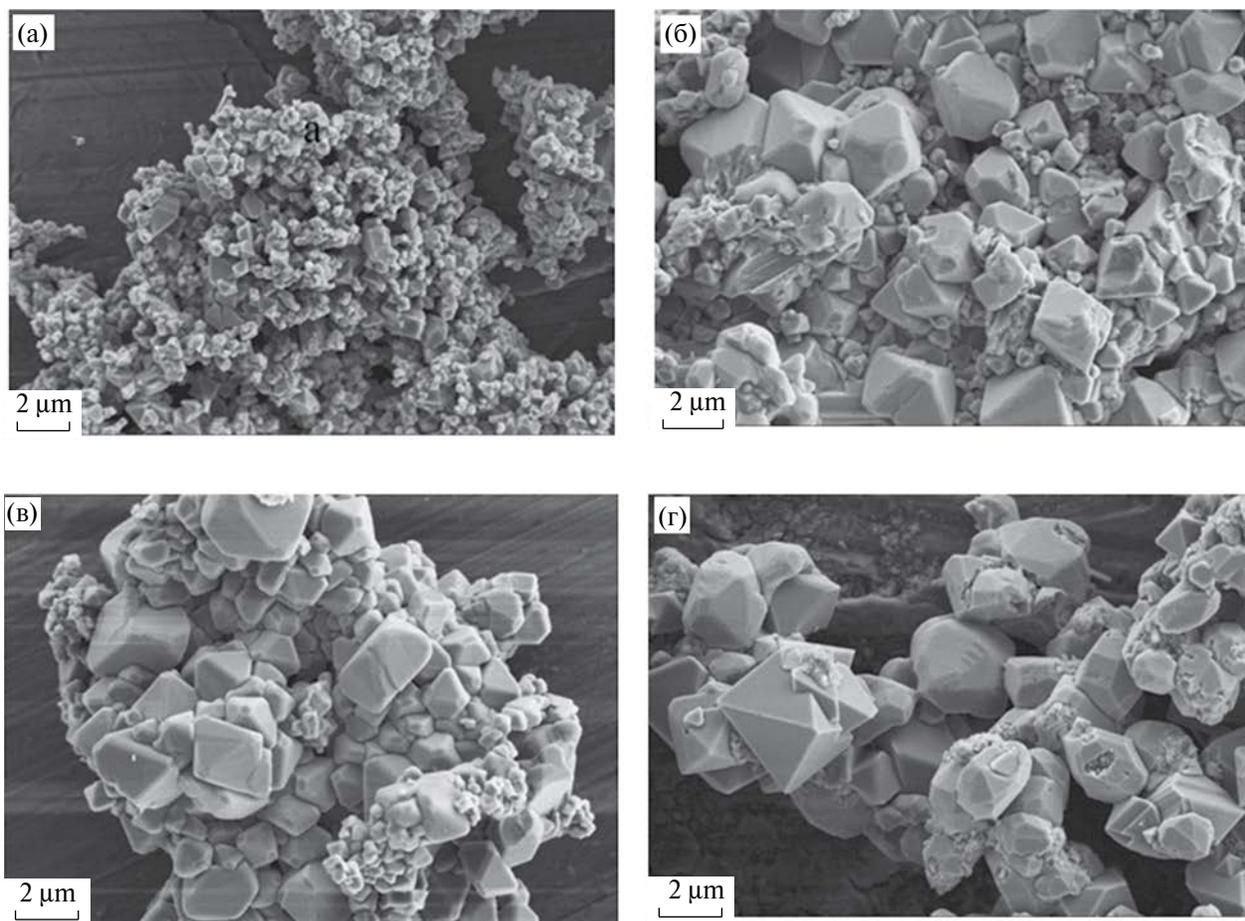


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов шпинелей: а – LiMn_2O_4 ($\times 5000$), б–г – $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($\times 6000$) при $x = 0.1$ (б), 0.3 (в), 0.7 (г).

и $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$. Образцы со структурой шпинели синтезировали цитратным золь-гель методом. Сначала смешивали растворы $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в заданном стехиометрическом соотношении. Затем к вышеуказанным растворам по каплям добавляли раствор LiNO_3 при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 1 ч для получения оксидов $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$). В качестве органической добавки использовали лимонную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), которая выполняла роль стабилизатора формирующихся коллоидных частиц, а также топлива для увеличения температуры синтеза. Молярное соотношение ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) : ($\text{Li} + \text{Al} + \text{Mn}$) составляло 1 : 1. После этого смеси оставляли на 8 ч при 80°C до образования геля и нагревали до 120°C для удаления избытка воды и протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Полученный порошок прокаливали при 700°C (Nabertherm, Германия) в течение 7 ч с образованием конечного продукта – шпинели.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (Германия) с CuK_α -излучением в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$. Идентификацию фаз по набору межплоскостных расстояний (d) с проставлением индексов Миллера (hkl) для полученных образцов осуществляли с использованием специализированного программного обеспечения Match! (версия 3.13 (CrystalImpactGbR, Германия) базы данных COD_20211214 (ICDD PDF-2)).

Для расчета параметра элементарной ячейки (a , Å) определяли межплоскостное расстояние (d , Å) наиболее интенсивного характеристического пика по уравнениям (1) и (2):

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} d, \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние, Å; hkl – индексы Миллера.

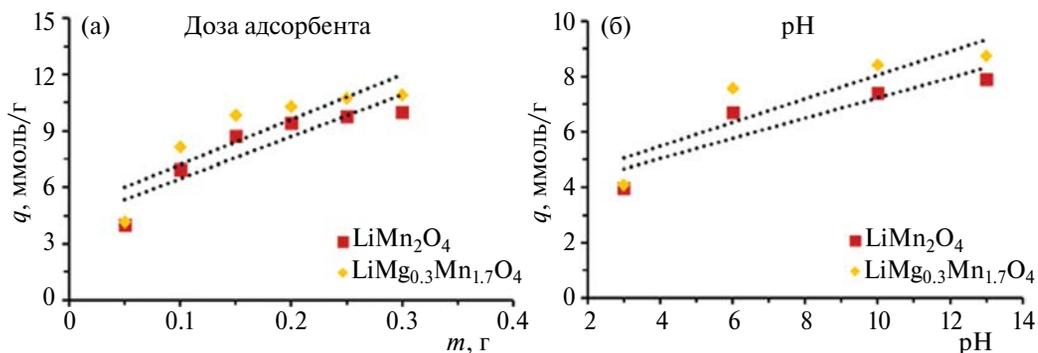


Рис. 3. Влияние дозы адсорбента (а) и pH (б) модельного раствора на адсорбционную емкость адсорбентов на основе LiMn_2O_4 и $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$.

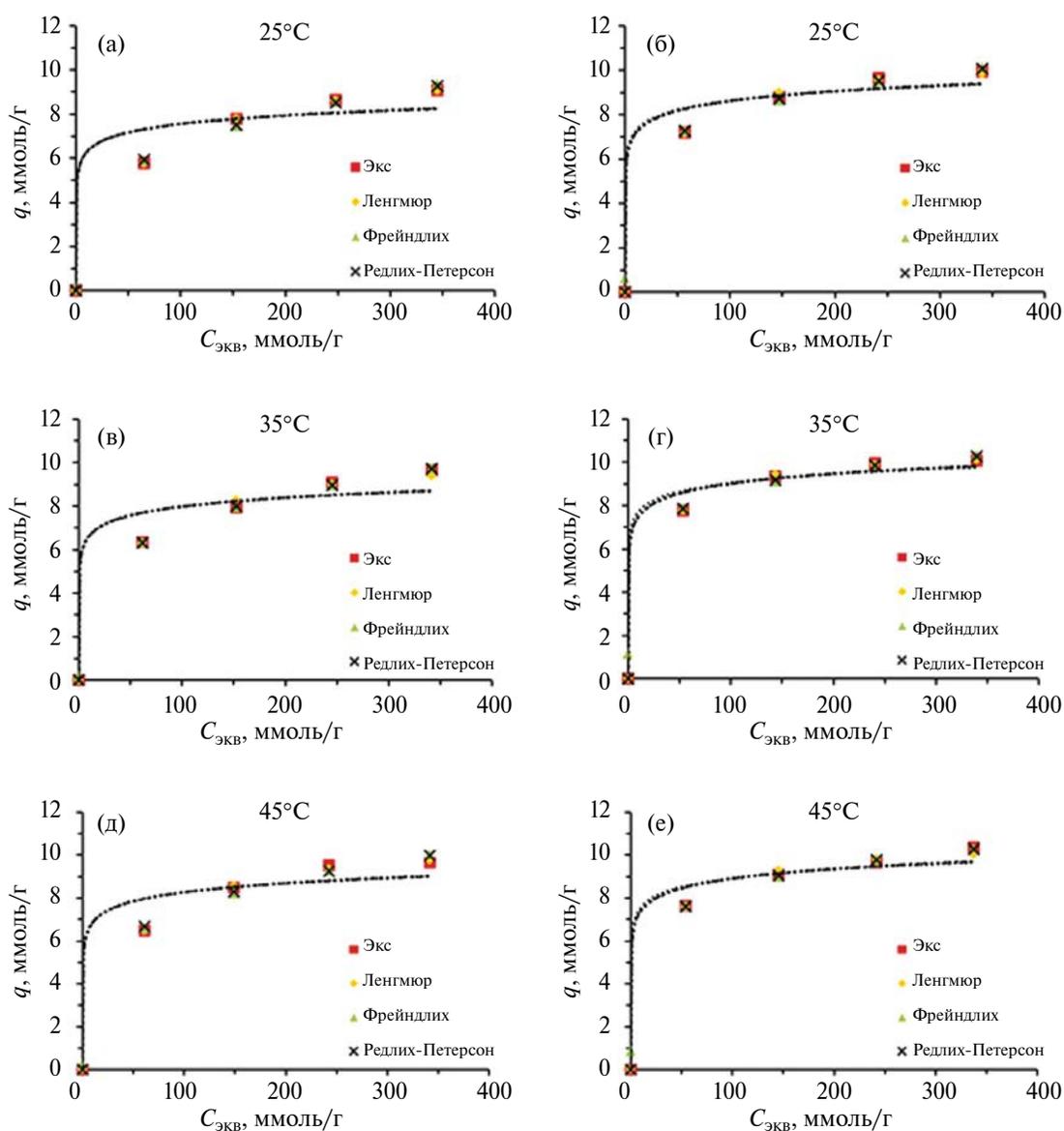


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов Li^+ образцами адсорбентов на основе LiMn_2O_4 (а, в, д) и $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ (б, г, е) при температурах модельного раствора 25 (а, б), 35 (в, г) и 45°C (д, е).

$$d = (n\lambda) / (2 \sin \theta), \quad (2)$$

где θ – угол дифракции, рад; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; n – порядок дифракционного максимума.

Оценку размеров кристаллитов (D , нм) проводили по формуле Шеррера (3):

$$D = (K\lambda) / (\beta \cos \theta), \quad (3)$$

где K – постоянная Шеррера, λ – длина волны рентгеновского излучения, нм, β – ширина рефлекса на полувысоте, рад, θ – угол дифракции, рад.

Морфологию поверхности образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV при ускоряющем напряжении 20 кВ (JEOL, Япония).

Концентрацию ионов Li^+ в исходных и маточных растворах определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра ContrAA 300 (Analytik Jena, Австрия).

Для проведения адсорбции ионов Li^+ образцы шпинели переводили в Н-форму. Для этого навеску 0.3 г адсорбента $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$) вносили в 50 мл 0.1 М раствора HCl при 25°C и постоянном

перемешивании (400 об/мин) в течение 24 ч. Далее образцы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и сушили при 60°C до постоянной массы.

После перевода в Н-форму навеску адсорбента 0.3 г вносили в 50 мл раствора LiNO_3 на 24 ч при 25°C. Влияние дозы адсорбента определяли в диапазоне 0.05–0.3 г/л. Влияние pH на адсорбционную емкость изучали на модельных растворах при pH 3.0–13.0.

Адсорбционную емкость рассчитывали по уравнению (4):

$$q = (C_0 - C_e)V/m, \quad (4)$$

где q – адсорбционная емкость, ммоль/г; C_0 и C_e – исходная и равновесная концентрации ионов Li^+ в растворе, ммоль/л; V – объем аликвоты, л; m – навеска адсорбента, г.

Изотермы адсорбции изучали при равновесной концентрации ионов Li^+ в диапазоне 0.1–0.4 моль/л без дополнительной корректировки pH при температурах модельного раствора 25, 35, 45°C. Математическую обработку изотерм адсорбции проводили с использованием известных модулей Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха–Петерсона [24].

Таблица 2. Рассчитанные параметры математических моделей изотерм адсорбции для образцов адсорбентов на основе LiMn_2O_4 и $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ при температурах модельного раствора 25, 35 и 45°C

Параметр	LiMn_2O_4			$\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$		
	25	35	45	25	35	45
$t_{\text{мод. р-ра}}, ^\circ\text{C}$						
	Модель Ленгмюра					
$q_0^{\text{max}}, \text{ ммоль/г}$	10.50	10.54	10.98	10.65	10.72	10.70
$K_L, \text{ л/ммоль}$	0.0186	0.0239	0.0236	0.0364	0.0497	0.0452
R^2	1.000	0.978	0.997	0.992	0.999	0.971
	Модель Фрейндлиха					
n_F	3.60	3.99	4.14	5.39	6.89	6.12
$K_F, (\text{ммоль/г})/(\text{л/ммоль})^{n_F}$	1.84	2.26	2.45	3.44	4.43	3.98
R^2	0.974	0.998	0.961	0.992	0.962	0.995
	Модель Редлиха–Петерсона					
G	0.76	0.78	0.80	0.85	0.89	0.87
$a_{\text{RP}}, (\text{ммоль/л})^{-g}$	0.56	0.57	0.43	0.42	0.31	0.38
$K_{\text{RP}}, \text{ л/ммоль}$	1.30	1.56	1.37	1.81	1.76	1.88
R^2	0.976	0.997	0.962	0.991	0.975	0.993

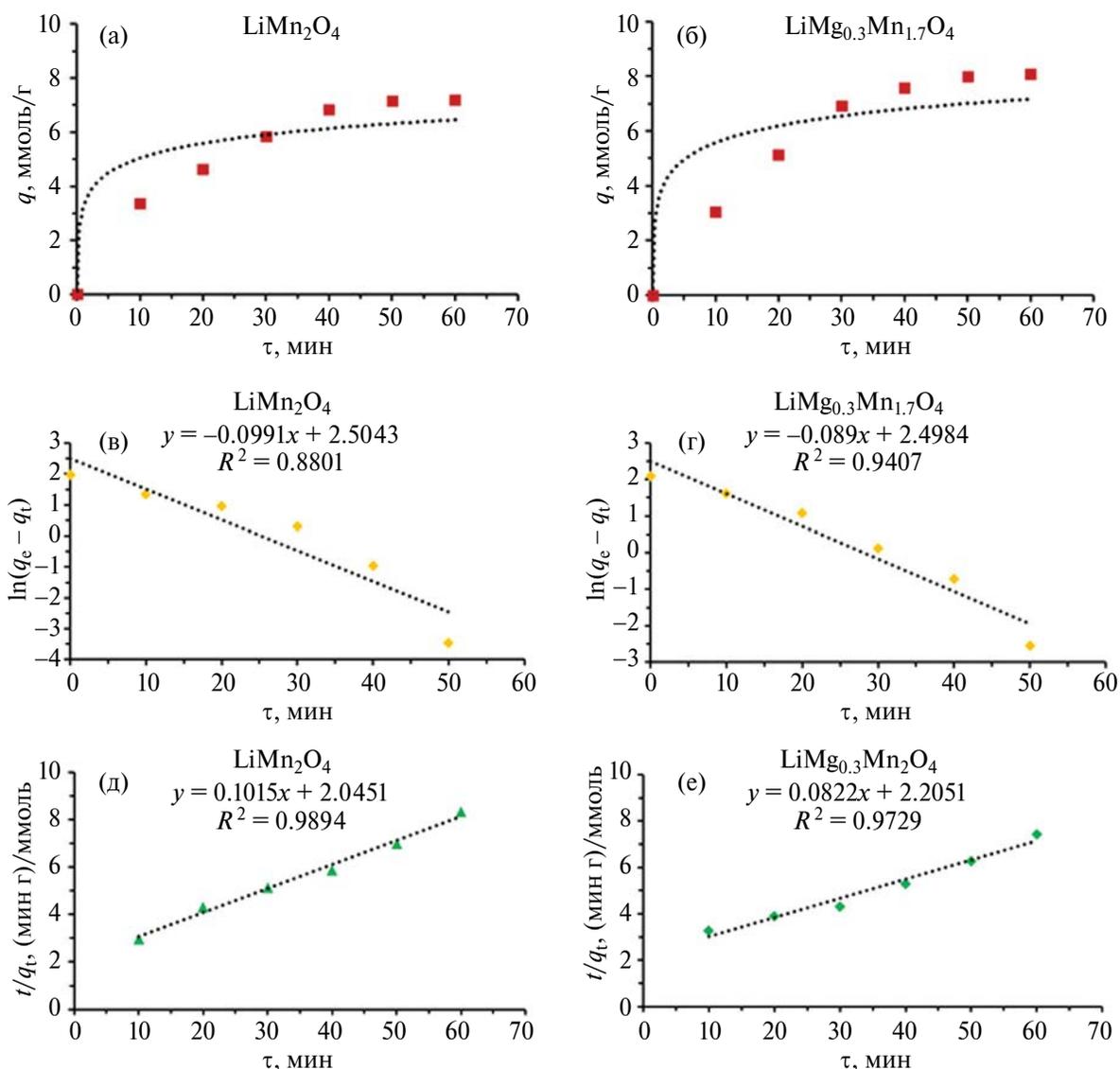


Рис. 5. Кинетические кривые адсорбции ионов Li^+ (а, б) образцами адсорбентов на основе LiMn_2O_4 и $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$, а также аппроксимационные кривые уравнений псевдопервого (в, г) и псевдвторого порядка (д, е).

Кинетику адсорбции изучали в течение 60 мин с использованием модельного раствора ($C(\text{Li}^+) = 0.2$ моль/л, pH 12.0, $t = 25^\circ\text{C}$). Кинетические данные обрабатывали с помощью кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$) приведены на рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что полученные образцы представляют собой оксиды $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ со структурой шпинели LiMn_2O_4 (PDF2 #35-0782) без примесных

фаз. При этом перевод оксидов лития-марганца в H-форму сопровождается не разрушением исходной кристаллической структуры, а незначительным снижением интенсивности дифракционных пиков со сдвигом в сторону более высоких значений 2θ .

Рассчитанные значения параметров кристаллической решетки и средний размер кристаллитов приведены в табл. 1. Установлено, что исходная шпинель LiMn_2O_4 характеризуется более низким значением параметра a (8.175 \AA) по сравнению со справочным (8.248 \AA). При этом допирование ионами Mg^{2+} сопровождается ростом параметра a от 8.253 \AA ($x = 0.1$) до 8.309 \AA ($x = 0.7$) с увеличением количества вводимого магния. Соответствующие изменения наблюдаются

для объема элементарной ячейки с изменением степени допирования шпинели LiMn_2O_4 . Средний размер кристаллитов для всех образцов имеет близкие значения и находится в диапазоне 30–36 нм.

На СЭМ-изображениях (рис. 2) видно, что призматические частицы исходного оксида LiMn_2O_4 имеют субмикронные размеры (0.1–0.2 мкм), в то время как допированные образцы $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ имеют схожую морфологию со значительно большими размерами, достигающими 1.0–3.0 мкм. Это свидетельствует о том, что допирование ионами Mg^{2+} литий-марганцевых шпинелей не влияет на морфологию оксидов лития-марганца, но оказывает существенное влияние на размер образующихся агломератов.

Предварительные исследования показали, что наиболее высокой адсорбционной емкостью характеризуется адсорбент состава $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$. Исследование влияния дозы адсорбентов LiMn_2O_4 и $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ на адсорбционную емкость показало, что на начальном этапе увеличение дозы адсорбента от 0.05 до 0.2 г/л сопровождается ростом адсорбционной емкости от 4.4 до 9.2 ммоль/г. Дальнейшее увеличение дозы адсорбента до 0.3 г/л практически не влияет на адсорбционную емкость, что обусловлено насыщением адсорбентов. При этом во всем исследованном диапазоне адсорбционная емкость ионов Li^+ выше для образца $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ по сравнению с недопированной шпинелью LiMn_2O_4 (рис. 3а). Важно отметить, что адсорбционная емкость изученных образцов возрастает с увеличением pH в диапазоне 3.0–13.0. Это хорошо согласуется с литературными данными, подтверждающими более высокую эффективность адсорбентов на основе Li–Mn-шпинелей в щелочной среде при pH 10.0–12.0 (рис. 3б).

Изотермы адсорбции для наиболее эффективного образца изучены при температурах модельного раствора 25, 35 и 45°C (рис. 4). Установлено, что адсорбционная емкость ионов Li^+ увеличивается с ростом температуры, что свидетельствует об эндотермической природе адсорбции ионов Li^+ .

Результаты математической обработки изотерм адсорбции с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха–Петерсона представлены в табл. 2.

Наиболее высокий коэффициент аппроксимации, а также близость значений экспериментальной и рассчитанной максимальной адсорбционной емкости наблюдаются для модели Ленгмюра. Это свидетельствует о протекании мономолекулярной

Таблица 3. Рассчитанные параметры кинетических моделей псевдопервого и псевдовторого порядка для адсорбции ионов Li^+ образцами адсорбентов на основе LiMn_2O_4 и $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$

Параметр	LiMn_2O_4	$\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$
Модель псевдопервого порядка		
$K_1, \text{мин}^{-1}$	0.0991	0.0889
$q_{\text{ЭКВ}}, \text{ммоль/г}$	12.2	12.2
R^2	0.880	0.989
Модель псевдовторого порядка		
$K_2, \text{г/(ммоль мин)}$	0.005	0.003
$q_{\text{ЭКВ}}, \text{ммоль/г}$	9.9	12.2
$h, \text{ммоль/(мин г)}$	0.5	0.5
R^2	0.941	0.973

адсорбции ионов Li^+ , что характерно для ионного обмена и хорошо согласуется с литературными данными. При этом максимальная адсорбционная емкость при 45°C достигает 10.98 ммоль/г, что соответствует максимальной теоретической емкости данной шпинели.

Приведенные данные по кинетике адсорбции показывают, что скорость адсорбции при низкой температуре невысока. При этом равновесие достигается сравнительно быстро – за 40–50 мин контакта (рис. 5).

Математическая обработка кинетических данных показала, что адсорбция ионов Li^+ с высокой степенью достоверности описывается уравнением кинетики псевдовторого порядка. При этом рассчитанные значения кажущейся константы скорости адсорбции свидетельствуют о более высокой скорости адсорбции на исходной шпинели LiMn_2O_4 (0.005 г/(ммоль мин)) по сравнению с образцом $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ (0.003 г/(ммоль мин)) (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь-гель методом синтезированы адсорбенты ионов лития на основе оксида LiMn_2O_4 , допированного ионами Mg^{2+} . Установлено, что в интервале $0 \leq x \leq 0.7$ формируются оксиды лития-марганца $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ со структурой кубической шпинели. Показано влияние содержания ионов Mg^{2+} на параметр кристаллической решетки a , объем элементарной ячейки и средний размер кристаллитов.

Установлено, что допирование оксида LiMn_2O_4 не оказывает влияния на морфологию образующихся призматических частиц и сопровождается существенным ростом агломератов (от 0.1 до 3.0 мкм). Оптимальные адсорбционные характеристики достигаются при дозе адсорбента 0.2 г/л и рН 10.0–13.0. Проведена математическая обработка изотерм адсорбции, рассчитаны параметры изотермы Ленгмюра. Максимальная адсорбционная емкость мономолекулярного слоя для адсорбента $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ достигает 10.98 ммоль/г при температуре модельного раствора 45°C. Значения кажущейся константы адсорбции псевдодвотерного порядка достигают 0.005 и 0.003 г/(ммоль мин) для LiMn_2O_4 и $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ соответственно. Полученные адсорбенты будут использованы для последующего обоснования перспективности их практического применения при многократных циклах адсорбции–десорбции ионов Li^+ .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках международного научного проекта “Узбекистан–Беларусь” (№ ИЛ-432105598 и Х21УЗБГ-013).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu D.-F., Sun Sh.-Y., Yu J.-G. // Chem. Eng. J. 2019. V. 377. P. 119825. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.211>
2. Ryu J.Ch., Shin J., Lim Ch. et al. // Hydrometallurgy. 2022. V. 209. P. 105837. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105837>
3. Zhang G., Zhang J., Zeng J. et al. // Coll. Surf. A. 2021. V. 629. P. 127465. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127465>
4. Tan L., Li Zh., Tong Zh. et al. // Ceram. Int. 2024. V. 50. № 4. P. 5877. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.386>
5. Tomon Ch., Sarawutanukul S., Phattharasupakun N. et al. // Commun. Chem. 2022. V. 5. P. 54. <https://doi.org/10.1038/s42004-022-00670-y>
6. Qiu Y., Peng X., Zhou L. et al. // Batteries. 2023. V. 9. № 2. P. 123. <https://doi.org/10.3390/batteries9020123>
7. Weng D., Duan H., Hou Y. et al. // Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 2020. V. 30. № 2. P. 139. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.01.017>
8. Cheng M., Yao Ch., Su Y. et al. // Chemosphere. 2021. V. 279. P. 130487. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130487>
9. Gao Y., Wang Sh., Gao F. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2023. V. 351. P. 112492. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112492>
10. Gao J.-M., Du Z., Zhao Q. et al. // J. Mater. Res. Technol. 2021. V. 13. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.073>
11. Liu Zh., Chen K., Ding J. et al. // Hydrometallurgy. 2023. V. 219. P. 106078. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106078>
12. Siekierka A. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 236. P. 116234. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116234>
13. Tian G., Gao J., Wang M. et al. // Electrochim. Acta. 2024. V. 475. P. 143361. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143361>
14. Singh G., Gupta S.L., Prasad R. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2009. V. 70. № 8. P. 1200. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.07.001>
15. Llusco A., Grageda M., Ushak S. // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 7. P. 1409. <https://doi.org/10.3390/nano10071409>
16. Ross N., Willenberg Sh., Juqu Th. et al. // J. Nanotechnol. 2024. V. 2024. P. 7020995. <https://doi.org/10.1155/2024/7020995>
17. Zhan H., Qiao Y., Qian Zh. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2022. V. 114. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.003>
18. Park S. H., Yan Y.-Zh., Kim J. et al. // Hydrometallurgy. 2022. V. 208. P. 105812. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105812>
19. Bao L.-R., Zhang J.-Z., Tang W.-P. et al. // Desalination. 2023. V. 546. P. 116196. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116196>
20. Sun Y., Wang Q., Wang Y. et al. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 256. P. 117807. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117807>
21. Karshyga Z., Yersaiynova A., Yessengazyev A. et al. // Materials. 2023. V. 16. № 24. P. 7548. <https://doi.org/10.3390/nano16247548>
22. Иванец А.И., Печенка Д.В., Прозорович В.Г. и др. // Докл. НАН Беларуси. 2023. Т. 67. № 1. С. 27. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-1-27-37>
23. Бузанов Г.А., Нунан Г.Д., Жижин К.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 551.
24. Ivanets A., Prozorovich V., Kouznetsova T. et al. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 411. P. 124902. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124902>
25. Tran H.N., You Sh.-J., Hosseini-Bandegharai A. et al. // Water Res. 2017. V. 120. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>

**SOL-GEL SYNTHESIS, STRUCTURE
AND ADSORPTION PROPERTIES
OF $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$) Oxides**

**Sh. A. Begimkulova^{a, *}, A. M. Nasimov^a,
O. N. Ruzimuradov^b, V. G. Prozorovich^c, A. I. Ivanets^c**

^a*Rashidov Samarkand State University, Samarkand, 140100 Uzbekistan*

^b*Turin Polytechnic University in Tashkent, Tashkent, 100095 Uzbekistan*

^c*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, 220072 Belarus*

**e-mail: bshahnoza0206@gmail.com*

Lithium manganese oxides with a spinel structure $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$, doped with Mg^{2+} ions in the range $0 \leq x \leq 0.7$, were obtained by sol-gel synthesis. Phase composition and morphology of obtained oxides were studied by using X-ray phase analysis and scanning electron microscopy. It is shown, that in the studied range $0 \leq x \leq 0.7$ Mg-doped lithium manganese oxides saved the structure of the original cubic spinel LiMn_2O_4 , while an increase in parameter a was observed from 8.175 to 8.309 Å and average crystallite size practically unchanged (30–36 nm). Samples of the initial LiMn_2O_4 and Mg-doped spinels were represented by prismatic particles of submicron (0.1–0.2 μm) and micron (1.0–3.0 μm) sizes, respectively. The effect of the adsorbent dose (0.05–0.3 g/l) and pH (3.0–13.0) of the solution on the adsorption efficiency was studied. The adsorption isotherms of the $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ samples were described by the Langmuir monomolecular adsorption equation. An increase in the temperature of the model solution from 25 to 45°C was accompanied by an increase in the maximum adsorption of the $\text{LiMg}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ samples from 10.50 to 10.98 mmol/g, which indicates the endothermic nature of the adsorption process. The kinetics of adsorption was well described by a pseudo-second order equation, which indicates the occurrence of chemical interaction during the adsorption process.

Keywords: LiMn_2O_4 , Mg-doped spinel, adsorption of Li^+ ions

УДК 546.05

ПРОЧНЫЕ СФЕРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ V_2O_5/TiO_2-SiO_2 , ПОЛУЧЕННЫЕ ТЕМПЛАТНЫМ СИНТЕЗОМ В КОМБИНАЦИИ С ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© 2024 г. С. А. Кузнецова^а, *, О. С. Халипова^а, А. Н. Шамсутдинова^а

^аНациональный исследовательский Томский государственный университет,
пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: katy20.05.2004@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 14.12.2023 г.

Настоящее исследование посвящено получению прочных сферических композиционных материалов V_2O_5/TiO_2-SiO_2 комбинированным методом, включающим темплатный и золь-гель синтез. Установлены состав, размер и форма коллоидных частиц в бутанольном золе с тетрабутоксититаном и тетраэтоксисиланом, а также физико-химические процессы, приводящие к упрочнению сферических агломератов, полученных с использованием анионита гелевой структуры. Методами электрофореза, малоуглового рентгеновского рассеяния, вискозиметрии показано присутствие в золе положительно заряженных коллоидных частиц линзообразной и цилиндрической формы, размер которых при стабилизации золя достигает 53 Å. Поглощение золя анионитом в ванадиевой форме происходит за счет выравнивания осмотического давления в системе анионит/золь. Получены композиты сферической формы диаметром 300 мкм. Методом РФА показано, что композиты состоят из V_2O_5 ромбической структуры, TiO_2 со структурой анатаза и аморфного диоксида кремния. Взаимодействие на границе раздела фаз V_2O_5 с TiO_2 и SiO_2 , приводящее к упрочнению сферы композита V_2O_5/TiO_2-SiO_2 , доказано методами ИК- и КР-спектроскопии. Полученные результаты могут быть использованы для синтеза оксидных композитов M_xO_y/TiO_2-SiO_2 со сферической формой агломератов.

Ключевые слова: коллоидные частицы, оксиды, наполнители

DOI: 10.31857/S0044457X24040101 EDN: ZYFCEU

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные оксидные материалы с иерархической гетероструктурой и заданной формой агломератов получают комбинированным методом, включающим темплатный и золь-гель синтез [1–5]. Объединение этих методов связано с необходимостью получения механически устойчивых агломератов оксидных композитов, например для катализа в жидком слое [6, 7]. В качестве темплатов применяют как жидкие, так и твердые вещества. Чаще всего это поверхностно-активные вещества (нековалентно связанные) [8, 9], хелатные комплексы [10], иониты (ковалентно связанные) [11, 12], которые удаляются в процессе термической обработки, в результате образуются оксидные материалы с упорядоченной структурой. При применении твердых темплатов их многостадийная термодеструкция оказывает большое влияние на процесс агрегации частиц при формировании агломератов различной формы. С одной стороны, поток газообразных

продуктов разложения темплатов оказывает давление и уплотняет структуру образующего агломерата (механическая прочность увеличивается), с другой – удаление газообразных продуктов через формирующийся агломерат приводит к увеличению размера пор (механическая прочность снижется). Известно [13–15], что упрочнения агломератов можно добиться введением частиц наполнителя в темплат. Частицы наполнителя, имеющие небольшие размеры и плотно упакованные между собой, становятся барьером для удаления газообразных продуктов. Это повышает давление в реакционной системе, уплотняет структуру формирующегося агломерата и позволяет сохранить форму темплат. Ввести наполнитель в каркас твердотельного шаблона можно методом его пропитки золем.

Ранее в работе [16] на примере получения композита MoO_3/TiO_2-SiO_2 показано, что реакции разложения анионита (темплат) гелевой структуры, имеющего полиакрилатную матрицу

с третичными функциональными аминогруппами, лимитируются стадией зародышеобразования и не позволяют получить MoO_3 в виде сферического агломерата. Газообразные продукты разложения анионита (C_xH_y , CO , CO_2), удаляющиеся при температуре формирования оксидного каркаса MoO_3 , мешают объединению кристаллов и их сращиванию. Упрочнение формы поликристаллических агломератов MoO_3 было достигнуто введением в них частиц наполнителя – TiO_2 и SiO_2 [17, 18]. Наночастицы диоксида титана с диоксидом кремния были получены из золя на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и тетрабутоксититана (ТБТ).

Процессы формирования золя на основе ТЭОС и ТБТ в разных средах в настоящее время хорошо изучены [19–26]. Известно, что золь формируется за счет процессов гидролиза и поликонденсации, приводящих к образованию коллоидных частиц. Устойчивость таких частиц чувствительна к содержанию воды и кислотности коллоидного раствора. Эти параметры определяют в том числе размер и форму коллоидных частиц, которые могут оказывать влияние на степень пропитки темплата и, следовательно, на возможность упрочнения сферического агломерата оксидного композита. Поэтому исследования, направленные на изучение свойств зольей, определяющих образование композиционных материалов с разной формой агломератов, являются актуальными.

Настоящая работа посвящена установлению состава, размера и формы коллоидных частиц в бутанольном золе с ТБТ и ТЭОС, а также физико-химических процессов, приводящих к упрочнению сферических агломератов на примере композиционных материалов $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$, полученных комбинированным методом (темплатный и зольгель синтез). Выбор V_2O_5 обусловлен его слоистой структурой и рядом уникальных свойств: способностью к интеркаляции, расслоению, ионному обмену. Эти свойства открывают широкие возможности для модифицирования V_2O_5 с целью получения оптически активных гетероструктур, которые находят применение в составе литий-ионных аккумуляторов [27], датчиков газов [28] и катализаторов [29].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление золя. Золь готовили на основе бутанола-1 (х. ч., Экос-1, Россия), ТБТ (х. ч., Acros, США), ТЭОС (х. ч., Экос-1, Россия) и раствора соляной кислоты (ос. ч., Химреактивснаб,

Россия). Для этого к 7.33 мл бутанола добавляли 0.072 мл дистиллированной воды и полученный раствор перемешивали в течение 20 мин. Затем к раствору приливали 1 мл бутанольного раствора соляной кислоты ($C = 2.5 \times 10^{-2}$ моль/л), раствор перемешивали и оставляли на 1 ч. После достижения равновесия к полученному раствору добавляли смесь, состоящую из 1.4 мл ТБТ и 0.2 мл ТЭОС. Вещества в полученном золе имели следующую концентрацию: $C_{\text{ТБТ}} = 0.4$ моль/л, $C_{\text{ТЭОС}} = 8.8 \times 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{HCl}} = 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0.4$ моль/л.

Получение композитов $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$. В качестве темплата для получения агломератов сферической формы применяли слабоосновный анионит гелевой структуры ТОКЕМ-400 (Токем, Россия), состоящий из полиакрилатной матрицы и третичного амина. Анионит (2 г) выдерживали при постоянном перемешивании в насыщенном водном растворе (20 мл) ванадата аммония (Югратив, Россия) до наступления равновесия обменной реакции между ОН-группами анионита и ионами VO_3^- , затем фильтровали, промывали небольшим количеством дистиллированной воды и сушили в сушильном шкафу при 60°C до постоянной массы. Образцы анионита получали в ванадиевой форме, далее их погружали в 10 мл золя на 2 ч. Затем образцы отфильтровывали и подвергали ступенчатой термической обработке: 1 ч при 60°C , 6 ч при 350°C и 5 ч при 500°C . Скорость нагрева муфельной печи составляла 14 град/мин.

Методы исследования формирования золя. Качественную оценку равновесного состояния золя проводили методами вискозиметрии и потенциометрии. Кинематическую вязкость зольей измеряли с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2. Внутренний диаметр капилляра составлял 0.99 мм. Значения кинематической вязкости рассчитывали по формуле:

$$\eta = (g/9.807)TK,$$

где η – кинематическая вязкость жидкости, $\text{мм}^2/\text{с}$; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; T – среднее время истечения жидкости, с; K – постоянная вискозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}^2$.

Значение электродного потенциала золя во времени измеряли на рН-метре ИТАН (точность измерения ± 0.03 , стеклянный электрод). Взаимодействие бутанола-1 с соляной кислотой исследовали на ЯМР-Фурье-спектрометре ASCEND 400 фирмы

Bruker. В качестве растворителя использовали дейтерохлороформ.

Методом электрофореза определяли заряд коллоидных частиц. Пленкообразующий раствор помещали в U-образную трубку объемом 30 мл, сверху наливали разбавленный раствор некоагулирующего электролита (боковую жидкость) и наблюдали за направлением перемещения границы раздела золь–боковая жидкость под действием приложенной к раствору разности потенциалов. Форму и размер коллоидных частиц оценивали с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Измерения проводили на малоугловом дифрактометре S3 MICRO (HECUS) (излучение CuK_α , мощность источника 50 Вт) с точечной коллимацией пучка. Волновой вектор h , определяемый как $h = 4\pi \sin\theta/\lambda$, где 2θ – угол рассеивания, а $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ – длина волны используемого излучения, измеряли в диапазоне $0.01 < h < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$. Из полученных кривых рентгеновского рассеяния вычитали фоновые кривые рентгеновского рассеяния смеси бутанола с водой и соляной кислотой с учетом коэффициентов их поглощения. Пробы золя анализировали методом МУРР во временном интервале от 10 мин до 4 нед. Объем единичной пробы составлял 70 мкл. Образцы для исследования помещали в специальную кювету из кварцевого стекла с диаметром 1.0 мм. Обработку данных проводили в программе ATAS [30]. Радиус инерции частиц (RG) определяли по наклону малоугловой кривой в координатах $\ln(I(h)/h^2)$, а радиус инерции поперечного сечения частиц (RG(cross)) – по наклону малоугловой кривой в координатах $\ln(I(h)/h)$; h^2 . Интенсивность рассеяния описывали как $I(h) \sim h^x$, где x равен от 1.5 до 2.0 в зависимости от системы и времени старения.

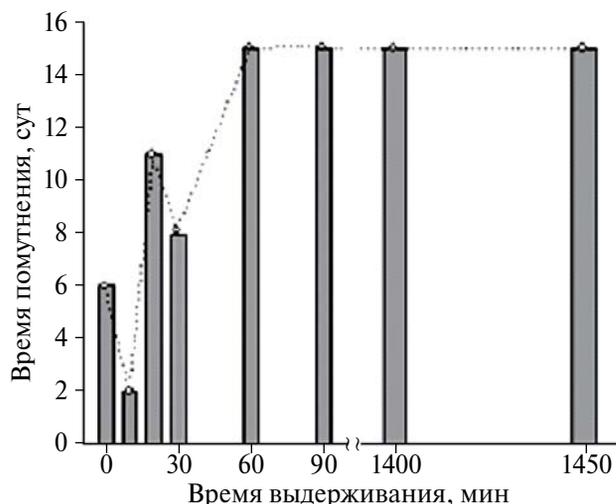


Рис. 1. Зависимость агрегативной устойчивости золя $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (0.4 М)– HCl (2.5×10^{-3} М)–ТБТ (0.4 М)–ТЭОС (8.8×10^{-2} М) от времени выдерживания $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (0.4 М)– HCl (2.5×10^{-3} М) перед введением ТБТ и ТЭОС.

Методы исследования взаимодействия золя с анионом в ванадиевой форме. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки композитов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы получали на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с использованием CuK_α -излучения в интервале углов $2^\circ-90^\circ$ (2θ) с шагом 0.02° и скоростью съемки 2 град/мин. Морфологию поверхности образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000. Образование химических связей между оксидами устанавливали по результатам КР- и ИК-спектроскопии. ИК- и КР-спектры образцов

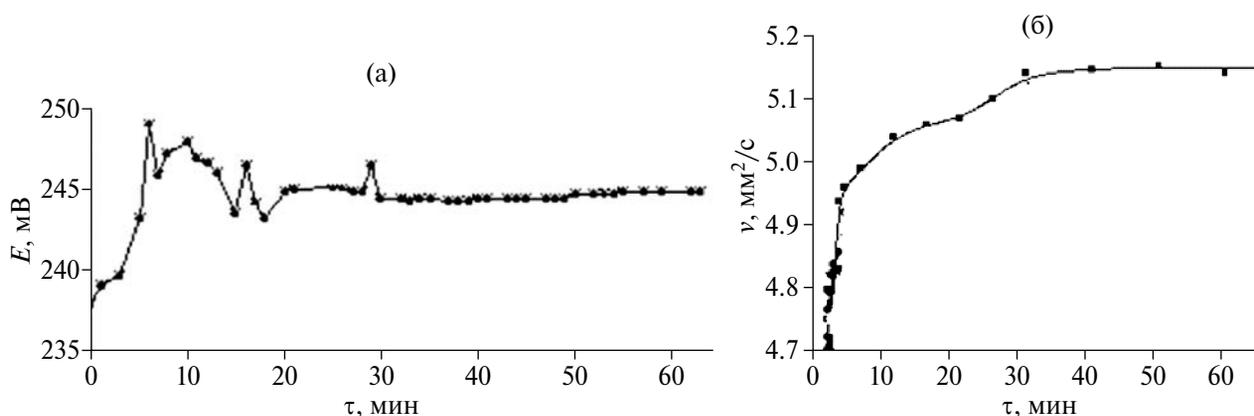


Рис. 2. Кинетические кривые стандартного электродного потенциала H^+/H_2 (а) и кинематической вязкости (б) раствора $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (0.4 М)– HCl (2.5×10^{-3} М).

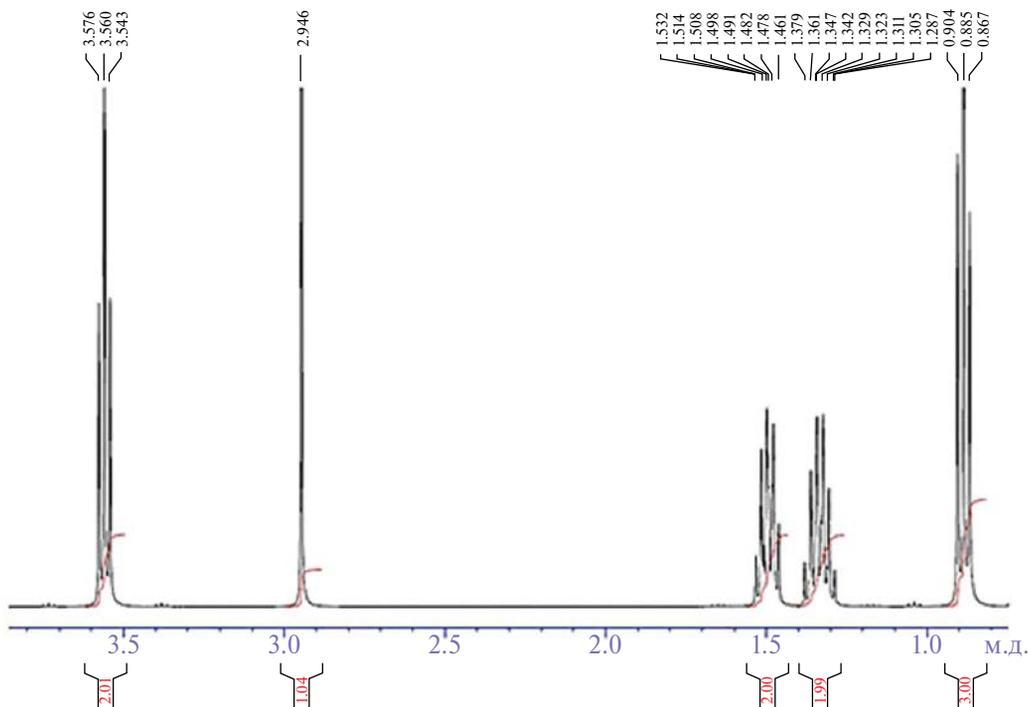


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H раствора $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (0.4 М)– HCl (2.5×10^{-3} М).

были получены на спектрофотометре Nicolet 6700 в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} и спектрофотометре Nicolet NXR 9650 (США) в диапазоне от 100 до 1300 см^{-1} соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Агрегативная устойчивость зелей во времени определяется не только их качественным и количественным составом, но и порядком, а также временем смешивания всех компонентов. Как видно из рис. 1, введение ТБТ и ТЭОС в раствор бутанола-1 с соляной кислотой и водой после выдерживания последнего в течение 60 мин при комнатной температуре повышает устойчивость зеля $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{ТБТ}-\text{ТЭОС}$ до 15 сут. Анализ кривых изменения электродного потенциала (рис. 2а) и вязкости (рис. 2б) подкисленного раствора бутанола-1 указывает на то, что равновесие в растворе наступает через 30 мин после смешивания бутанола-1 с соляной кислотой и водой. За это время в растворе заканчиваются процессы электростатического взаимодействия всех компонентов, приводящие к образованию новых ассоциатов бутанола.

Данные ^1H ЯМР-спектра бутанольного раствора с кислотой и водой (рис. 3) указывают на смещение

химического сдвига протона гидроксильной группы в область сильного поля (2.946 м.д.) по сравнению с ^1H ЯМР-спектром бутанола-1 (2.240 м.д.). Этот факт свидетельствует о снижении кислотности бутанола за счет образования иона лиония ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+$), который способен обмениваться ионом водорода с водой, образуя ионы H_3O^+ [31, 32]. Ионы гидроксония и лиония участвуют в разрушении межмолекулярных связей между молекулами спирта. В результате этих реакций происходит перестройка ассоциатов бутанола: вязкость раствора сначала уменьшается, а затем возрастает с образованием новых ассоциатов до момента наступления равновесия. Добавление ТБТ и ТЭОС в раствор

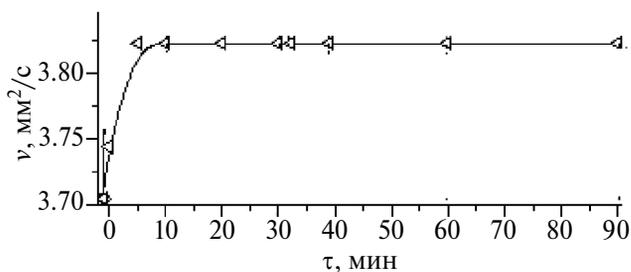


Рис. 4. Кинетическая кривая кинематической вязкости зеля $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (0.4 М)– HCl (2.5×10^{-3} М)–ТБТ (0.4 М)–ТЭОС (8.8×10^{-2} М).

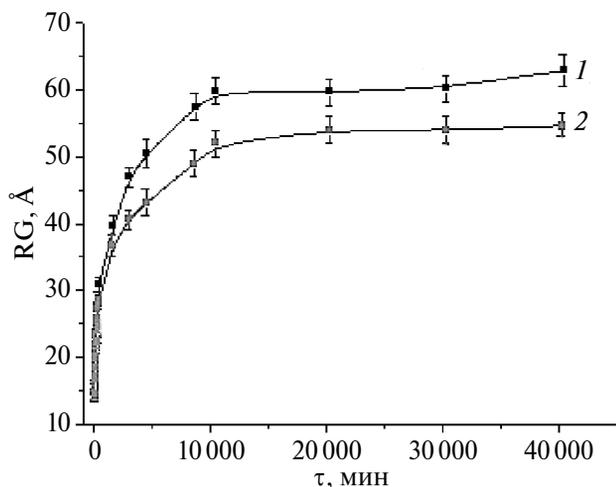


Рис. 5. Кинетические кривые радиусов инерции (RG) частиц в золях: 1 – $C_4H_9OH-H_2O$ (0.4 М)– HCl (2.5×10^{-3} М)–ТБТ (0.4 М); 2 – $C_4H_9OH-H_2O$ (0.4 М)– HCl (2.5×10^{-3} М)–ТБТ (0.4 М)–ТЭОС (8.8×10^{-2} М).

$C_4H_9OH-H_2O-HCl$, выдержанный 60 мин при комнатной температуре, приводит к снижению вязкости последнего до $3.70 \text{ мм}^2/\text{с}$ (рис. 4), которая через 10 мин возрастает до $3.84 \text{ мм}^2/\text{с}$ и остается без изменения в течение 15 сут. За 10 мин в растворе происходят процессы гидролиза и поликонденсации гидролизованых частиц ТБТ и ТЭОС, приводящие к образованию устойчивого золя. На основании электрофоретических исследований

установлено, что коллоидные частицы в золях имеют положительный заряд.

На рис. 5 приведена зависимость величины радиуса инерции частиц дисперсной фазы в исследуемом золе $C_4H_9OH-H_2O$ (0.4 М)– HCl (2.5×10^{-3} М)–ТБТ (0.4 М)–ТЭОС (8.8×10^{-2} М) от времени созревания в диапазоне от 10 до 40000 мин (4 нед.). Начальная величина радиуса инерции частиц в этом золе составляет $\sim 15 \text{ \AA}$. При стабилизации золя максимальная величина радиуса инерции достигает 53 \AA . Дальнейший рост частиц приводит к их коагуляции. Сравнение кривых радиусов инерции для золя без ТЭОС (рис. 5, кривая 1) и с ТЭОС (рис. 5, кривая 2) указывает на замедление роста частиц в последнем. Возможно, это связано с тем, что для золь на основе ТЭОС характерно образование сферических форм коллоидных частиц [33]. При незначительном содержании ТБТ в золе ТЭОС гидролизует на поверхности титансодержащих частиц, что и приводит к некоторому замедлению скорости их роста.

На рис. 6 приведены кривые МУРР для частиц, формирующихся в золе в зависимости от времени. Математическая обработка кривой рентгеновского рассеяния показала, что ее можно описать с помощью цилиндрического форм-фактора (рис. 6а). Распределение цилиндрических частиц золя по размерам (рис. 6б) указывает на преобладание в золе частиц длиной от ~ 35 до 120 \AA . Из вышесказанного можно заключить, что исследуемый золь

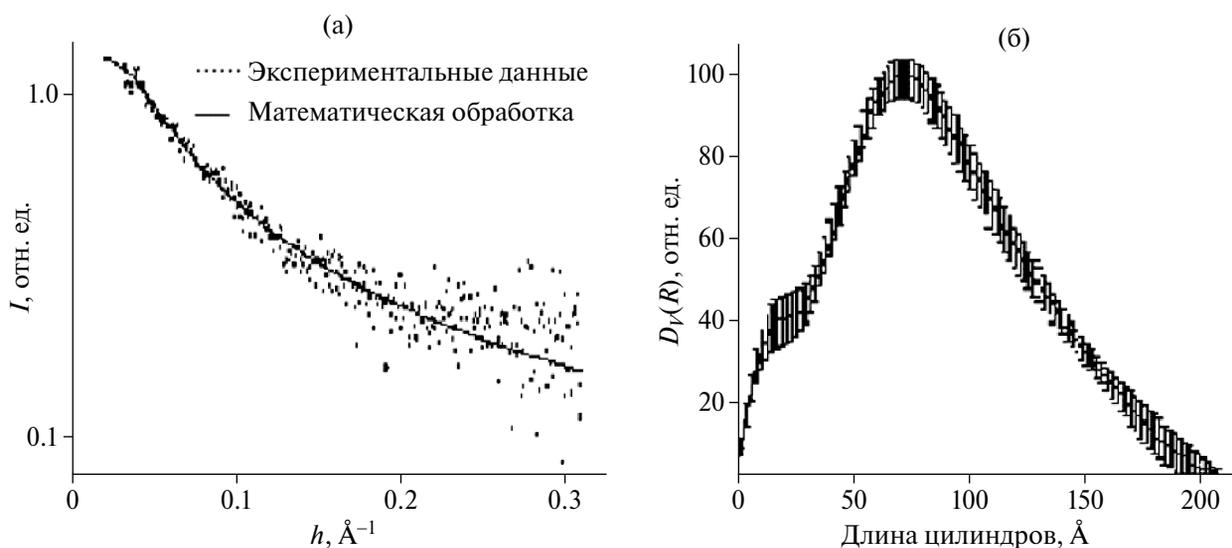


Рис. 6. Данные малоуглового рентгеновского рассеяния частиц золя $C_4H_9OH-H_2O$ (0.4 М)– HCl (2.5×10^{-3} М)–ТБТ (0.4 М)–ТЭОС (8.8×10^{-2} М): а – экспериментальные данные; б – распределение по длинам цилиндров (при фиксированном диаметре 15 \AA).

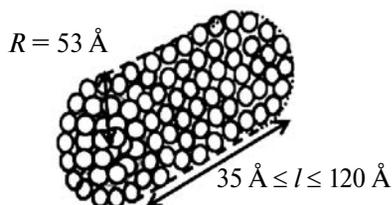
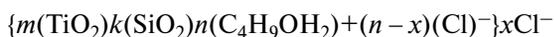


Рис. 7. Состав мицеллы и схематичное изображение частиц в золе.

состоит из положительно заряженных коллоидных частиц линзообразной и цилиндрической формы (рис. 7).

После погружения в золь ионита в ванадиевой форме последний увеличивается в объеме за счет набухания. Установлено, что 1 г такого анионита поглощает 2.37 мл золя. В результате поглощения растворителя (бутанол-1) происходит деформация полимерного каркаса ионита, увеличение его

пористости и внедрение в структуру ионита коллоидных частиц золя, присутствие которых доказано при помощи ИК-спектроскопии.

ИК-спектры (рис. 8) образцов ионита в ванадиевой форме и этих же образцов, пропитанных золем $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{ТБТ}-\text{ТЭОС}$, указывают на наличие в их составе ванадат-ионов и группировок золя $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ и $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$. В области колебаний связей ванадат-иона ($1100-500 \text{ см}^{-1}$) в спектре образцов анионита в ванадиевой форме (рис. 8, кривая 1) присутствуют три интенсивных максимума поглощения при $1038, 913$ и 639 см^{-1} и один максимум поглощения слабой интенсивности при 711 см^{-1} . Согласно данным [34, 35], полосы поглощения при 1038 и 913 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями концевых кислородных связей $\text{V}=\text{O}$ в искаженных октаэдрах VO_6 и квадратных пирамидах VO_5 соответственно. Полоса поглощения при 711 см^{-1} отвечает асимметричным валентным колебаниям мостиковых связей $\text{V}-\text{O}-\text{V}$, а при 639 см^{-1} – симметричным и асимметричным валентным колебаниям в цикле $\text{V}-\text{O}$ [36]:

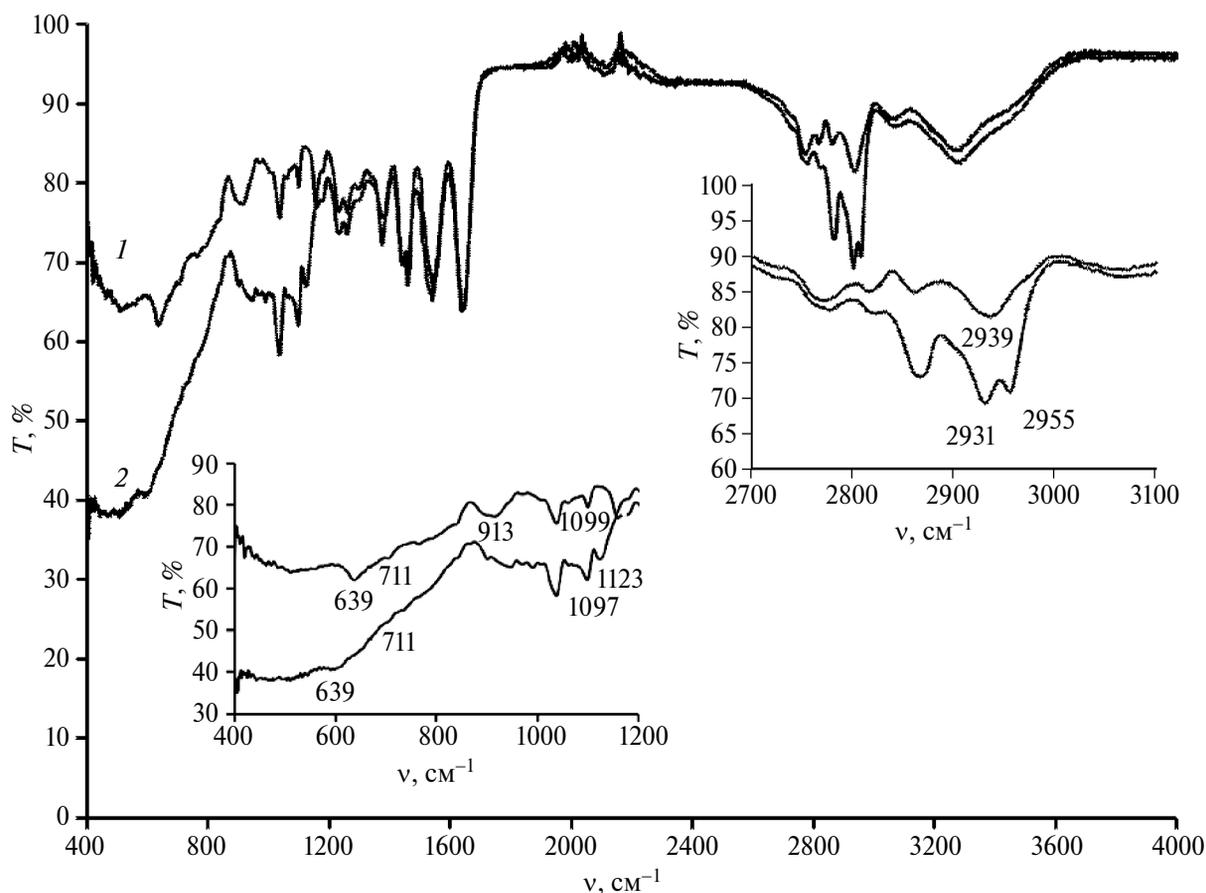
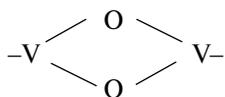


Рис. 8. ИК-спектры пропускания анионита ТОКЕМ-400 в ванадиевой форме (1) и анионита ТОКЕМ-400 в ванадиевой форме, пропитанного золем (2).



Остальные полосы поглощения относятся к колебаниям связей полиметилметакрилата и аминов [37] ($3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ – OH -, NH -групп; $2730\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ – CH_3 -, CH_2 -групп; $1200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ – NH -, NCH_2 -, C=C -, C=O -групп). ИК-спектр (рис. 8, кривая 2) анионита в ванадиевой форме, выдержанного в золе, отличается присутствием дополнительных максимумов поглощения при 2955 и 1133 см^{-1} , а также изменением внешнего вида кривой поглощения в области $4000\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при 2955 см^{-1} соответствует колебаниям бутокси- CH_2 -групп, а полоса при 1123 см^{-1} – колебаниям Si-O-Si -групп. Изменение интенсивности поглощения в области $4000\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, характеризующее колебания связей в ванадат-ионе, связано с наложением колебаний связей

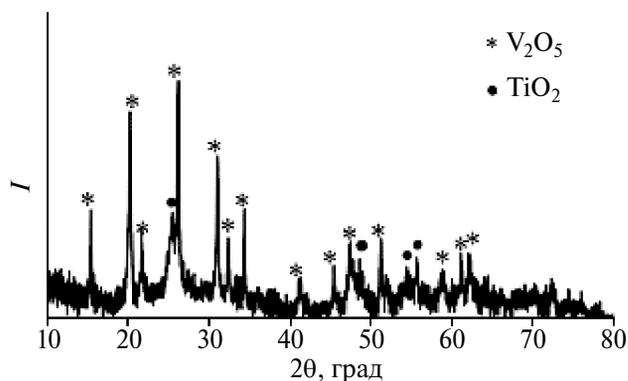


Рис. 9. Рентгенограмма оксидного композита.

Ti-O-Si (980 см^{-1} [38]) и Ti-O (546 и 768 см^{-1} [39]) в этой области.

После высокотемпературной обработки образцов ионита в ванадиевой форме, пропитанных золей $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH-H}_2\text{O-HCl-TBT-TЭОС}$, согласно

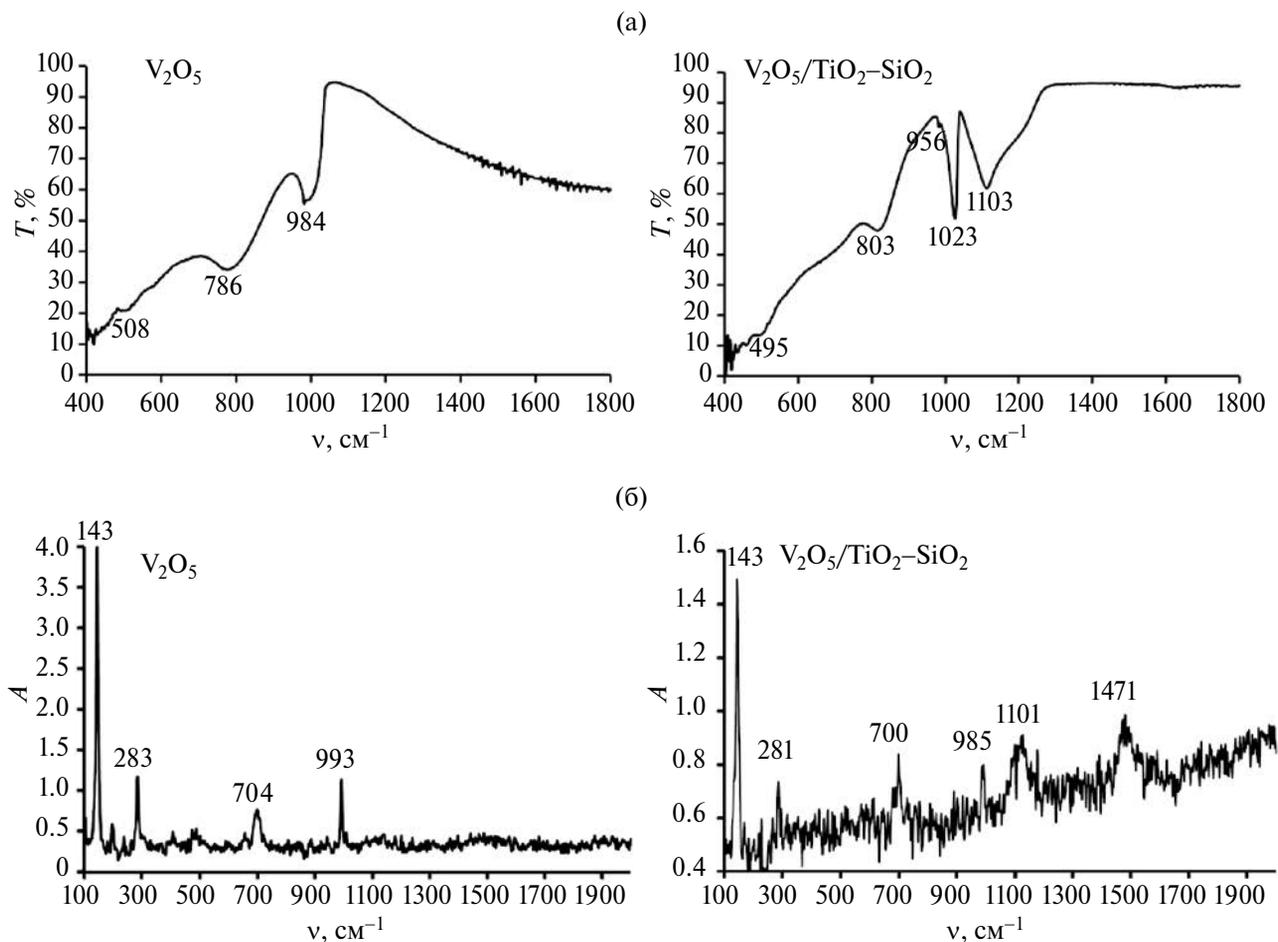


Рис. 10. ИК-спектр пропускания (а) и КР-спектр поглощения (б) V_2O_5 и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

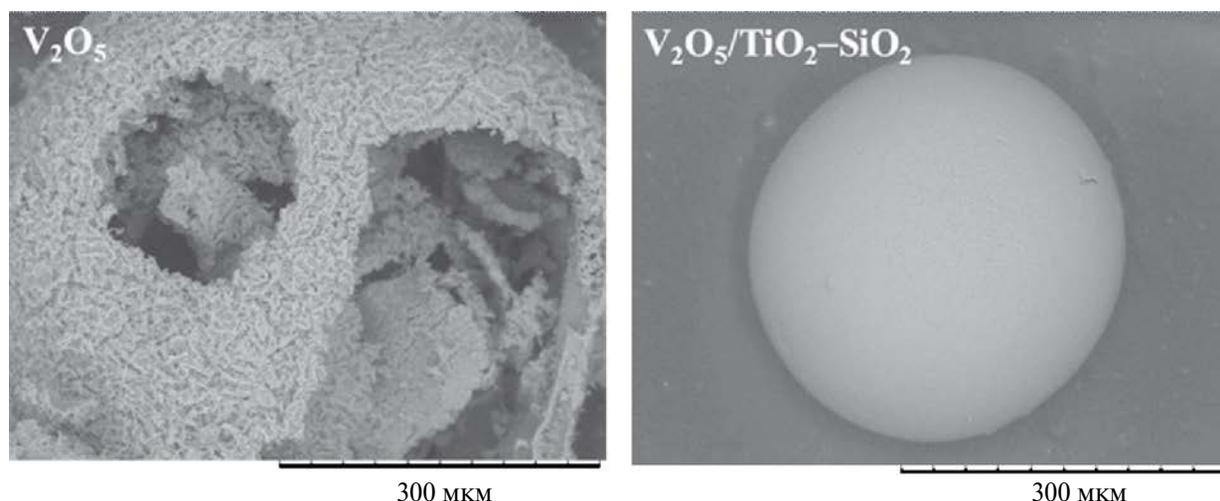


Рис. 11. Сканирующие электронные микрофотографии образцов.

РФА (рис. 9), образуется оксидный композит, состоящий из пентаоксида диванадия ромбической структуры с параметрами кристаллической решетки: $a = 1149$, $b = 437$, $c = 356$ пм и диоксида титана структуры анатаза: $a = b = 375$ пм, $c = 939$ пм. Присутствие в композите соединений кремния методом РФА не обнаружено.

Результаты ИК- и КР-спектроскопии (рис. 10) позволяют предположить, что образующиеся на границе раздела фаз оксиды ванадия, титана и кремния связаны между собой кислородными мостиками V–O–Ti, V–O–Si и Ti–O–Si. Максимумы поглощения в ИК-спектре пентаоксида диванадия (рис. 10а) при 508, 786 и 984 см^{-1} возникают из-за валентной вибрации в цепочках связей V–O деформационных колебаний V–O–V в поливанадатах. В спектре КР этого же образца (рис. 10б) полоса поглощения при 993 см^{-1} связана с колебательной модой кристаллического V_2O_5 [40], которая соответствует его пику на рентгенограмме. Преобладающий пик в спектре при 143 см^{-1} указывает на искаженную структуру ванадий-кислородного каркаса, а пики при 283 и 704 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям связи V–O [41] и асимметричным валентным колебаниям мостиков V–O–V соответственно. В ИК-спектре оксидного композита $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ (рис. 10а) наблюдается смещение максимумов поглощения, соответствующих пентаоксиду диванадия (495, 803, 956 см^{-1}), которое может быть обусловлено наложением колебаний связей в ванадий-кислородном и титан-кислородном каркасах. Полоса поглощения

при 1023 см^{-1} (V=O) свидетельствует о наличии в композите монованадатов, входящих в состав тетраэдра TiO_2 ($[\text{O}=\text{V}(-\text{O}-\text{Ti})_3]$) [42–45]. Образование связей V–O–Ti подтверждается и наличием полосы поглощения с максимумом при 1103 см^{-1} . Смещение полос поглощения пентаоксида диванадия в КР-спектрах композита $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ (рис. 10б) в более низкочастотную область (281, 700, 985 см^{-1}) по сравнению с полосами поглощения в КР-спектре V_2O_5 объясняется образованием дисперсных поливанадатов более плотной упаковки [46], что важно при упрочнении сферических агломератов. Широкие полосы поглощения при 1101 и 1471 см^{-1} соответствуют колебательным модам V–O–Ti, V–O–Si и Ti–O–Si.

Как видно из рис. 11, агломераты полученных композитов $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ имеют сферическую форму диаметром 300 мкм, который соответствует диаметру темплат. При кристаллизации V_2O_5 путем термической обработки темплат в ванадиевой форме без золя сферы не образуются (рис. 11). Вероятно, поток удаляющихся газообразных продуктов разложения анионита через поры формирующегося оксида увеличивает их размер в ~2 раза, вплоть до разрушения сферического агломерата. Частицы диоксида титана и диоксида кремния упрочняют сферический агломерат, повышая плотность упаковки частиц в объеме ионита и снижая пористость композита $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ по сравнению с образцами V_2O_5 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что образованию сферических агломератов на основе V_2O_5/TiO_2-SiO_2 темплатным методом, где в качестве шаблона применяется ионит гелевой структуры с полиакрилатной матрицей, способствует пропитка золей на основе $C_4H_9OH-H_2O$ (0.4 М)– HCl (2.5×10^{-3} М)–ТБТ (0.4 М)–ТЭОС (8.8×10^{-2} М). Данный золь состоит из коллоидных частиц линзообразной и цилиндрической формы с длиной от 35 до 120 Å и радиусом инерции от 15 до 53 Å. Эти значения гораздо больше размеров “пор” гелевого анионита (10–20 Å [47]) в сухом состоянии. Проникновению частиц золя в структуру анионита предшествует поглощение им бутанола из золя вследствие выравнивания осмотического давления, возникающего на границе раздела фаз анионит/золь. Пропитка анионита в ванадиевой форме сопровождается только распределением частиц золя, а химическое взаимодействие между частицами золя и ванадат-ионами происходит только при повышенных температурах (500°C) с образованием связанных между собой кислородных каркасов V_2O_5 , TiO_2 , SiO_2 .

Упрочнение сферической формы композитов V_2O_5/TiO_2-SiO_2 происходит за счет образования связей между ванадием, титаном и кремнием через кислородные мостики. Добавка TiO_2-SiO_2 приводит к увеличению содержания кристаллов V_2O_5 с концевыми фрагментами $V=O$, которые встраиваются в структуру тетраэдра TiO_2 и повышает плотность упаковки дисперсных частиц с поливанадиевыми фрагментами $[VO_6]_n$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект № FSWM-2020-0037.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wiroonpochit P., Boonmee P., Kerdlap W. et al.* // *Constr. Build. Mater.* 2022. V. 353. № 24. P. 129081. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129081>
2. *Zeng De-W., Peng S., Chen Ch. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. № 48. P. 22711. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.180>
3. *Dorosheva I.B., Valeeva A.A., Rempel A.A. et al.* // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. P. 503. <https://doi.org/10.1134/S0020168521050022>
4. *Tkachenko I.A., Marchenko Yu.V., Vasilyeva M.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1339. <https://doi.org/10.1134/S0036023622090169>
5. *Zhongmei D., Wenheng J., Weihong X.* // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 373. № 1–2. P. 167. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.001>
6. *Ni J., Si J., Lan T. et al.* // *Fuel.* 2024. V. 356. P. 129613. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129613>
7. *Bartik A., Fuchs J., Pacholik G.* // *Fuel Process. Technol.* 2022. V. 237. P. 107402. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107402>
8. *Oviatt Jr. H.W., Shea K.J., Small J.H.* // *Chem. Mater.* 1993. V. 5. P. 943. <https://doi.org/10.1021/cm00031a012>
9. *Lu Y., Cao G., Kale R.P. et al.* // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 1223. <https://doi.org/10.1021/cm980517y>
10. *Vacassy R., Flatt R.J., Hofmann H.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. V. 227. P. 302. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6860>
11. *Wei Q., Wang F., Nie Z.-R. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 9354. <https://doi.org/10.1021/jp711573f>
12. *Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 10834. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
13. *Козулин А.А., Скрипнях Е.Г., Скрипнях В.А.* // *Изв. вузов. Сер. Физика.* 2012. Т. 55. № 7. С. 81.
14. *Takano Y., Ozawa T., Yoshinaka M. et al.* // *J. Mater. Synth. Process.* 1999. V. 7. № 2. P. 107. <https://doi.org/10.1023/A:1021869714265>
15. *Kozlov G.V., Dolbin I.V., Magomedov Gus.M.* // *Glass Phys. Chem.* 2023. V. 49. P. 402. <https://doi.org/10.1134/S1087659622601009>
16. *Kuznetsova S.A., Khalipova O.S., Lisitsa K.V. et al.* // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2021. V. 12. № 2. P. 232. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-2-232-245>
17. *Kuznetsova S.A., Brichkov A.S., Lisitsa K.V. et al.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. № 2. P. 171. <https://doi.org/10.1134/S1070427219020010>
18. *Kuznetsova S.A., Khalipova O.S., Khasanov V.V. et al.* // *Appl. Mater. Today.* 2022. V. 29. P. 101655. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101655>
19. *Jianguo Yu., Xiujian Zh., Jimmy C. Yu.* // *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. V. 20. P. 1745. <https://doi.org/10.1023/A:1012458411717>
20. *Wang X., Wu G., Zhou B., Shen J.* // *Coat. Mater.* 2012. V. 6. № 1. P. 76. <https://doi.org/10.3390/ma6010076>

21. *Alf3rez F.L., Olaya J.J., Bautista J.H.* // Bolet3n de la Sociedad Espa3ola de Cer3mica y Vidrio. 2018. V. 57. № 5. P. 195.
<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.02.001>
22. *Zheng Jin-Yu, Pang Jie-Bin, Qiu Kun-Yuan, Wei Y.* // Microporous Mesoporous Mater. 2001. V. 49. P. 189.
[https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(01\)00417-6](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(01)00417-6)
23. *Zhangwen X., Jun Y., Kai W. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 7. P. 9114.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.096>
24. *Ivicheva S.N., Ovsyannikov N.A., Lysenkov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1908.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601489>
25. *Tursunov F.* // Universum: chemistry and biology. 2023. V. 112. P. 56.
<https://doi.org/10.32743/UniChem.2023.112.10.16043>
26. *Zhang Y., Wu Y., Chen M., Wu L.* // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects. 2010. V. 353. P. 216.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.11.016>
27. *Huang G., Guo P., Wang J. et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 384. P. 123313.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123313>
28. *Alrammouza R., Lazerges M., Pironon J. et al.* // Sens. Actuators, A: Phys. 2021. V. 332. P. 113179.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113179>
29. *Yanlong Yu., Hai Ming, Danfeng He et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2023. V. 11. P. 111243.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111243>
30. *Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R. et al.* // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. P. 343.
<https://doi.org/10.1107/S1600576720013412>
31. *Гринева О.В.* // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 4. С. 802.
32. *Танасюк Д.А.* // Успехи в химии и хим. технологии. 2014. Т. 28. № 6. С. 111.
33. *Айлер Р.* Химия кремнезема: в 2 ч. пер. с англ. М.: Мир, 1982. Ч. 2. 1127 с.
34. *Fathimah S.S., Rao P.P., Vineetha J. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 15851.
<https://doi.org/10.1039/c4dt01788a>
35. *Aureliano M., G3ndara R.C.* // J. Inorg. Biochem. 2005. V. 99. № 5. P. 979.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.02.024>
36. *Kristallov L.V., Koryakova O.V., Perehyaeva L.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1987. V. 32. № 8. P. 1073.
37. *Кузнецова Ю.Л., Жиганишина Э.Р., Гущина К.С. и др.* // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. № 1. С. 17.
<https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-17-27>
38. *Андрюанов К.А., Курашева Н.А., Лаврухин Б.Д., Кутейникова Л.И.* // Высокомогл. соед. 1975. Т. 14. № 11. С. 2450.
39. *Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С., Баранникова Т.И., Жарский И.М.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2008. Т. 75. № 5. С. 724.
40. *Wang J., Wang X., Liu X. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2015. V. 402. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.03.003>
41. *Su Q., Huang C.K., Wang Y.J. et al.* // Alloys Compd. 2009. V. 475. P. 518.
42. *Wachs I.E.* // Catal. Today. 1996. V. 27. № 3–4. P. 437.
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00203-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00203-0)
43. *Christodoulakis A., Machli M., Lemonidou A.A. et al.* // J. Catal. 2004. V. 222. № 2. P. 293.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.10.007>
44. *Banares M., Wachs I.* // J. Raman Spectrosc. 2010. V. 33. № 5. P. 359.
<http://dx.doi.org/10.1002/jrs.866>
45. *Busca G.* // J. Raman Spectrosc. 2002. V. 33. № 5. P. 348.
<http://dx.doi.org/10.1002/jrs.867>
46. *Went G.T., Leu L.-J., Bell A.T.* // J. Catal. 1992. V. 134. № 2. P. 479.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90336-G](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90336-G)
47. *Беликова С.Е.* Водоподготовка: Справочник. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.

STRONG SPHERICAL V₂O₅/TiO₂-SiO₂ COMPOSITES OBTAINED BY TEMPLATE COMBINED WITH SOL-GEL METHOD

S. A. Kuznetsova^a, *, O. S. Khalipova^a, A. N. Shamsutdinova^a

^aNational Research Tomsk State University, Tomsk 634050 Russia

*e-mail: katy20.05.2004@mail.ru

This study is devoted to the preparation of strong spherical composites V₂O₅/TiO₂-SiO₂ by a combined template and sol-gel method. The composition, size and shape of the colloidal particles in butanol ash with tetrabutoxytitanium and tetraethoxysilane, as well as the physicochemical processes leading to the strengthening of the spherical agglomerates obtained using an anion exchanger with a gel structure, have been determined. Electrophoresis, small-angle X-ray scattering, and viscometry were used to demonstrate the presence in the sol of positively charged colloidal particles of lenticular and cylindrical shape, whose size, when the sol is stabilised, reaches 53 Å. The absorption of the sol by the anion exchanger in vanadium form is due to the equalisation of the osmotic pressure in the anion exchanger/sol system. Spherical composites with a diameter of 300 μm

were obtained. It was shown by X-ray diffraction that the composites consist of V_2O_5 with an orthorhombic structure, TiO_2 with an anatase structure, and amorphous silicon dioxide. The interaction at the interface between the phases of V_2O_5 with TiO_2 and SiO_2 , which leads to the strengthening of the sphere of the V_2O_5/TiO_2-SiO_2 composite, has been demonstrated by IR and Raman spectroscopy. The results obtained can be used for the synthesis of M_xO_y/TiO_2-SiO_2 oxide composites with spherical agglomerates.

Keywords: colloidal particles, oxides, fillers

УДК 544.478+544.022.5

СИНТЕЗ ГЕТЕРОГЕННОГО НАНОКОМПОЗИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА $ZrO_2@SBA-15$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ

© 2024 г. С. А. Новикова^{a, *}, Я. Р. Шаер^{a, b}, А. О. Еремина^a,
В. В. Сычев^a, С. В. Барышников^a, О. П. Таран^{a, b}

^aИнститут химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
ул. Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

^bСибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

*e-mail: snovik.chem@gmail.com

Поступила в редакцию 04.11.2023 г.

После доработки 13.02.2024 г.

Принята к публикации 13.02.2024 г.

Синтезированы гетерогенные нанокompозитные катализаторы состава $ZrO_2@SBA-15$ с содержанием оксида циркония 10 мас. % двумя методами: соконденсацией и пропиткой по влагеомкости. Катализаторы и их носители охарактеризованы с применением широкого спектра физико-химических методов, включая методы рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, ИК-спектроскопии. В результате внедрения оксида циркония в силикатную стенку SBA-15 сохраняется мезоструктура, однако снижаются удельная поверхность и объем пор. Установлено, что при одностадийном синтезе происходит укорочение волокон частиц и их слипание. Катализаторы испытаны в процессе каталитического гидролиза–окисления гемицеллюлоз древесины осины. Определены оптимальные условия процесса для синтеза муравьиной кислоты: 150°C, 3 ч. Выход муравьиной кислоты в оптимальных условиях на катализаторе, полученном методом соконденсации, составил 28.4 мас. %.

Ключевые слова: мезопористый мезоструктурированный силикат, SiO_2 , катализ, окисление

DOI: 10.31857/S0044457X24040114, **EDN:** ZXVCTW

ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия упорядоченных мезопористых кремнеземов [1] эти материалы стали предметом интенсивных исследований. Их высокая удельная поверхность с узким регулируемым распределением мезопор по размерам сделала их привлекательными носителями для катализа. Мезопористые носители из диоксида кремния имеют особое значение для каталитических реакций [2–4], в которых объемные молекулы участвуют как в качестве реагентов, так и в качестве продуктов. Обычно это касается гидроочистки [5, 6] и конверсии биомассы [7–11], для которых необходимо преобразовывать большие молекулы. В таких реакциях введение различных добавок оксидов металлов в мезопористые силикаты приводит к повышению эффективности получаемых катализаторов [10, 12–14].

Одной из основных проблем, связанных с синтезом мезоструктурированных силикатов

с оксидами металлов, является доступность оксидного допанта, заключенного в стенку пор силиката. Допирующий оксид металла, как правило, подбирается с учетом специфики процесса. При получении Zr-содержащих мезопористых материалов на основе кремнезема отсутствуют проблемы, связанные с разрушением мезоструктурированного каркаса при высоких температурах, в отличие от материалов с оксидами других переходных металлов. При этом цирконийсодержащие катализаторы обладают большей гидротермальной стабильностью. Zr-содержащие материалы в основном применяются в качестве катализаторов и носителей катализаторов в реакциях, катализируемых кислотами. Синтезируемые на основе мезосиликатов катализаторы обладают сразу двумя типами активных центров (Льюиса и Бренстеда). Однако, если реакция проводится в водной среде, льюисовские центра превращаются в бренстедовские, хотя и отличающиеся

по силе, в результате взаимодействия с молекулами воды. Нерастворимое в реакционной среде твердое (гетерогенное) состояние катализатора является преимуществом, поскольку позволяет легко выделять катализатор из реакционной смеси и использовать его повторно.

Как правило, для внедрения оксидов металлов используют два метода: прямой синтез и постсинтетическую пропитку. Первый метод заключается в частичном замещении кремния в кремнеземном каркасе оксидом металла с известным процентом содержания прекурсора в процессе синтеза SBA-15. Последний способ представляет собой нанесение оксидов металлов на уже подготовленный SBA-15, в частности, путем пропитки по влагоемкости. Хотя этот метод более популярен для достижения высокой загрузки гетероатомов, он может привести к агломерации гетероатомов на поверхности материалов и/или на внешней поверхности стенки поры, что отрицательно влияет на каталитические характеристики [15]. Замечательными преимуществами введения оксидов металлов являются улучшение кислотных свойств и изменение текстурных характеристик [14, 16–21]. В многочисленных исследованиях показано, что кислотность повышается за счет создания кислотных центров Бренстеда и/или кислотных центров Льюиса в зависимости от условий синтеза [22–24].

Авторы [25] испытали катализатор на основе SBA-15 в качестве носителя оксида циркония в реакции конверсии леулиновой кислоты до γ -валеролактона (ГВЛ). Применяли катализаторы на основе оксида циркония, синтезированные методами послойного нанесения и соосаждения. Активность катализатора напрямую зависит от содержания оксида циркония на силикатной подложке и его кислотности. Чем выше содержание ZrO_2 , тем ниже кислотность и выше выход целевого продукта реакции. Катализатор, синтезированный нанесением оксида циркония в два слоя, показал наилучший результат. Выход ГВЛ для $ZrO_2/SBA-15$ при $190^\circ C$ составил 94 мол. %.

В работе [26] рассмотрено применение катализатора $ZrO_2/SBA-15$ в реакции получения 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-НМФ). Синтез катализатора проводили пропиткой с облучением микроволнами. Облучение микроволнами имеет как преимущества, так и ряд недостатков по сравнению с традиционным синтезом катализатора с использованием гидротермальной обработки (ГТО). Преимущество заключается в сокращении времени синтеза с 720 до 8 мин. Исследуемые образцы испытали в реакции

каталитической конверсии фруктозы в 5-НМФ. Катализатор, полученный с использованием облучения, показал 72.8% конверсии фруктозы и выход 63.0% 5-НМФ за 5 мин.

В работе [27] рассмотрено применение катализатора $ZrO_2/SBA-15$, синтезированного методом соконденсации, в реакции гидролиза арабиногалактана (АГ) до галактозы (51 мас. %) и арабинозы, фурфурола, 5-НМФ и леулиновой кислоты (суммарно 9 мас. %) при $130^\circ C$ в течение 300 мин. При температуре $110^\circ C$ АГ частично деполимеризовался, обеспечивая суммарный выход 19 мас. %.

В настоящей работе циркониевые катализаторы на основе мезопористого мезоструктурированного SBA-15 синтезированы двумя способами (соконденсацией и пропиткой по влагоемкости), изучены различными физико-химическими методами и испытаны в процессе каталитического гидролиза-окисления гемицеллюлоз с целью получения муравьиной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В синтезе использовали следующие реактивы: триблоксополимер Pluronic P123; тетраэтоксисилан (ТЭОС, ос. ч.); фторид аммония (х. ч.), соляную кислоту (х. ч.), октагидрат оксихлорида циркония (х. ч.); хлорид натрия (х. ч.), этанол 96% (х. ч.), древесину осины.

Синтез носителей и катализаторов. Синтез SBA-15 проводили по методике Zhao [28]. SBA-15f синтезировали с добавкой фторида. Фторид аммония в соотношении F : Si (моль) = 0.1 добавляли за 5 мин до окончания стадии первичного осаждения перед началом ГТО [29, 30]. Катализатор $ZrO_2-SBA-15$ синтезировали методом прямого гидротермального синтеза (соконденсации) по методике, описанной в [31]. Для получения катализатора с содержанием 10 мас. % ZrO_2 мольное соотношение исходных реагентов составляло 0.017 P123 : 1.0 ТЭОС : 0.1 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$: 221 H_2O : 1.0 NaCl. Катализатор $ZrO_2/SBA-15f$ был приготовлен методом пропитки по влагоемкости носителя SBA-15f водным раствором соли $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ [32]. Для приготовления пропиточного раствора навеску $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ рассчитывали таким образом, чтобы содержание ZrO_2 в катализаторе составляло 10 мас. %.

Физико-химические исследования катализаторов. Рентгенограммы записывали с помощью дифрактометра X'Pert Pro (PANalytical) с излучением

$\text{CuK}_{\alpha 1/2}$ и детектора PIXcel, оснащенного графитовым монохроматором. Дифракционные измерения регистрировали в малоугловом диапазоне 2θ 0.5° – 5.0° с шагом 0.026° и временем накопления 200 с в каждой точке, в диапазоне дальних углов 3° – 80° – с шагом 0.026° и временем накопления 50 с в каждой точке.

Полуколичественный элементный анализ полученных образцов проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФА) на рентгенофлуоресцентном анализаторе Axios Advanced (PANalytical).

Текстурные свойства образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на анализаторе ASAP 2420 (Micromeritics). Изотермы анализировали для расчета следующих текстурных характеристик: удельную поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$) рассчитывали методом BET с коррекцией по Рукерлю [33], общий объем пор ($V_{\text{СП}}$) определяли методом Single Point BET для адсорбционной кривой изотермы. Распределение пор по размерам PSD определяли методом ВЖН с использованием кривой толщины KJS и поправки KJS [34]. Диаметр мезопор (D_p) оценивали по максимуму распределения пор по размерам PSD для адсорбционной кривой.

Поверхностные группы и кремнеземный каркас катализаторов анализировали методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) с использованием пакета программ OPUS 7.5. Суммарную кислотность катализаторов определяли методом кислотно-основного титрования с определением pH точки нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$).

Анализ морфологической структуры образцов и распределения частиц проводили методами сканирующей и просвечивающей микроскопии (СЭМ и ПЭМ) с использованием электронных микроскопов Hitachi Regulus SU 8230 FESEM и TESCAN SOLARIS FESEM.

Гидролиз древесины осины. Выделение гемицеллюлоз древесины осины проводили из измельченной древесины в автоклавном реакторе в течение 5 мин при 180°C . В реактор загружали 100 г древесных опилок, заливали 2 л дистиллированной воды, затем реактор герметизировали и нагревали до установленной температуры со скоростью 8 град/мин. По окончании процесса реактор охлаждали до комнатной температуры, раствор фильтровали. Осадок промывали дистиллированной водой до обесцвечивания промывочных вод и сушили до постоянной массы.

Каталитический гидролиз-окисление водорастворимых гемицеллюлоз. Процесс окисления гемицеллюлоз для получения муравьиной кислоты проводили окислением кислородом воздуха в реакторе автоклавного типа объемом 100 мл при перемешивании механической мешалкой с магнитным приводом. Условия проведения процесса 1200 об/мин; $t = 120; 150; 180^\circ\text{C}$; $\tau = 3.5$ ч, $m_{\text{кт}} = 0.180$ г. В реактор помещали 100 мл раствора гемицеллюлоз и катализатор, реактор закрывали, устанавливали заданную температуру, включали перемешивание, подавали воздух до достижения давления 3.0 МПа. Пробы реакционной смеси отбирали из реактора через каждые 15 мин для анализа методами ВЭЖХ и ГХ. Холостой эксперимент проводили без катализатора при 150°C , 1200 об/мин, $\tau = 3.5$ ч. Содержание моносахаридов и водорастворимых олигосахаридов в растворах определяли хроматографическим методом на газовом хроматографе Varian-450 GC с пламенно-ионизационным детектором. Для определения содержания олигосахаридов пробу (20 мл) испаряли под вакуумом до постоянной массы, растворяли в растворе серной кислоты и проводили гидролиз по методике [35]. Пробы гидролизатов силилировали по методике [36].

Анализ газообразных продуктов реакционной смеси проводили на газовом хроматографе Кристалл-5000 (Хроматэк, Россия) на колонке Porapak-Q и пламенно-ионизационном детекторе. В качестве газа носителя использовали гелий. Концентрацию муравьиной кислоты в пробах определяли методом ВЭЖХ на приборе Милихром А-02 (ЭкоНова, Россия) с УФ-детектором и хроматографической колонкой Диасфер-250-ПА. Элюент – $[4\text{M LiClO}_4\text{--}0.1\text{M HClO}_4] : \text{H}_2\text{O}$.

Выход муравьиной, леулиновой и уксусной кислот определяли по формуле (1):

$$\alpha_1 = \frac{m_{\text{МК}}(\Gamma)}{m_{\text{ИСК}}(\Gamma)} \times 100\%, \quad (1)$$

выход газообразных продуктов определяли по формуле (2):

$$\alpha_2 = \frac{m_{\Gamma}(\Gamma)}{m_{\text{ИСК}}(\Gamma)} \times 100\%, \quad (2)$$

где $m_{\text{МК}}$ – масса муравьиной, леулиновой или уксусной кислот (Γ), $m_{\text{ИСК}}$ – масса сахаров в 50 мл загруженного в реактор гидролизата (Γ), m_{Γ} – масса газообразных продуктов (Γ).

Таблица 1. Состав, структурные и текстурные характеристики катализаторов

Образец	ZrO ₂ , %	S _{BET} , м ² /г	S _{micro} , м ² /г	V _{SP} , см ³ /г	V _{micro} , см ³ /г	D _{meso} , Å	a, Å	WT, Å
SBA-15	0.0	837	339	0.86	0.14	81.8	107.3	25.5
ZrO ₂ -SBA-15	9.9	588	224	0.52	0.09	67.7	101.9	34.2
SBA-15f	0.0	833	299	0.98	0.12	92.3	112.0	19.7
ZrO ₂ /SBA-15f	9.8	599	125	0.85	0.05	88.4	108.4	20.0

Примечание. ZrO₂ – содержание ZrO₂ по данным РФЛА, S_{BET} – удельная поверхность (метод БЭТ с коррекцией по [33]), S_{micro} – удельная поверхность микропор (метод t-plot), V_{SP} – общий объем пор (метод Single Point), V_{micro} – объем микропор (метод t-plot), D_{meso} – диаметр мезопор, определенный из максимума распределения пор по размерам для адсорбционной кривой изотермы (метод ВЈН), a – параметр элементарной ячейки (рентгеновская дифракция), WT – толщина стенки WT или разность кристаллографического параметра (a) и диаметра пор (D).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Приготовлена и исследована серия носителей и катализаторов: SBA-15, SBA-15f, ZrO₂-SBA-15 и ZrO₂/SBA-15f (табл. 1). Содержание оксида циркония в прокаленных материалах оказалось ниже, чем в синтетическом геле. Это означает, что не весь Zr встроен в SBA-15 и остается растворенным в синтетическом растворе. Образец ZrO₂-SBA-15 имеет меньшую удельную поверхность мезопор (588 против 837 м²/г), общий объем пор (0.52 против 0.86 см³/г) и диаметр мезопор (67.7 против 81.8 Å) по сравнению с носителем SBA-15, что объясняется осаждением оксида циркония на поверхности пористого

кремнезема. Этот факт также подтверждается утолщением стенки почти на 25%. Число микропор в результате введения оксида циркония уменьшается для обеих серий образцов. Образец, полученный пропиткой, также характеризуется уменьшением удельной поверхности с 833 до 599 м²/г и объема пор с 0.98 до 0.85 см³/г за счет их заполнения, при этом толщина стенки практически не изменяется.

Структура катализаторов. Рентгенограммы SBA-15 и катализаторов на его основе показали наличие основных пиков (100), (110) и (200), характерных для гексагонально упорядоченной 2D-структуры *p6mm* (рис. 1). Для образца ZrO₂/SBA-15f, полученного пропиткой, структура практически не изменилась.

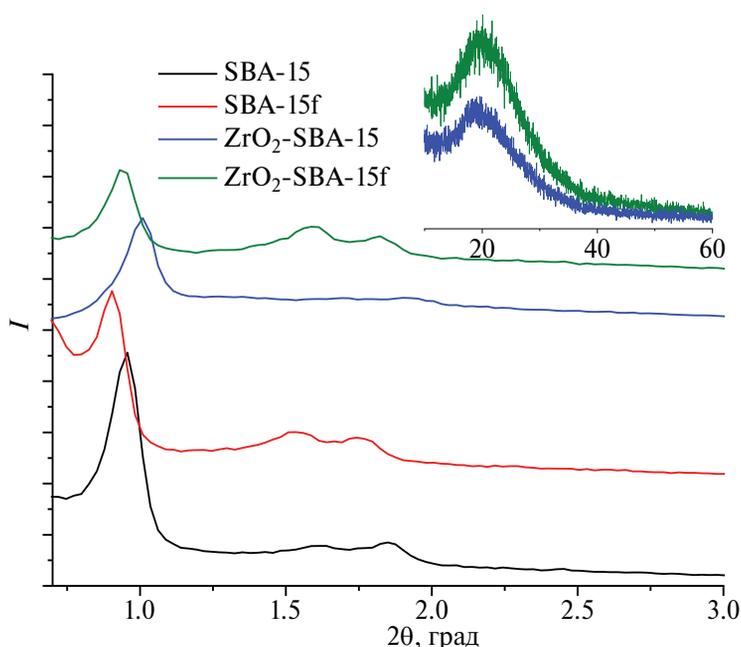


Рис. 1. Рентгенограммы катализаторов и носителей в области малых углов. На вставке представлены рентгенограммы катализаторов в области больших углов.

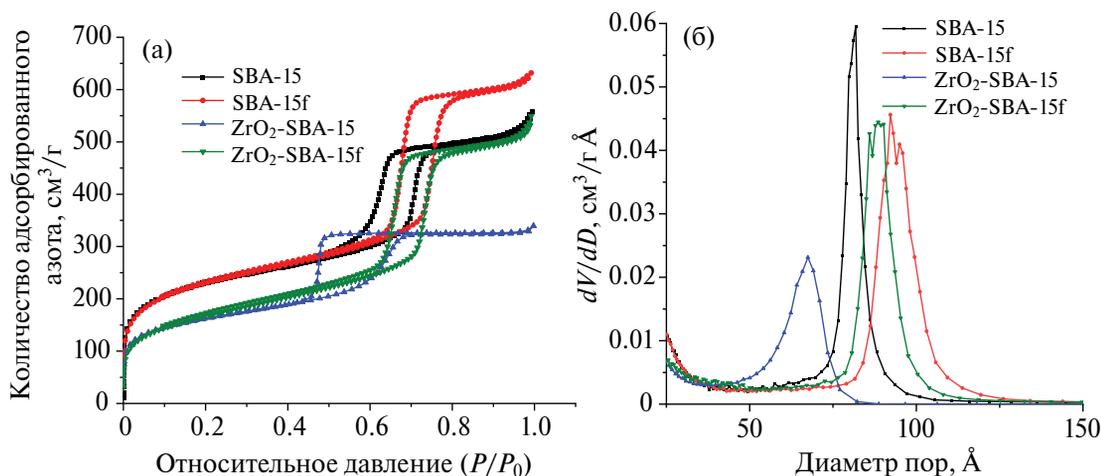


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для носителей и катализаторов на их основе по адсорбционной кривой.

Смещение рентгеноструктурных пиков в дальнюю область для образца ZrO_2 -SBA-15 по сравнению с носителем SBA-15 свидетельствует о сжатии структуры за счет локализации оксида циркония в стенках матрицы. На рентгенограммах в дальней области наблюдается широкий пик аморфного кремнезема около 21° (рис. 1 – вставка). Рентгеновские пики, соответствующие кристаллическим фазам диоксида циркония, не обнаружены.

Текстура катализаторов. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота и распределение пор по размерам для исследованных образцов представлены на рис. 2. Все изотермы по классификации ИЮПАК характеризуются типом IV. Добавка оксихлорида циркония в синтезе SBA-15 практически не меняет форму изотермы, однако смещает петлю гистерезиса в сторону меньшего относительного давления. Распределение пор по размерам приведено для адсорбционной области изотермы, что дает более достоверное распределение при наличии гистерезиса (рис. 2б). Распределение отчетливо указывает на уменьшение диаметра с ростом добавки диоксида циркония. Это можно объяснить включением оксида циркония в стенку SBA-15. В случае с образцом ZrO_2 /SBA-15f изотерма и распределение пор по размерам практически не изменились.

Все ИК-спектры нормированы на одну навеску в 1 мг. На ИК-спектре образца ZrO_2 -SBA-15 наблюдается значительное уменьшение интенсивности полос поглощения в области 1081 , 812 и 461 cm^{-1} , относящимся к валентным колебаниям связей Si–O–Si (рис. 3). Этот факт обусловлен заменой кремния

на цирконий в кремний-кислородном тетраэдре SiO_4 . Также в результате добавки 10 мас. % оксида циркония происходит смещение максимума полосы поглощения с 1081 cm^{-1} в область низких волновых чисел (до 1072 cm^{-1}), что также связано с замещением кремния на цирконий. Поскольку диаметр ионов Zr^{4+} значительно превышает диаметр ионов Si^{4+} , при замещении в каркасе длина связи Zr–O существенно превышает длину связи Si–O, что приводит к структурным микронапряжениям внутри решетки, ослаблению связи SiOZr–OH и появлению брэнстедовской кислотности. Так, величина $pH_{тнз}$, характеризующая суммарную кислотность катализаторов, для SBA-15 составляет 5.8; для ZrO_2 -SBA-15 – 2.9; для ZrO_2 /SBA-15f – 3.3. Отметим, что кислотность катализаторов определяет их каталитическую активность в процессе каталитического гидролиза полисахаридов.

Морфология катализаторов. Сокоонденсация $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с ТЭОС приводит к укорочению волокон (каналов) SBA-15 (рис. 4). Исходный носитель SBA-15 имеет длину волокон 2–3 мкм, катализатор ZrO_2 -SBA-15 – ~0.5 мкм. Однако вследствие разной скорости гидролиза $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и ТЭОС волокна “слипаются”, что приводит к образованию частиц в форме пластинок (рис. 4б). Аналогичную форму уже отмечали ранее авторы [37] для образцов SBA-15 с добавлением алюминия во время синтеза. Оксихлорид циркония быстро гидролизуются и полимеризуются с образованием коллоидов, а образование коллоидов, полученных из соли, происходит посредством агрегационной конденсации. Таким образом, когда оксихлорид

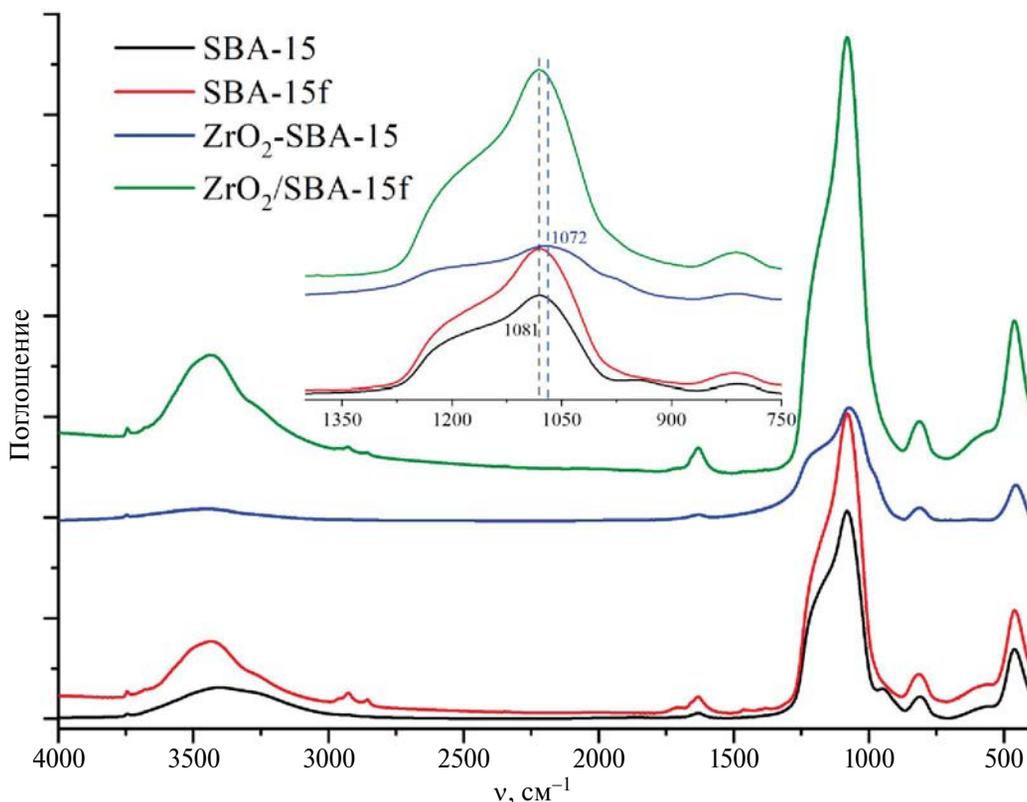


Рис. 3. ИК-спектры носителей и катализаторов. На вставке представлена область 1400–750 см⁻¹.

циркония используют в качестве прекурсора для получения мезопористого ZrO₂ в присутствии Pluronic P123, частично гидролизованный оксихлорид циркония быстро агрегирует перед взаимодействием с молекулой ПАВ и дальнейшей самосборкой. Это одна из причин, предложенных в работе [38], почему расположение мицелл в четко определенной геометрии затруднено для ZrO₂ в сравнении с SiO₂.

Элементное картирование поверхности (рис. 5) показывает, что Zr равномерно распределен во всех

образцах, полученных как соконденсацией, так и пропиткой.

Каталитические свойства. Полученные Zr-содержащие катализаторы были испытаны в реакции гидролиза-окисления гемиллюлозы древесины осины. В результате каталитических испытаний получены кривые накопления углекислого газа (рис. 6а) и муравьиной кислоты (рис. 6б) на катализаторе ZrO₂-SBA-15 (содержащий больше кислотных центров) при разных температурах проведения процесса. С ростом температуры выходы

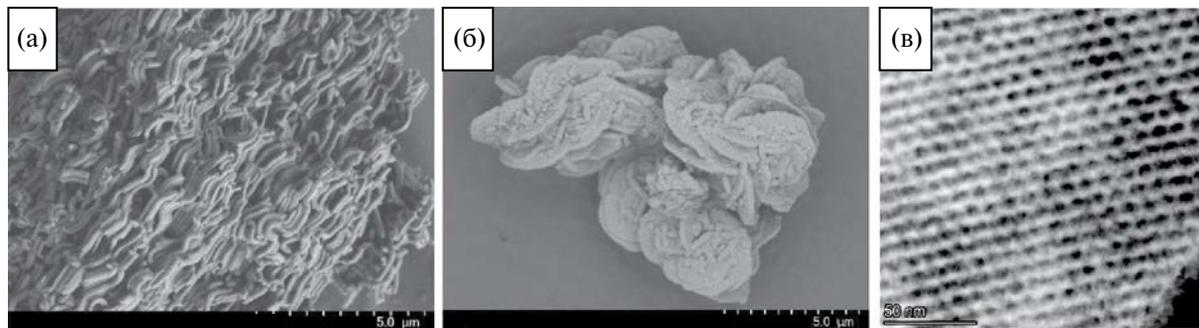


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ носителя SBA-15 (а), СЭМ и ПЭМ катализатора ZrO₂-SBA-15 (б) и (в) соответственно.

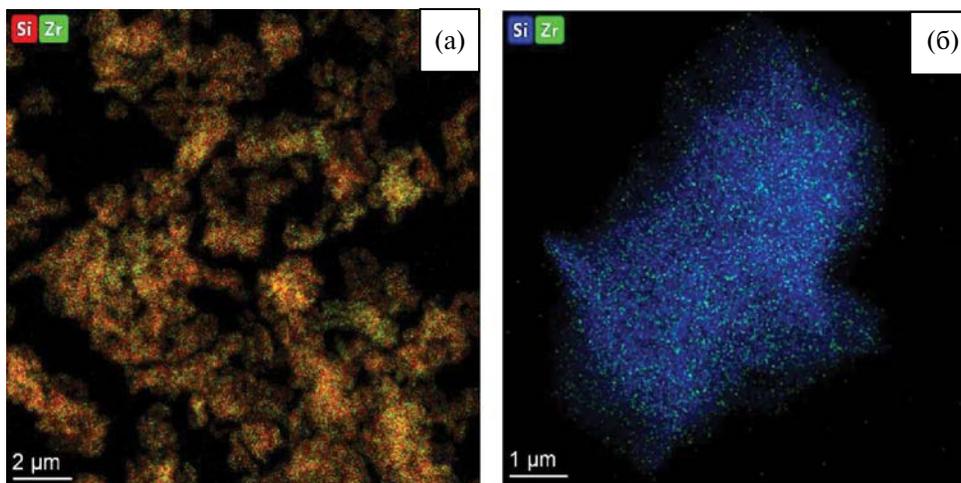


Рис. 5. Энергодисперсионная рентгеновая спектроскопия катализаторов: ZrO_2 -SBA-15 (а), ZrO_2 /SBA-15f (б).

CO_2 , являющегося продуктом глубокого окисления, существенно увеличиваются.

Кроме того, проведен эксперимент без катализатора при температуре $150^\circ C$, в котором выход муравьиной кислоты составил >12 мас. %. Очевидно, гидролиз гемицеллюлоз в отсутствие катализатора обеспечивается автокаталитическим действием образующихся кислот. Так, в работе [39] показано инициирующее действие кислорода на деполимеризацию гемицеллюлоз или. Установлено, что кислород, растворенный в жидкой фазе, существенно влияет как на эффективность деполимеризации, так и способствует образованию органических кислот, что приводит к автокатализу.

Выход муравьиной кислоты при температуре $120^\circ C$ совпадает с ее выходом без использования катализатора при $150^\circ C$. Следовательно, в этих

условиях катализатор является слабоактивным. Максимальный выход муравьиной кислоты при $120^\circ C$ составляет 5.8 мас. % через 180 мин. При $180^\circ C$ катализатор проявляет высокую активность в первый час, обеспечивая выход 22.2 мас. %, затем выход целевого продукта снижается до 5.9 мас. %, что, очевидно, связано с дальнейшим окислением муравьиной кислоты до CO_2 . Оптимальной температурой, при которой происходит равномерный экспоненциальный рост выхода целевого продукта, является $150^\circ C$. Максимальный выход МК достигается через 180 мин и составляет 28.4 мас. %. Соотношение выхода муравьиной кислоты и CO_2 в этих условиях составляет $\sim 1 : 1$. Конверсия гемицеллюлозных сахаров составила 75.3 мас. %.

Аналогичный эксперимент в оптимальных условиях проведен на катализаторе ZrO_2 /SBA-15f

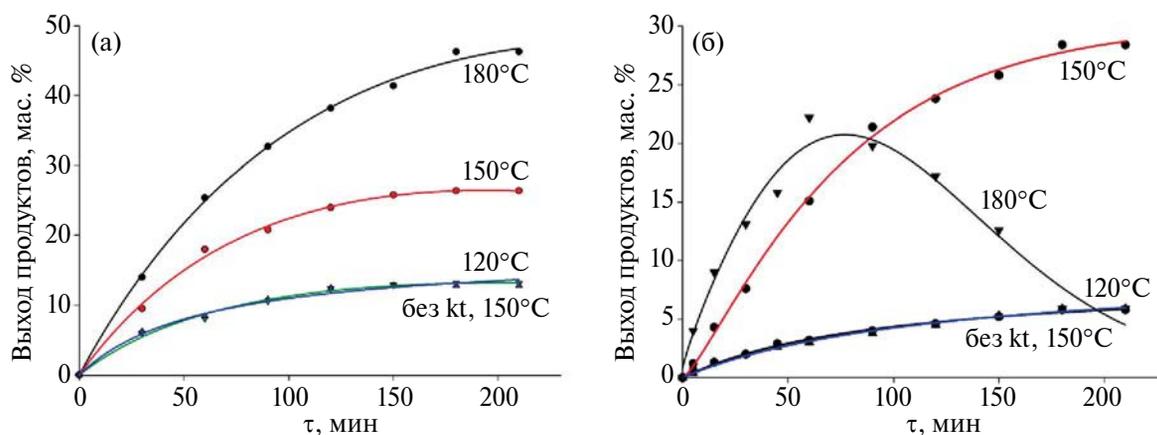


Рис. 6. Кривые накопления углекислого газа (а) и муравьиной кислоты (б) на катализаторе ZrO_2 -SBA-15 при разных температурах.

Таблица 2. Выход продуктов при 150°C в течение 3 ч, мас. %

Катализатор	Муравьиная кислота	Левулиновая кислота	Уксусная кислота	Олигосахариды	Нерастворимые вещества*	CO ₂
ZrO ₂ -SBA-15	28.4	5.8	9.2	24.7	5.5	26.4
ZrO ₂ /SBA-15f	2.9	—	0.9	88.4	—	7.8

* $m_{\text{нераств. вещества}} = m_{\text{тв. остатка}} - m_{\text{катализатора}}$

(табл. 2), который оказался менее эффективным в отношении указанного процесса. Конверсия гемицеллюлоз составила 11.6 мас. %. Меньшая активность данного катализатора является следствием его меньшей кислотности.

В нашем случае, принимая во внимание эксперимент в отсутствие катализатора (рис. 6), можно сделать вывод, что кислород воздуха выступает промотором деполимеризации гемицеллюлоз. Однако основной вклад в деполимеризацию обеспечивает присутствие твердого кислотного катализатора ZrO₂@SBA-15, ускоряющего гидролиз полисахарида и повышающего выход муравьиной кислоты более чем в два раза. Окисление сахаров кислородом воздуха до муравьиной кислоты при высокой температуре, по-видимому, происходит без катализатора окисления [39].

Альтернативным маршрутом образования органических кислот в исследуемом процессе является дегидратация образующихся в результате деполимеризации гемицеллюлоз мономерных соединений. Известно, что основной моносахарид, образующийся при деполимеризации гемицеллюлоз осины – ксилоза [40]. В присутствии кислотного катализатора ксилоза претерпевает дегидратацию с образованием фурфурола, продуктами дегградации которого могут являться органические кислоты [41–43]. Более высокая активность катализатора ZrO₂-SBA-15, приготовленного методом соконденсации, объясняется его более высокой кислотностью (табл. 2), обеспечивающей его более высокую активность в реакциях гидролиза гемицеллюлоз и дегидратации сахаров и фурфурола и, как следствие, более высокий выход продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы носители SBA-15 и катализаторы на их основе с содержанием оксида циркония 10 мас. % двумя способами: соконденсацией и пропиткой по влагоемкости. Катализаторы имеют упорядоченную мезопористую структуру.

В результате внедрения оксида циркония в силикатную стенку SBA-15 при соконденсации источника циркония с ТЭОС снижается удельная поверхность и объем пор. Внедрение ZrO₂ при одностадийном синтезе приводит к укорочению и “слипанию” кремниевых волокон. Катализаторы были испытаны в процессе каталитического гидролиза-окисления гемицеллюлоз древесины осины. Найдены оптимальные условия процесса: температура 150°C и продолжительность процесса 3 ч. При более высоких температурах наблюдается быстрое выделение муравьиной кислоты в начале процесса, затем скорость глубокого окисления до диоксида углерода превышает скорость накопления целевого продукта. Катализатор ZrO₂-SBA-15, полученный соконденсацией, благодаря более высокому содержанию кислотных центров оказался эффективнее в отношении процесса гидролиза-окисления гемицеллюлоз древесины осины до муравьиной кислоты, чем катализатор, полученный пропиткой по влагоемкости. Максимальный выход в оптимальных условиях (150°C, 3 ч) муравьиной кислоты для ZrO₂-SBA-15 составил 28.4 мас. %.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность проф., д. х. н. С.Д. Кирику за первичные дифракционные данные, н. с., к. х. н. В.А. Парфенову за проведение газовой адсорбции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20269) на оборудовании Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” и Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth J.C. et al.* // *Nature*. 1992. V. 359. № 6397. P. 710.
<https://doi.org/10.1038/359710a0>
2. *Grams J., Jankowska A., Goscianska J.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2023. V. 362. P. 112761.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112761>
3. *Reina A., Carmona-Chávez R., Pulido-Díaz et al.* // *ChemCatChem*. 2023. V. 15. № 11. P. e202300285.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202300285>
4. *Wang J., Wang P., Wu Z. et al.* // *Rev. Chem. Engineer.* 2023. V. 39. № 4. P. 541.
<https://doi.org/10.1515/revce-2021-0029>
5. *Naranov E., Golubev O., Zaveskin K. et al.* // *ACS Omega*. 2020. V. 5. № 12. P. 6611.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04373>
6. *Kokliukhin A., Nikulshina M., Sheldaisov-Meshcheryakov et al.* // *Catal. Lett.* 2018. V. 148. P. 2869.
<https://doi.org/10.1007/s10562-018-2480-7>
7. *Wang W., Zhang H., Zhou F. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interf.* 2023. V. 15. № 28. P. 33654.
<https://doi.org/10.1021/acsmami.3c06165>
8. *Ding Y., Peng W., Zhang et al.* // *J. Colloid and Interface Science*. 2023. V. 630. P. 879.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.10.048>
9. *Ghosh A., Chowdhury B., Bhaumik A.* // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 2. P. 354.
<https://doi.org/10.3390/catal13020354>
10. *Yang G., Wang L., Jiang H.* // *Reaction Chem. Engineer.* 2020. V. 5. № 9. P. 1833.
<https://doi.org/10.1039/D0RE00160K>
11. *Tosuwani P., Chen S.-Y., Tateno et al.* // *Catal. Comm.* 2022. V. 170. P. 106488.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106488>
12. *Mondal U., Yadav G.D.* // *Reaction Chem. Engineer.* 2022. V. 7. № 6. P. 1391.
<https://doi.org/10.1039/D2RE00025C>
13. *Li L., Yan B., Li H. et al.* // *Renewable Energy*. 2020. V. 146. P. 643.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.015>
14. *Chen L., Yan W., He X. et al.* // *Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. V. 326. № 2. P. 1027.
<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07372-6>
15. *Tamizhdurai P., Sakthinathan S., Santhana Krishnan et al.* // *J. Molecular Structure*. 2019. V. 1176. P. 650.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.09.007>
16. *Tang Y., Chen Y., Wu Y. et al.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 224. P. 420.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.053>
17. *Sabbaghi A., Lam F.L.Y., Hu X.* // *J. Molecular Catalysis A: Chem.* 2015. V. 409. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.08.005>
18. *Cheng C., Li H., Fu Q. et al.* // *Comput. Mater. Sci.* 2018. V. 147. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.01.051>
19. *Landau M.V., Titelman L., Vradman L. et al.* // *Chem. Commun.* 2003. V. 5. P. 594.
<https://doi.org/10.1039/b211585a>
20. *Wei Y., Li Y., Tan Y. et al.* // *Mater. Lett.* 2015. V. 141. P. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.066>
21. *Ogura M., Guillet-Nicolas R., Brouri D. et al.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 225. P. 440.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.026>
22. *Chen W.-K., Tseng H.-H., Wei M.-C. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. № 34. P. 19555.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.154>
23. *Kaminski P., Ziolk M.* // *J. Catalysis*. 2014. V. 312. P. 249.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.02.005>
24. *Gracia M.D., Balu A.M., Campelo J.M. et al.* // *Appl. Catal. A: General*. 2009. V. 371. № 1. P. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.033>
25. *Taran O.P., Sychev V.V., Kuznetsov B.N.* // *Catal. Industry*. 2021. V. 13. P. 289.
<https://doi.org/10.1134/S2070050421030119>
26. *Mu S., Liu K., Li H. et al.* // *Fuel Processing Technology*. 2022. V. 233. P. 107292.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107292>
27. *Sychev V.V., Malyar Y.N., Skripnikov A. et al.* // *Molecules*. 2022. V. 27. № 24. P. 8756.
<https://doi.org/10.3390/molecules27248756>
28. *Zhao D., Huo Q., Feng J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 24. P. 6024.
<https://doi.org/10.1021/ja974025i>
29. *Parfenov V., Ponomarenko I., Novikova S.* // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 232. P. 193.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.087>
30. *Parfenov V., Ponomarenko I., Zharkov S., Kirik S.* // *Glass Phys. Chem.* 2014. V. 40. P. 69.
<https://doi.org/10.1134/S1087659614010179>
31. *Thunyaratchatanon C., Luengnaruemitchai A., Chaisuwani N. et al.* // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. V. 253. P. 18.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.015>
32. *Gutiérrez O.Y., Ayala E., Puente I. et al.* // *Chem. Engineer. Comm.* 2009. V. 196. № 10. P. 1163.
<https://doi.org/10.1080/00986440902831789>
33. *Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P. et al.* // *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press, 2013.
34. *Jaroniec M., Solovyov L.A.* // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 16. P. 6757.
<https://doi.org/10.1021/la060957i>
35. *Xi J., Zhang Y., Xia Q. et al.* // *Appl. Catal. A: General*. 2013. V. 459. P. 52.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.047>
36. *Luo C., Wang S., Liu H.* // *Angewandte Chemie Int. Edition*. 2007. V. 46. № 40. P. 7636.
<https://doi.org/10.1002/anie.200702661>

37. Tikhov S., Mel'gunova E., Mel'gunov M. et al. // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. P. 1322.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517120172>
38. Huang Y.-Y., McCarthy T.J., Sachtler W.M. // *Appl. Catal. A: General.* 1996. V. 148. № 1. P. 135.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00223-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00223-2)
39. Rissanen J.V., Lagerquist L., Eränen K. et al. // *Carbohydrate Polymers.* 2022. V. 293. P. 119740.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119740>
40. Borovkova V.S., Malyar Y.N., Sudakova I.G. et al. // *Polymers.* 2022. V. 14. P. 4521.
<https://doi.org/10.3390/polym14214521>
41. Sairanen E., Karinen R., Lehtonen J. // *Catal. Lett.* 2014. V. 144. P. 1839.
<https://doi.org/10.1007/s10562-014-1350-1>
42. Rackemann D.W., Doherty W.O.S. // *Biofuels Bioprod. Bioref.* 2011. V. 5. № 2. P. 198.
<https://doi.org/10.1002/bbb.267>
43. Almhofer L., Bischof R.H., Madera M. et al. // *Can. J. Chem. Engineer.* 2023. V. 101. № 4. P. 2033.
<https://doi.org/10.1002/cjce.24593>

SYNTHESIS OF HETEROGENEOUS NANOCOMPOSITE CATALYST ZrO₂@SBA-15 FOR FORMIC ACID PRODUCTION FROM HEMICELLULOSES

S. A. Novikova^{a, *}, Ya. R. Shaer^{a, b}, A. O. Eremina^a,
 V. V. Sychev^a, S. V. Baryshnikov^a, O. P. Taran^{a, b}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
 Krasnoyarsk, 660036 Russia*

^b*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

**e-mail: snovik.chem@gmail.com*

Heterogeneous nanocomposite ZrO₂@SBA-15 catalysts containing 10 wt. % of zirconium oxide were synthesized by two methods: co-condensation and incipient wetness impregnation. The silica support and catalysts were characterized by X-ray diffraction, gas adsorption, FTIR-spectroscopy and other physicochemical methods. As a result of zirconia introduction into the silica wall, the mesostructure of SBA-15 is preserved, but the specific surface area and pore Volume are reduced. It was established that during one-stage co-condensation synthesis, the particle fibers shorten and stick together. The catalysts were tested in the process of catalytic hydrolysis-oxidation of hemicelluloses of aspen wood. The optimal formic acid synthesis conditions were determined: 150°C, 3 h. The highest formic acid yield obtained over the catalyst obtained by co-condensation under best reaction conditions was 28.4 wt. %.

Keywords: mesoporous mesostructured silicate, SiO₂, catalysis oxidation

УДК 544.77,544.52

УСТОЙЧИВОСТЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ β-ЦИКЛОДЕКСТРИН–ПИРЕН В МАТРИЦЕ СИЛИКАТНОГО ГИДРОГЕЛЯ

© 2024 г. А. В. Кондакова^а, *, А. А. Медведева^а, А. В. Кошкин^а

^аЦентр фотохимии РАН, ул. Новаторов, 7а, Москва, 119421 Россия

*e-mail: anv.kond@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 25.01.2024 г.

Принята к публикации 31.01.2024 г.

С целью использования комплекса β-циклодекстрин–пирен в качестве флуоресцентного рецепторного центра исследована его устойчивость в твердой фазе водорастворимого силикатного геля. Для этого разработана методика получения силикатной матрицы с высоким содержанием супрамолекулярных комплексов и исследована температурная устойчивость полученного материала. Выявлены оптимальные условия для работы с комплексами в матрице силикагеля. Методом флуоресцентной спектроскопии проведено сравнительное исследование спектров флуоресценции комплексов в жидкой и твердой фазах. В результате проделанной работы определены основные закономерности поведения супрамолекулярного комплекса в составе матрицы силикатного гидрогеля и сделан вывод о влиянии структуры матрицы на его устойчивость.

Ключевые слова: силикатные гидрогели, супрамолекулярный комплекс, комплекс β-циклодекстрин–пирен, функциональные материалы, устойчивость

DOI: 10.31857/S0044457X24040122, EDN: ZXSNCU

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач на сегодняшний день является создание высокоэффективных функциональных материалов [1–3]. Комплекс пирена с β-циклодекстрином (Py–2β-CD) (рис. 1) является примером удачной реализации построения рецепторного центра сенсорного материала на основе органического флуорофора [4]. Одной из ключевых особенностей работы рецепторного центра на основе супрамолекулярного комплекса пирен–β-циклодекстрин является способность образования тройных комплексов пирен–β-циклодекстрин–аналит [5]. Особенности строения циклодекстрина, а именно наличие гидрофобной полости [6], позволяют создавать высокочувствительные материалы для определения неполярных аналитов как в газовой, так и в жидкой фазе [7]. Детектирование аналитов, не имеющих полярных групп, представляет большую сложность для материалов, основанных на других принципах работы, обычно вследствие малых констант устойчивости комплексов рецептор–аналит. В отличие от большинства хемосенсорных материалов на основе флуоресцентных молекул, в которых используется эффект изменения интенсивности или положения

максимума полосы флуоресценции [8], детектирование присутствия третьего компонента в случае Py–2β-CD происходит по изменению отношения сигналов колебательных полос спектра флуоресценции при изменении диэлектрической проницаемости ближнего окружения молекулы пирена в составе комплекса [9, 10]. Таким образом устраняются проблемы, связанные с деградацией материала в процессе использования, и обеспечивается высокая чувствительность рецепторного центра.

Подавляющее большинство исследований рецепторных центров, пригодных для построения сенсорных материалов, проводили в жидкой фазе [5], что накладывает существенные ограничения на области реального применения. В работе [11] в качестве основы для построения материалов были рассмотрены продукты золь–гель синтеза. Благодаря особенностям золь–гель технологии переход от раствора к гелям имеет ряд преимуществ, таких как возможность контроля размера пор, совместимость с биологическими объектами и возможность тонкой подстройки свойств получаемого материала за счет синергетического эффекта рецептор–матрица [12, 13]. Одним из недостатков твердофазных материалов является неоднородность

окружения рецепторных молекул. Оптические свойства органических флуорофоров в значительной степени зависят от свойств микроокружения [14–16], в случае твердофазных материалов это может приводить к существенным изменениям в чувствительности системы вплоть до полного отсутствия откликов на целевые аналиты. Включение в силикатные матрицы супрамолекулярных систем $\text{Py}-2\beta\text{-CD}$ (рис. 1) дает возможность благодаря контролю локального окружения молекул флуорофора, проводить синтез, обеспечивая стабильность и воспроизводимость сенсорных свойств материала [17–20]. Кроме того, высокая пористость материалов, полученных с помощью золь-гель синтеза, позволяет сравнительно крупным анализам легко диффундировать к рецепторным центрам. В настоящей работе для получения силикатных материалов был выбран водорастворимый *тетракис*(2-гидроксиэтил)ортосиликат, поскольку для протекания его гидролиза не требуется использования катализаторов, что позволяет устранить влияние добавок на свойства материала. Еще одной особенностью выбранного исходного соединения является эффективное протекание процесса захвата примесных молекул в объем твердой фазы образующегося материала, что устраняет десорбцию рецепторных центров из материала в случае работы в жидкой фазе [21, 22].

Исследования, проведенные в рамках настоящей работы, направлены на более детальное рассмотрение возможности использования комплекса β -циклодекстрин–пирен состава 2 : 1, заключенного в матрицу водорастворимого силикатного геля, в качестве флуоресцентного химического датчика.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения супрамолекулярных комплексов использовали пирен (Aldrich), β -циклодекстрин (Aldrich), этанол (Химмед) без предварительной очистки, в качестве основного растворителя при синтезе силикатной матрицы – дистиллированную воду.

Матрицы силикатного гидрогеля получали из водорастворимого *тетракис*(2-гидроксиэтил)ортосиликата (THEOS). Синтез прекурсора и последующий процесс золь-гель синтеза осуществляли при pH 6.8 в соответствии с методикой, описанной в [23].

Исходный раствор β -циклодекстрина готовили из навески массой 65.3 мг, которую растворяли в 10 мл H_2O , концентрация $\beta\text{-CD}$ составляла 5×10^{-3} моль/л. Исходный раствор

пирена получали растворением 0.1 мг пирена в 5 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, концентрация исходного раствора составляла 10^{-4} моль/л.

Для оценки воспроизводимости результатов были получены четыре идентичных образца объемом 3 мл на основе водного раствора комплексов $\text{Py}-2\beta\text{-CD}$. Реакционную смесь объемом 3 мл готовили разбавлением исходных растворов, доли компонентов по объему для итоговой смеси составляли 40 : 0.2 : 59 : 0.8 для исходного раствора $\beta\text{-CD}$, исходного раствора пирена, H_2O и этанола. Пирен вводили в кювету под прямым углом к поверхности раствора строго в центр без перемешивания. Итоговые

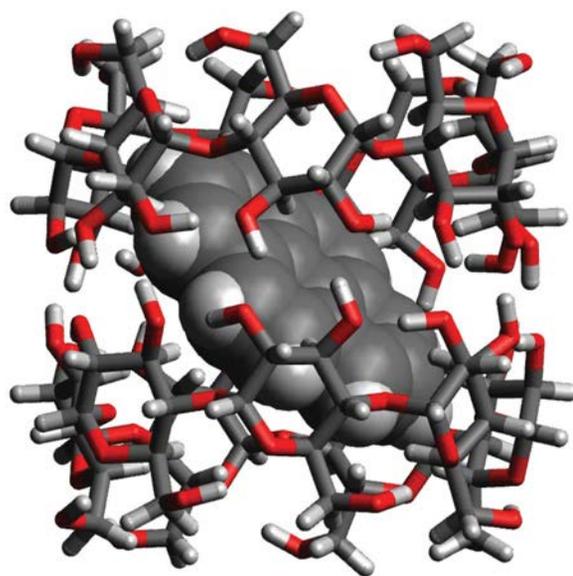


Рис. 1. Структура супрамолекулярного комплекса $\text{Py}-2\beta\text{-CD}$ [4].

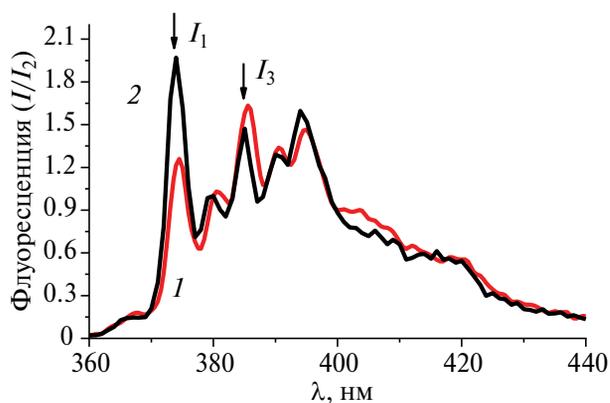


Рис. 2. Спектры флуоресценции комплекса $\text{Py}-2\beta\text{-CD}$ (1) и водного раствора пирена (2), нормированные на интенсивность второй колебательной полосы.

концентрации пирена и β -циклодекстрина в реакционной смеси составляли: $C_{\text{Py}} = 2 \times 10^{-7}$ моль/л и $C_{\beta\text{-CD}} = 2 \times 10^{-3}$ моль/л.

Образцы для исследования влияния pH были приготовлены по аналогичной методике с добавлением к двум образцам вместо воды 1.2 мл буфера для поддержания pH системы 9.18.

Влияние температуры на агрегатный состав исследовали на четырех образцах, выдержанных в течение реакции гелеобразования в следующих температурных режимах: 23°C с буфером (1) и без буфера (2); 0°C с буфером (3) и без буфера (4).

Спектры флуоресценции образцов получены на спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse с использованием стандартных одноразовых пластиковых кювет с длиной хода луча 1 см (пропускание от 260 нм). Полученные спектры флуоресценции для удобства анализа нормировали по второй колебательной полосе спектра флуоресценции пирена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образование комплексов Py–2 β -CD в водном растворе можно зафиксировать по росту интенсивности и изменению вибронной структуры флуоресценции [4]. Для пирена, относительная интенсивность колебательных полос которого в спектрах флуоресценции сильно зависит от природы растворителя, отношение интенсивности перехода на вибронный уровень при ~ 800 cm^{-1} основного состояния к интенсивности линии флуоресценции перехода 0–0 I_3/I_1 используется в качестве основной характеристики флуоресцентного зонда. Изменения люминесцентных свойств также наблюдаются при добавлении к водному раствору комплексов различных спиртов [24, 25] и перемешивании готового или промежуточного раствора [26]. Поэтому при разработке оптимальной рецептуры особое внимание уделяли стабильности комплексов Py–2 β -CD. Добавление в водный раствор комплекса небольшого количества этилового спирта приводит к увеличению интенсивности флуоресценции за счет повышения концентрации пирена в жидкой фазе и повышению концентрации супрамолекулярного комплекса. Для спектра раствора пирена в воде характерно соотношение колебательных полос $I_3 : I_1 \sim 0.53$ (рис. 2, кривая 2). Нами достигнуто устойчивое значение 1.29 со стандартным отклонением 0.02 (рис. 2, кривая 1). Для комплексов в матрице гидрогеля первоначальное содержание комплексов

Таблица 1. Результаты приготовления образцов для исследования

№ образца	$t_{\text{гелеобраз.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	pH	I_3/I_1
1	23	9.18	1.40
2		6.8	1.24
3	0	9.18	1.66
4		6.8	1.63

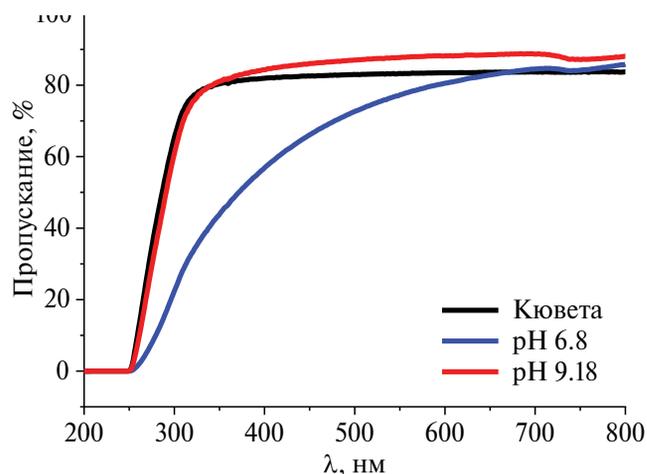


Рис. 3. Пропускание гелей на основе THEOS, полученных при разных значениях pH.

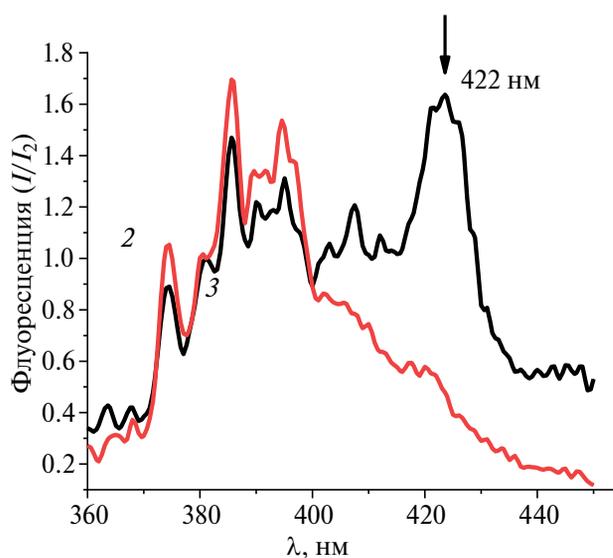


Рис. 4. Спектры флуоресценции образцов после окончания процесса гелеобразования, выдержанных при 0°C с буфером при pH 9.18 (1) и без буфера (2), нормированные на интенсивность второй колебательной полосы.

оценивали аналогичным образом, результаты приведены в табл. 1.

Полученные данные могут свидетельствовать о сохранности и продолжении образования комплексов в каждом образце в ходе гелеобразования. При пониженной температуре значения соотношения колебательных полос существенно выше, что связано со смещением равновесия в сторону образования комплексов при уменьшении температуры [27].

Изменение рН реакционной смеси вносит существенные изменения в морфологию твердой фазы силикатных гидрогелей. Из литературы известно, что $\text{pH} < 6.8$ способствует образованию структур из фрагментов размером 2–4 нм, $\text{pH} > 6.8$ приводит к размерам от 10 до 100 нм [27]. Таким образом, можно оптимизировать оптические свойства получаемых материалов в процессе золь-гель синтеза. Для устранения рассеяния на длине волны поглощения пирена была проведена серия экспериментов, в ходе которых получены гидрогели на основе ТНЕОС при различных значениях рН. Результаты представлены на рис. 3. При этом стоит отметить, что изменение рН не влияет на константу устойчивости комплекса, поскольку конкурентного комплексообразования с заряженными ионами не происходит. Соответственно, изменение внешнего окружения циклодекстрина не влияет на диэлектрическую проницаемость внутри полости комплекса, и соотношение колебательных полос в спектре флуоресценции остается постоянным.

Из представленных данных видно, что гидрогели, полученные при рН 9.18, обладают низким рассеянием в области поглощения пирена. Светопропускание такого материала $>80\%$, что сопоставимо с пропусканием пустой одноразовой флуориметрической кюветы. Полученные с использованием основного гидролиза гидрогели позволили провести более аккуратное сравнение спектральных свойств образцов, содержащих супрамолекулярные комплексы пирена. При этом необходимо отметить, что время гелеобразования для образцов с различными значениями рН также различается (реакцию гелеобразования продолжали 5 ч для образца с рН 9.18 и 10 ч для образца с рН 6.8), что соответствует кинетическим закономерностям протекания реакции гелеобразования для ТНЕОС [28].

Для пирена характерно образование комплексов возбужденного состояния, проявляющихся в спектрах флуоресценции в виде широкой полосы испускания при 450–470 нм. Спектры силикатного материала не содержат полос в этой области, однако можно отметить наличие широкой спектральной

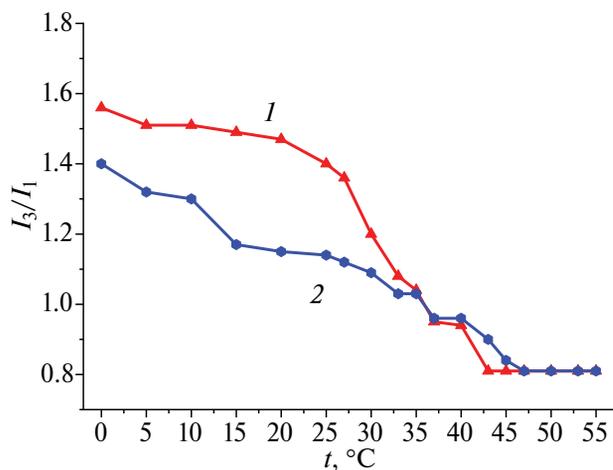


Рис. 5. Температурная зависимость флуоресценции комплекса Ru–2 β -CD в геле, где 1 – процесс нагревания, 2 – процесс охлаждения.

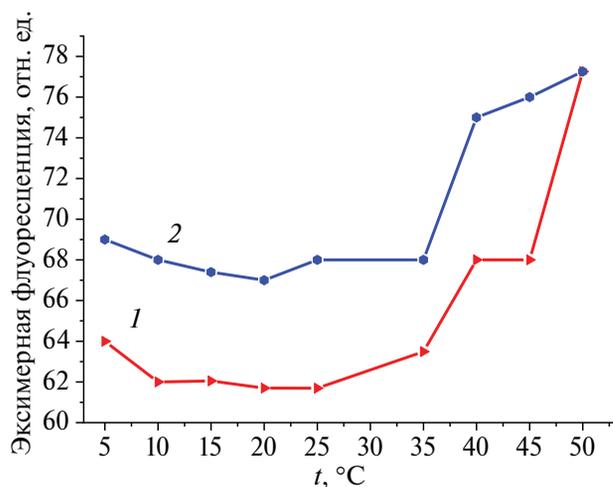


Рис. 6. Зависимость флуоресценции эксимеров на длине волны 422 нм от температуры, где 1 – процесс нагревания, 2 – процесс охлаждения.

полосы с максимумом при 422 нм для образцов с нейтральным значением рН (рис. 4). Из литературы известно, что появление полосы с максимумом при 422 нм характерно для ассоциатов пирена (высокоэнергетических эксимеров) сэндвичевой конфигурации [29, 30]. Отсутствие этой полосы испускания в случае образцов 1 и 3 можно связать с более плотной структурой гидрогелей, полученных при рН 6.8, что влияло на доступный пирену свободный объем пор.

При получении образцов отмечена существенная зависимость соотношения колебательных полос комплекса и свободного пирена

от температуры окружающей среды. Проанализирована зависимость соотношения колебательных полос от температуры при нагревании и охлаждении образцов гидрогелей (рис. 5). Для каждого образца при понижении температуры до 0°C равновесие смещается в сторону образования комплексов. При последующем нагреве с шагом 5°C соотношение вибрационных полос сохраняется вплоть до 10°C. Начиная с 15°C при дальнейшем нагревании наблюдается быстрое разрушение комплексов до практически полного их исчезновения при температуре 40°C. Однако при охлаждении нами отмечено восстановление структуры комплексов, при этом для некоторых образцов наблюдаются соотношения колебательных полос спектров флуоресценции, соответствующие начальным значениям. Это говорит о том, что при разрушении комплексов его компоненты остаются в непосредственной близости, что, в свою очередь, может свидетельствовать о захвате комплексов в объем твердой фазы гидрогеля. Причем в случае образцов **2** и **4** процесс сборки супрамолекулярного комплекса проходит значительно быстрее.

Из температурной зависимости интенсивности присутствующего в некоторых образцах эксимера можно судить о том, что с повышением температуры в образце становится все больше пирена в свободном состоянии (рис. 6). На отметке 50°C для всех образцов зафиксированы минимальные значения I_3 к I_1 при максимальном значении I_{ex} . При повторном охлаждении вся система возвращается в исходное равновесное состояние, поэтому с уверенностью можно говорить о том, что процесс разрушения комплексов вследствие изменения температуры является обратимым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена температурная устойчивость супрамолекулярного комплекса $\text{Ru}-2\beta\text{-CD}$ в трехмерной силикатной матрице *тетраakis*(2-гидроксиэтил)ортосиликата. Исследование зависимости соотношения интенсивности колебательных полос от температуры окружающей среды позволило определить оптимальные условия реакции гелеобразования водорастворимого исходного соединения и определить температурный диапазон, в котором могут сохраняться сенсорные свойства полученного материала. Установлено, что в условиях пониженной температуры (до 0°C) наблюдается самое высокое значение I_3/I_1 . При повышении температуры зафиксировано обратимое разрушение комплекса, при этом инкапсуляция в твердую

фазу препятствует свободной диффузии пирена, и при понижении температуры наблюдается протекание обратного процесса. Скорость реакции сборки комплекса зависит от морфологии твердой фазы силикагеля, что было показано с помощью изменения структуры силикатной матрицы путем варьирования рН среды в процессе гелеобразования. Наблюдаемые изменения интенсивности спектра флуоресценции в процессе гелеобразования позволили сделать вывод о сохранности комплексов $\text{Ru}-2\beta\text{-CD}$ и проанализировать влияние температуры на спектральные свойства и агрегатный состав полученных материалов. Таким образом, в результате проделанной работы доказана возможность получения флуоресцентных сенсорных материалов на основе силикатных гидрогелей, рецепторными центрами в которых выступают комплексы $\text{Ru}-2\beta\text{-CD}$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Odinokov A., Alfimov M.* // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 667. P. 108.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.11.054>
2. *Yan H., He L., Zhao W. et al.* // Anal. Chem. 2014. V. 86. № 22. P. 11440.
<https://doi.org/10.1021/ac503546r>
3. *Xie Y., Wang N., Li Y. et al.* // Anal. Chim. Acta. 2019. V. 1088. P. 137.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.08.059>
4. *Avakyan V.G., Nazarov V.B., Koshkin A.V. et al.* // High. Energy Chem. 2015. V. 49. № 3. P. 177.
<https://doi.org/10.1134/S0018143915030030>
5. *Avakyan V.G., Nazarov V.B., Odinkov A.V. et al.* // J. Lumin. 2016. V. 180. P. 328.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.051>
6. *Ogoshi T., Harada A.* // Sensors. 2008. V. 8. № 8. P. 4961.
<https://doi.org/10.3390/s8084961>
7. *Oborina E.N., Adamovich S.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 12. P. 2424.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221120100>
8. *Bender M.L., Komiyama M.* Cyclodextrin Chem. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin, Heidelberg, 1978.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-66842-5>
9. *Dong D.C., Winnik M.A.* // Photochem. Photobiol. 1982. V. 35. № 1. P. 17.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1982.tb03805.x>
10. *Nakajima A.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971. V. 44. № 12. P. 3272.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.44.3272>

11. Matsui K. // *Langmuir*. 1992. V. 8. № 2. P. 673.
<https://doi.org/10.1021/la00038a061>
12. Matsui K., Tominaga M., Arai Y. et al. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1994. V. 169. № 3. P. 295.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90325-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90325-5)
13. Kaufman V.R., Avnir D. // *Langmuir*. 1986. V. 2. № 6. P. 717.
<https://doi.org/10.1021/la00072a008>
14. Kalyanasundaram K., Thomas J.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. № 7. P. 2039.
<https://doi.org/10.1021/ja00449a004>
15. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н. и др. // *Физика и химия стекла*. 2021. V. 47. № 4. P. 428.
<https://doi.org/10.31857/S0132665121040077>
16. Girsova M.A., Kurilenko L.N., Anfimova I.N. // *Glass Phys. Chem.* 2021. V. 47. № 1. P. 62.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621010053>
17. Tegge G. // *Starch – Stärke*. 1982. V. 34. № 11. P. 395.
<https://doi.org/10.1002/star.19820341113>
18. Rekharsky M.V., Inoue Y. // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. № 5. P. 1875.
<https://doi.org/10.1021/cr970015o>
19. Harata K. // *ChemInform*. 2010. V. 29. № 39.
<https://doi.org/10.1002/chin.199839315>
20. Saenger W., Jacob J., Gessler K. et al. // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. № 5. P. 1787.
<https://doi.org/10.1021/cr9700181>
21. Medvedeva A., Dubinets N., Koshkin A. et al. // *J. Mol. Liq.* 2024. V. 393. P. 123651.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123651>
22. Ionova I.V., Medvedeva A.A., Koshkin A.V. et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2022. V. 101. № 2. P. 335.
<https://doi.org/10.1007/s10971-021-05696-7>
23. Koshkin A.V., Aleksandrova N.A., Ivanov D.A. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2017. V. 81. № 1. P. 303.
<https://doi.org/10.1007/s10971-016-4183-0>
24. Munoz de la Pena A., Ndou T.T., Zung J.B. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 5. P. 1572.
<https://doi.org/10.1021/ja00005a019>
25. Nelson Gregory., Patonay Gabor., Warner I.M. // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. № 3. P. 274.
<https://doi.org/10.1021/ac00154a018>
26. Messner M., Kurkov S.V., Palazón M.M. et al. // *Int. J. Pharm.* 2011. V. 419. № 1–2. P. 322.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.07.041>
27. Connors K.A. // *Chem Rev.* 1997. V. 97. № 5. P. 1325.
<https://doi.org/10.1021/cr960371r>
28. Айлер Р.К. // *Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия*. М.: Мир, 1982.
<https://books.google.ru/books?id=Dc0RAQAIAAJ> (accessed October 16, 2023).
29. Yamanaka T., Takahashi Y., Kitamura T. et al. // *J. Lumin.* 1991. V. 48–49. P. 265.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(91\)90119-G](https://doi.org/10.1016/0022-2313(91)90119-G)
30. Barashkov N.N., Sakhno T.V., Nurmukhametov R.N. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 1993. V. 62. № 6. P. 539.
<https://doi.org/10.1070/RC1993v062n06ABEH000032>

STABILITY OF SUPRAMOLECULAR β-CYCLODEXTRIN-PYRENE COMPLEXES IN A SILICATE HYDROGEL MATRIX

A. V. Kondakova^{a,*}, A. A. Medvedeva^a, A. V. Koshkin^a

^aCenter of Photochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119421 Russia

*e-mail: anv.kond@yandex.ru

In order to use the β-cyclodextrin-pyrene complex as a fluorescent receptor center, its stability in the solid phase of a water-soluble silicate gel was investigated. For this purpose, a technique for obtaining a silicate matrix with a high content of supramolecular complexes was developed and the temperature stability of the resulting material was investigated. Optimal conditions for working with complexes in the silica gel matrix have been identified. Comparative studies of the fluorescence spectra of complexes in liquid and solid phases were carried out by the method of fluorescence spectroscopy. As a result of the work done, it was possible to determine the main patterns of behavior of the supramolecular complex in the silicate hydrogel matrix and to conclude about the influence of the matrix structure on its stability.

Keywords: silicate hydrogels, supramolecular complex, beta-cyclodextrin-pyrene complex, functional materials, stability

УДК 546.287+547.233.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ТЕМПЛАТНОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. Е. А. Ланцова^{а, *}, М. А. Бардина^а, Е. А. Саверина^а, О. А. Каманина^а

^аТулский государственный университет, пр-т Ленина, 92, Тула, 300012 Россия

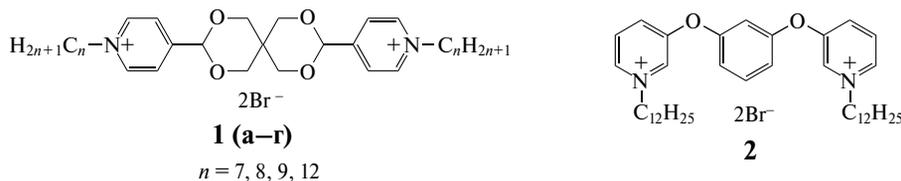
*e-mail: e.a.lantsova@tsu.tula.ru

Поступила в редакцию 04.11.2023 г.

После доработки 25.01.2024 г.

Принята к публикации 25.01.2024 г.

Одной из глобальных проблем современности является рост устойчивости микроорганизмов к антибактериальным препаратам и возникновение связанных с этим инфекций, поэтому необходим синтез новых гибридных материалов, способных противостоять бактериям. В работе сформированы загрузочные платформы для антибактериального материала на основе тетраэтоксисилана с применением в качестве шаблонов клеток дрожжей *Ogataea polymorpha* ВКМ У-2559 и



Cryptococcus curvatus ВКМ У-3288 в условиях кислотного и щелочного гидролиза. С помощью сканирующей электронной микроскопии показано, что щелочная среда является оптимальной для использования клеток микроорганизмов в качестве шаблонов при формировании пористого материала с использованием золь-гель технологии. Методом тензиометрии исследованы поверхностно-активные свойства ряда четвертичных аммониевых соединений. Установлено, что соединение на основе фенила, содержащее 12 атомов углерода в алкильном заместителе, наиболее подходит в качестве шаблона при изготовлении антибактериальных материалов в одну стадию.

Ключевые слова: золь-гель технология, четвертичные аммониевые соединения, антисептические материалы, порообразующий шаблон

DOI: 10.31857/S0044457X24040135, **EDN:** ZXRBJF

ВВЕДЕНИЕ

Устойчивость бактерий к противомикробным препаратам представляет собой глобальную проблему, приводящую к росту заболеваемости и смертности, а также к значительным экономическим потерям [1–3]. Способность патогенных микроорганизмов образовывать биопленки – колонии в полимерном матриксе – играет важную роль в формировании антимикробной резистентности [4]. Микроорганизмы, расположенные глубоко в экзополисахаридном матриксе биопленки, характеризуются повышенной вирулентностью и лекарственной устойчивостью, что приводит к снижению или полной потере эффективности традиционной противомикробной терапии [5].

В настоящее время наиболее перспективной стратегией борьбы с биопленками является предотвращение их формирования за счет подавления первоначальной адгезии микроорганизмов к субстрату и их превентивного уничтожения [6]. Различные гибридные материалы разрабатываются для достижения описанного эффекта [7–11]. Так, одним из актуальных подходов является изготовление антибактериальных материалов длительно действия на основе четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) [12, 13].

Четвертичные аммониевые соединения прочно закрепились на рынке биоцидов за счет высокой антибактериальной [14], фунгицидной [15], противовирусной [16] и антибиопленочной активности [17]. Обладая выраженными поверхностно-активными

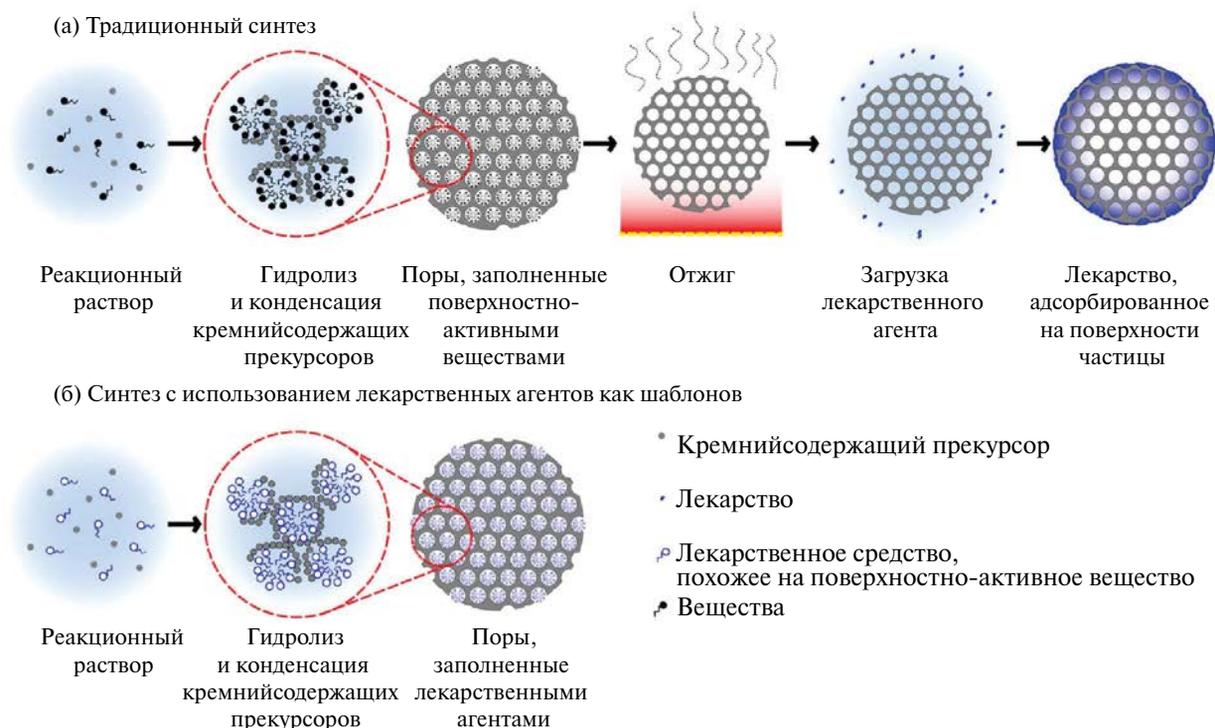


Рис. 1. Схема традиционного синтеза золь-гель матриц с последующей загрузкой противомикробного препарата (а) и синтеза лекарственного средства с использованием ЧАС в качестве шаблона (б) [20].

свойствами, они могут использоваться в составе гибридных материалов не только в качестве сорбированного в заранее подготовленную матрицу активного вещества, но и в качестве мягкого шаблона в золь-гель технологии (рис. 1) [18, 19].

Золь-гель методы очень привлекательны для применения, поскольку гибридные силикагели получают в мягких химических условиях при комнатной температуре, при которой активны биомолекулы. Данная технология достаточно проста в применении, не требует дорогостоящего оборудования, более энергетически и экономически эффективна. Золь-гель метод характеризуется своей экологичностью и быстротой получения нетоксичной и инертной матрицы, способной сохранять постоянный объем независимо от состава среды [21, 22].

Как упомянуто ранее, для формирования мезопористых золь-гель материалов часто прибегают к использованию различных шаблонов, которые могут быть полностью удалены после формирования внутренней полости (рис. 1а) или совмещать в себе функцию темплата и действующего вещества (рис. 1б). Кроме поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве шаблонов можно применять клетки микроорганизмов, поскольку они экологичны, экономичны и обладают большой вариабельностью

форм. В то же время использование микроорганизмов одного штамма позволяет добиться воспроизводимости определенной морфологии [23].

Архитектура пор имеет принципиальное значение при создании антибактериального материала, так как для эффективной работы активный компонент должен постепенно выделяться из матрицы, не вымываясь и не застревая в порах [24]. Кроме темплатов на морфологию формируемой кремнийорганической матрицы может влиять рН среды за счет изменения скорости протекания процессов гидролиза и поликонденсации [25].

В настоящей работе исследована возможность применения клеток дрожжей *Ogataea polymorpha* ВКМ У-2559 и *Cryptococcus curvatus* ВКМ У-3288 в качестве шаблонов для формирования полостей в структуре золь-гель материалов в условиях кислотного и щелочного гидролиза. Подобраны условия, способствующие формированию плотного материала с воспроизводимой морфологией пор. Определены также поверхностно-активные свойства бис-пиридиниевых ЧАС, что позволит в дальнейшем расширить библиотеку доступных шаблонов для золь-гель синтеза, позволяющих создавать высокоэффективные антибактериальные материалы в одну стадию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Культивирование клеток дрожжей. Для культивирования *Ogataea polymorpha* ВКМ Y-2559 и *Cryptococcus curvatus* ВКМ Y-3288 использовали богатую минеральную среду следующего состава: дрожжевой экстракт – 0.1 г/л, лейцин – 0.034 г/л, глицерин – 1.66 см³, микроэлементы MnSO₄ – 0.0012 г/л, CoCl₂ · 6H₂O – 0.0003 г/л, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O – 0.0002 г/л, CaCl₂ · 2H₂O – 0.0015 г/л, FeSO₄ · 7H₂O – 0.01 г/л. Среду для выращивания клеток стерилизовали автоклавированием при давлении 1 атм в течение 45 мин. Инокулят вносили в количестве 1.5% по объему среды до конечной концентрации ~10⁶ КОЕ/см³. Клетки выращивали аэробно в колбах объемом 750 см³ при температуре 29°C. Затем полученную биомассу центрифугировали при комнатной температуре при 10000 об/мин в течение 10 мин. Далее центрифугат промывали 20 мМ фосфатным буфером (рН 6.8). Осевшие клетки ресуспендировали в свежие порции буфера, распределяли по порциям и осаждали на центрифуге Eppendorf в течение 5 мин при 10000 об/мин. Промытую биомассу взвешивали и хранили в микропробирках при температуре –25°C.

Формирование загрузочных матриц. К 0.02 см³ 5%-ного раствора ПВС (FerakBerlin, Германия) добавляли 0.05 см³ суспензии клеток дрожжей ((1.2 ± 0.1) × 10⁹ КОЕ/см³) в буферном растворе (рН 2 или 8) и перемешивали в течение 5 мин. Затем добавляли 0.1 см³ тетраэтоксисилана (ТЭОС, Sigma, США) и вновь перемешивали в течение 5 мин. Далее добавляли 0.005 см³ 0.2 М раствора катализатора NaF и перемешивали 15 мин. Образец высушивали в чашке Петри в течение 24 ч при комнатной температуре, затем 2 ч при температуре 55°C. Для формирования матрицы без использования порообразующих агентов повторяли те же процессы, 0.05 см³ суспензии смеси клеток были заменены на 0.05 см³ буфера (рН 2 или 8).

Определение растворимости ЧАС. К навеске вещества массой 0.025 г, помещенной в мерный цилиндр объемом 50 мл, приливали по 1 мл воды. После каждого добавления воды смесь взбалтывали в течение 10 мин и визуально оценивали количество нерастворенного вещества.

Измерение равновесного поверхностного натяжения. Для приготовления исходных растворов поверхностно-активных соединений **1a–1g** и соединения **2**, полученных по известным методикам [26, 27], навески вносили в коническую мерную колбу

и разбавляли до метки дважды дистиллированной водой Milli-Q. Измерение поверхностного натяжения проводили с помощью тензиометра K100 (Krüss, Гамбург, Германия) методом пластины Вильгельми. Температуру раствора устанавливали на уровне 24.0 ± 0.5°C, поверхностное натяжение определяли пятикратным измерением с интервалами в 24 с, а затем среднее значение принимали за основное. Точку поворота на кривой зависимости поверхностного натяжения от концентрации использовали для установления критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Для приготовления 9.392 ммоль/л раствора соединения **1a** навеску массой 0.3158 г вносили в коническую мерную колбу и доводили до метки дважды дистиллированной водой.

Для приготовления 4.932 ммоль/л раствора соединения **1b** навеску массой 0.1727 г вносили в коническую мерную колбу и доводили до метки дважды дистиллированной водой.

Для приготовления 1.298 ммоль/л раствора соединения **1в** навеску массой 0.0473 г вносили в коническую мерную колбу и доводили до метки дважды дистиллированной водой.

Для приготовления 1.065 ммоль/л раствора соединения **1г** навеску массой 0.0433 г вносили в коническую мерную колбу и доводили до метки дважды дистиллированной водой.

Для приготовления 1.170 ммоль/л раствора соединения **2** навеску массой 0.0446 г вносили в коническую мерную колбу и доводили до метки дважды дистиллированной водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование формирования гибридного материала при различных значениях рН

В работе получены кремнийорганические матрицы на основе тетраэтоксисилана при использовании в качестве структуроуправляющего агента поливинилового спирта в условиях кислотного и щелочного гидролиза.

Известно, что наименьшая скорость гидролиза и наибольшая скорость поликонденсации будут наблюдаться при нейтральном значении рН среды. В этом случае образуются недостаточно стабильные частицы, которые легко подвергаются агрегации и могут образовывать материал с нерегулярной морфологией и большими порами [7]. Поэтому эксперимент при нейтральном значении рН не проводили. Снижение рН и использование кислотного

катализатора в реакционной системе увеличивают скорость гидролиза и уменьшают скорость поликонденсации, что может способствовать образованию более монолитной и компактной структуры с малым количеством пор [8]. При использовании основного катализатора в сильнощелочной среде увеличивается скорость гидролиза и уменьшается скорость поликонденсации, что способствует образованию пористых материалов с большой удельной площадью поверхности [9].

Методом сканирующей электронной микроскопии нами установлено значение рН среды, способствующее более эффективной иммобилизации биологического компонента при использовании микроорганизмов в качестве шаблонов. Микрофотографии сформированных материалов представлены на рис. 2.

На рис. 2а, 2б представлены микрофотографии материала, полученного при использовании буферного раствора с рН 2. Как и ожидалось, кислая среда способствовала образованию плотной монолитной структуры. Однако видно, что после добавления дрожжевых клеток сферической формы *Ogataea polymorpha* в описанный материал не происходит эффективного инкапсулирования микроорганизмов. Дрожжевые клетки находятся на поверхности (рис. 2в, 2г, зеленые рамки) и свободно открепляются от материала (рис. 2в, 2г, желтые рамки). И хотя добавление шаблона способствует повышению неоднородности матрицы, описанная стратегия не позволяет получить пористый материал с воспроизводимой архитектурой. Таким образом, условия кислотного гидролиза не подходят для изготовления пористых матриц для загрузки лекарственных средств при использовании клеток микроорганизмов в качестве шаблона.

Использование щелочного катализа и повышение рН до 8 способствуют резкому изменению морфологии материала. Наблюдается формирование фрактальной структуры, состоящей из связанных сфер (рис. 2д). Схожесть размеров и формы дрожжей *Ogataea polymorpha* и фрактальной структуры золь-гель матрицы не позволяет использовать их для визуализации процесса инкапсулирования. Поэтому мы заменили их на палочковидные дрожжевые клетки *Cryptococcus curvatus*. Полученный материал представлен на рис. 2е. Видно, что клетки дрожжей полностью и равномерно инкапсулированы в золь-гель матрицу (синяя рамка) шероховатой структуры, на которой видны сферические частицы материала размером ~ 0.5 мкм.

В материале также присутствуют отдельные ровные сферы размером ~ 2.5 мкм.

Таким образом, щелочной катализ предпочтительнее при использовании микроорганизмов в качестве шаблонов в золь-гель технологии. Полное и равномерное инкапсулирование микроорганизмов будет способствовать образованию полостей при отжиге матрицы, в которые можно адсорбировать различные действующие вещества, в том числе ЧАС, для получения антисептических материалов.

Исследование поверхностно-активных свойств бис-пиридиниевых ЧАС

ЧАС – это амфифильные соединения, относящиеся к катионным ПАВ. Основными структурными элементами ЧАС являются положительно заряженный атом азота и алкильный “хвост” (рис. 3). Положительно заряженный структурный элемент ЧАС называется “головой” молекулы. ЧАС можно разделить на моно-, бис- и мульти-ЧАС в зависимости от количества положительно заряженных “головных” групп. Структурный мотив, соединяющий “головы” в бис- и мульти-ЧАС, называется спейсером.

В литературе упоминается о лучшей эффективности и меньшей токсичности бис- и мульти-ЧАС по сравнению с моноаналогами [28]. Тем не менее в работах, посвященных изготовлению антибактериальных золь-гель материалов, в качестве шаблона используются моно-ЧАС [24, 29]. Это можно объяснить большей доступностью и изученностью последних. Поэтому мы выбрали описанные в литературе доступные, высокоэффективные и растворимые в воде бис-ЧАС для изучения их поверхностно-активных свойств и расширения библиотеки шаблонов для антибактериальных материалов (рис. 3).

Соединения **1а–2г** и **2** были синтезированы по известным методикам [26, 27]. Поверхностная тензиометрия была выбрана для определения поверхностной активности, адсорбционного и агрегационного поведения ЧАС в водном растворе.

При помещении ЧАС в водный раствор молекулы ориентируются на границе раздела газ/жидкость, при этом гидрофильные головные группы обращены к раствору, а гидрофобные “хвосты” – наружу. При увеличении концентрации ЧАС поверхность жидкости заполняется слоем ориентированных молекул, а оставшиеся молекулы ЧАС собираются в растворе, образуя мицеллы. Наименьшую концентрацию ПАВ, при которой

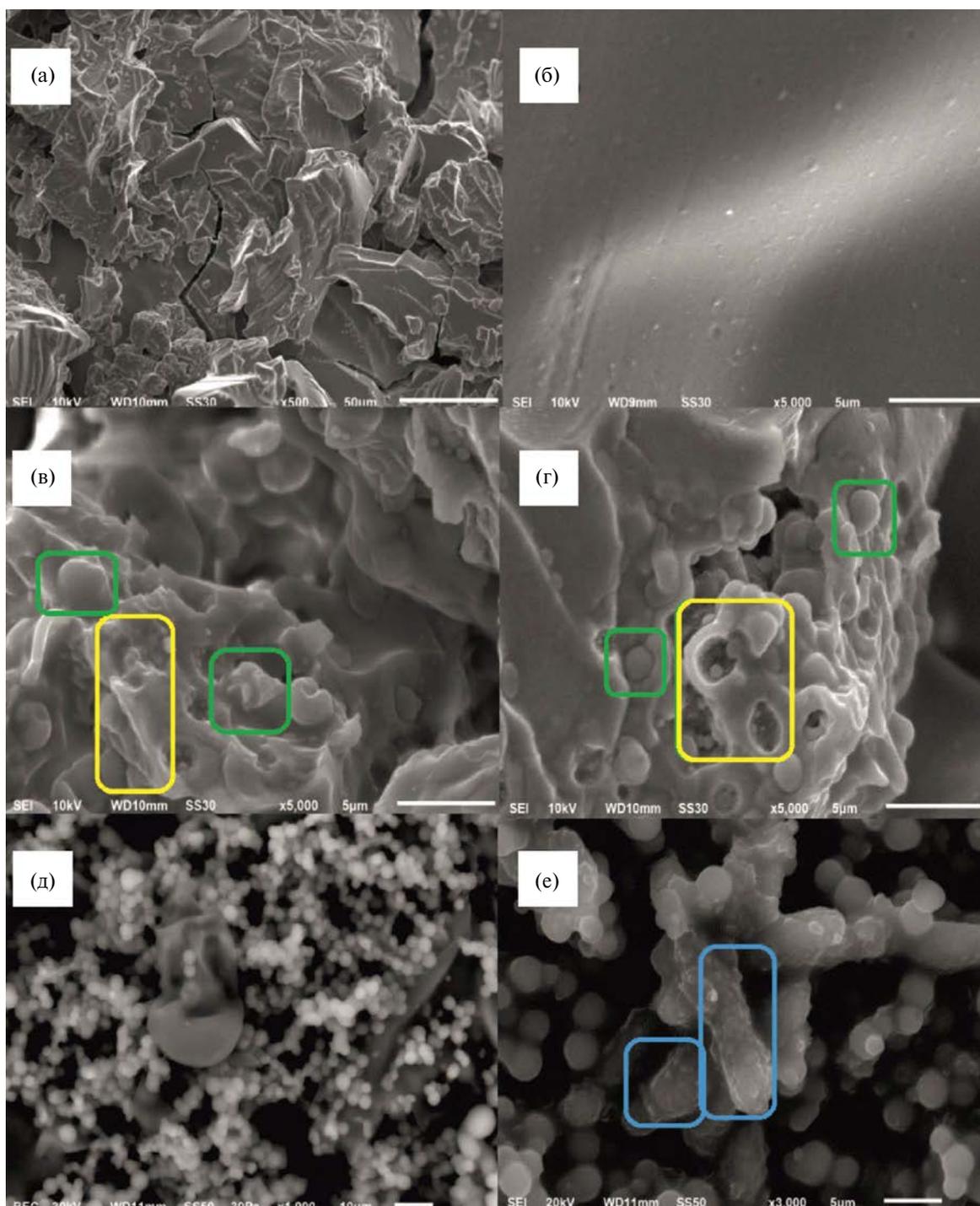


Рис. 2. Кислотный гидролиз в отсутствие клеток: а – бар-метка 50 мкм, б – бар-метка 5 мкм; в, г – кислотный гидролиз в присутствии клеток *Ogataea polymorpha* (бар-метка 5 мкм), д – щелочной гидролиз в отсутствие клеток (бар-метка 10 мкм), е – щелочной гидролиз в присутствии клеток *Cryptococcus curvatus* (бар-метка 5 мкм).

в растворе наблюдается мицеллообразование, называют ККМ [30]. Постоянное значение поверхностного натяжения, которое устанавливается после ККМ, называют равновесным поверхностным натяжением ($\gamma_{\text{ККМ}}$).

На рис. 4 показаны кривые зависимости межфазного натяжения (МФН) от концентрации раствора соединений **1a–1г** и **2**. Для лучшего представления данных выбрана логарифмическая шкала концентраций.

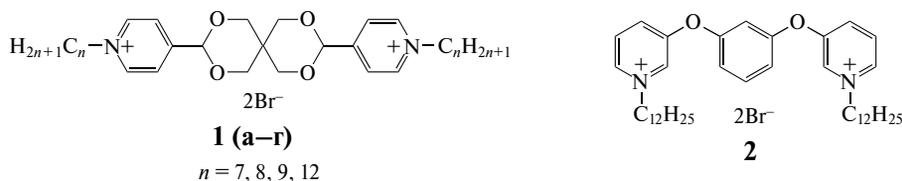


Рис. 3. Структуры исследованных в работе соединений. Соединения **1a–1г** впервые описаны в [26], соединение **2** – в [27].

Значения ККМ соединений **1a–1г** уменьшаются от 6.06 до 0.4 ммоль/л при 298.2 К по мере увеличения длины углеводородной цепи от 7 до 12 атомов углерода. Кроме того, увеличение алкильной цепи приводит к снижению $\gamma_{\text{ККМ}}$ от 47.2 до 40.2 мН/м. Для сравнения ККМ популярного пиридиниевого моно-ЧАС цетилпиридиния хлорида составляет ~ 1 ммоль/л [31] при $\gamma_{\text{ККМ}}$, равном 42 мН/м. Это сравнение демонстрирует перспективность применения *bis*-пиридиниевых соединений в качестве ПАВ в золь-гель синтезе.

Так как в серии **1a–1г** соединение, содержащее 12 атомов углерода в алкильном заместителе, обладает лучшей способностью снижать межфазное натяжение на границе вода/воздух, нами выбрана для сравнения с ним *bis*-пиридиниевая соль **2**, содержащая аналогичное число атомов углерода в “хвостах”. Замена спейсера незначительно повлияла на ККМ, которое для соли **2** составляет 0.55 ммоль/л, но позволила еще больше снизить поверхностное натяжение воды со значением $\gamma_{\text{ККМ}}$, равным ~ 34 мН/м. Этот результат можно объяснить лучшей растворимостью вещества **2**.

Значения ККМ и $\gamma_{\text{ККМ}}$ для всех исследуемых веществ представлены в табл. 1.

Способность ЧАС снижать поверхностное натяжение связана с плотностью упаковки молекул на границе раздела газ/жидкость, поэтому для дальнейшего анализа были введены параметры A_{min} и Γ (табл. 2).

Избыточная поверхностная концентрация Γ описывает разность между количеством вещества в объеме жидкости и в поверхностном слое. Как видно из табл. 2, значение Γ увеличивается с удлинением алкильной цепи для соединений **1**, и замена спейсера в соединении **2** позволяет добиться еще большего повышения Γ . В то же время значение A_{min} , равное наименьшей площади, занимаемой адсорбированной молекулой ЧАС на границе раздела воздух/вода при достижении насыщения, изменяется в обратном порядке.

Мономеры катионных ПАВ могут интенсивно отталкиваться друг от друга на границе раздела фаз, что снижает их поверхностную активность. Увеличение A_{min} показывает, что длинноцепочечные молекулы более плотно располагаются на поверхности, что благоприятно влияет на значения ККМ и $\gamma_{\text{ККМ}}$. В случае соединения **2** изменение структуры спейсера может способствовать лучшему контролю расстояния между головными катионными группами внутри молекулы и снижать электростатическое отталкивание.

Таким образом, среди исследованных ЧАС соединения **1г** и **2** могут быть рекомендованы для

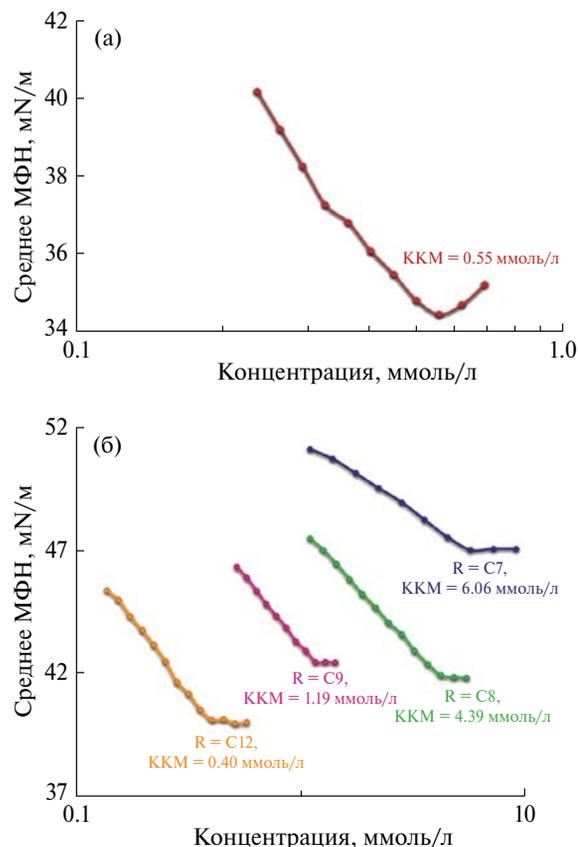


Рис. 4. Кривые зависимостей МФН от концентрации раствора серии соединений **1** (а), соединения **2** (б).

Таблица 1. Влияние структуры спейсера и длины алкильного “хвоста” на свойства ЧАС

ЧАС	ККМ, ммоль/л	$\gamma_{\text{ккм}}$
1a (C7)	6.06	47.2
1б (C8)	4.39	42.0
1в (C9)	1.19	42.5
1г (C12)	0.40	40.2
2	0.55	34.3

Таблица 2. Влияние структуры спейсера и длины алкильного “хвоста” на пространственное распределение ЧАС на границе фаз

ЧАС	A_{min} , нм ²	$\Gamma^2 \times 10^{-12}$, моль/мм
1a (C7)	1.75	0.94
1б (C8)	1.00	1.65
1в (C9)	0.87	1.89
1г (C12)	0.81	2.05
2	0.69	2.38

использования в качестве перспективного шаблона при получении антибактериального золь-гель материала в одну стадию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы гибридные материалы на основе тетраэтоксисилана с использованием порообразующих темплатов – клеток *Ogataea polymorpha* ВКМ Y-2559 и *Cryptococcus curvatus* в условиях кислотного и щелочного гидролиза. Методом СЭМ показано, что применение клеток дрожжей позволяет получить материал с порами разного размера и геометрии. Морфология полученного материала также зависит от pH реакционной среды, поскольку в кислой области pH формируются монолиты, а в щелочной – фрактальные структуры. Таким образом, для получения пористой загрузочной матрицы целесообразнее применять щелочной гидролиз при использовании в качестве шаблонов клеток дрожжей.

Изучены поверхностно-активные свойства высокоэффективных бис-пиридиниевых ЧАС. Показано, что соединение на основе фенила, содержащее 12 атомов углерода в алкильном заместителе, демонстрирует лучшую способность к снижению поверхностного натяжения и адсорбции на поверхности воды.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Тульской области в области науки и технологий 2023 по договору ДС/111/БАСиБ1/23/ТО от 27.09.2023, а также при финансовой поддержке гранта ректора ТулГУ для обучающихся по образовательным программам высшего образования – программам магистратуры, № 8938ГРР_М.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cámara M., Green W., MacPhee C. et al. // *Biofilms Microbiomes*. 2022. V. 8. № 1. P. 42. <https://doi.org/10.1038/s41522-022-00306-y>
2. Nadeem S., Gohar U., Tahir S. et al. // *Crit. Rev. Microbiol.* 2020. V. 46. № 5. P. 578. <https://doi.org/10.1080/1040841X.2020.1813687>
3. Murray C.J.L., Ikuta K.S., Sharara F. et al. // *Lancet*. 2022. V. 399. № 10325. P. 629. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(21\)02724-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(21)02724-0)
4. Saverina E.A., Frolov N.A., Kamanina O.A. et al. // *ACS Infect. Dis.* 2023. V. 9. № 3. P. 394. <https://doi.org/10.1021/acsinfecdis.2c00469>
5. Nielsen J.E., Alford M.A., Yung D.B.Y. et al. // *ACS Infect. Dis.* 2022. V. 8. № 3. P. 533. <https://doi.org/10.1021/acsinfecdis.1c00536>
6. Song B., Zhang E., Han X. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 19. P. 21330. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19992>
7. Spirescu V.A., Chircov C., Grumezescu A.M. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 9. P. 4595. <https://doi.org/10.3390/ijms22094595>
8. Zhang T., Jin Z., Jia Z. et al. // *React. Funct. Polym.* 2022. V. 170. P. 105117. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105117>
9. Ma B., Chen Y., Hu G. et al. // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2022. V. 8. № 1. P. 109. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.1c01267>
10. Alekseeva O.V., Smirnova D.N., Noskov A.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 8. P. 953. <https://doi.org/10.1134/S0036023623601071>
11. Wen M., Fu X., Li T. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. № 9. P. 2371. <https://doi.org/10.1134/S1070363223090189>
12. Diaz D., Church J., Young M. et al. // *J. Environ. Sci.* 2019. V. 82. P. 213. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.03.011>

13. Zhang H., Liu L., Hou P. et al. // *Polymers*. 2022. V. 14. № 9. P. 1737.
<https://doi.org/10.3390/polym14091737>
14. Feng X.Z., Xiao Z., Zhang L. et al. // *Nat. Prod. Commun.* 2020. V. 15. № 8. P. 1934578X20948365.
<https://doi.org/10.1177/1934578X20948365>
15. Garipov M.R., Sabirova A.E., Pavelyev R.S. et al. // *Bioorg. Chem.* 2020. V. 104. P. 104306.
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.104306>
16. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Baranova D.V. et al. // *Arch. Virol.* 2021. V. 166. № 7. P. 1965.
<https://doi.org/10.1007/s00705-021-05102-1>
17. Gaspar C., Rolo J., Cerca N. et al. // *Pathogens*. 2021. V. 10. № 3. P. 261.
<https://doi.org/10.3390/pathogens10030261>
18. Bueno V., Ghoshal S. // *Langmuir*. 2020. V. 36. № 48. P. 14633.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02501>
19. Zaharudin N.S., Isa E.D.M., Ahmad H. et al. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2020. V. 24. № 3. P. 289.
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.01.003>
20. Stewart C.A., Finer Y., Hatton B.D. // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-19166-8>
21. Hoa B.T., Phuc L.H., Hien N.Q. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 1. P. 63.
<https://doi.org/10.1134/S003602362260160X>
22. Kamanina O.A., Saverina E.A., Rybochkin P.V. et al. // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 7. P. 1086.
<https://doi.org/10.3390/nano12071086>
23. Dolinina E.S., Parfenyuk E.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 3. P. 401.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622030068>
24. Voronova M.I., Surov O.V., Rubleva N.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 3. P. 395.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622030159>
25. Ebrahimezhad A., Najafipour S., Kouhpayeh A. et al. // *Colloids Surf., B: Biointerfaces*. 2014. V. 118. P. 249.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.03.052>
26. Dubovoy V., Ganti A., Zhang T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 42. P. 13534.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b04843>
27. Bokov D., Turki Jalil A., Chupradit S. et al. // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2021. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2021/5102014>
28. Yamamoto M., Takami T., Matsumura R. et al. // *Biocontrol Sci. Jpn.* 2016. V. 21. № 4. P. 231.
<https://doi.org/10.4265/bio.21.231>
29. Frolov N.A., Fedoseeva K.A., Hansford K. et al. // *ChemMedChem*. 2021. V. 16. № 19. P. 2954.
<https://doi.org/10.1002/cmdc.202100284>
30. Seferyan M.A., Saverina E.A., Frolov N.A. et al. // *ACS Infect. Dis.* 2023. V. 9. № 6. P. 1206.
<https://doi.org/10.1021/acsinfecdis.2c00546>
31. Xu J., Ren D., Chen N. et al. // *Colloids Surf., A: Physicochem.* 2021. V. 625. P. 126845.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126845>
32. Esmaeili H., Mousavi S.M., Hashemi S.A. et al. Chapter 7 – Application of biosurfactants in the removal of oil from emulsion. Elsevier, 2021. P. 107.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822696-4.00008-5>
33. Azum N., Alotaibi M.M., Ali M. et al. // *J. Mol. Liq.* 2023. V. 259. P. 121057.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121057>

DETERMINATION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR TEMPLATE SOL-GEL SYNTHESIS FOR THE FORMATION OF ANTIBACTERIAL MATERIALS

E. A. Lantsova^{a,*}, M. A. Bardina^a, E. A. Saverina^a, O. A. Kamanina^a

^a*Tula State University, Tula, 300012 Russia*

^{*}*e-mail: e.a.lantsova@tsu.tula.ru*

One of the current global problems is the increasing resistance of microorganisms to antibacterial agents and the emergence of associated infections. Therefore, the synthesis of new hybrid materials capable of resisting bacteria is necessary. In this work, loading platforms for antibacterial material based on tetraethoxysilane were formed using yeast cells *Ogataea polymorpha* BKM Y-2559 and *Cryptococcus curvatus* VKM Y-3288 as templates under conditions of acid and alkaline hydrolysis. Using scanning electron microscopy, it was shown that an alkaline environment is most optimal when using yeast cells as templates for the formation of a porous material. The surface-active properties of a number of quaternary ammonium compounds were studied using the tensometry method to select the optimal template for the production of antibacterial materials in one stage

Keywords: sol-gel technology, quaternary ammonium compounds, antiseptic materials, pore-forming template

УДК 54.05,542.8,546.7

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН ПЕРОРАЛЬНЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛСИЛЕСЕСКВИОКСАНОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ДЛЯ ТЕРАПИИ ЖЕЛЕЗОДЕФИЦИТНОЙ АНЕМИИ

© 2024 г. П. Д. Орлова^{a, b}, И. Б. Мешков^{c, d}, Е. В. Латипов^d,
С. Г. Васильев^e, А. А. Калинина^c, А. М. Музафаров^c, И. М. Ле-Дейген^{b, *}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

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

^cИнститут синтетических полимерных материалов РАН, ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия

^dИнститут нанотехнологий микроэлектроники РАН, ул. Нагатинская, 16а, Москва, 115487 Россия

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

*e-mail i.m.deygen@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 25.01.2024 г.

Принята к публикации 25.01.2024 г.

Предложен подход к созданию пероральных систем доставки препаратов железа для лечения железодефицитной анемии на основе полиметилсилесесквиоксановых гидрогелей с вариабельной структурой – биосовместимых и биodeградируемых носителей. Установлено, что гидрогели проявляют высокую сорбционную емкость по отношению к насыщенному раствору $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.27 М), в то время как сорбционная способность по отношению к насыщенному раствору D-глюконата (0.24 М) ниже и составляет ~30%. Полученные системы доставки исследованы методами ИК- и УФ-спектроскопии, изучено распределение атомов железа по гидрогелям. Установлено, что полученные системы перспективны для дальнейшей разработки лекарственных формуляций.

Ключевые слова: железодефицитная анемия, гидрогели, система доставки лекарств

DOI: 10.31857/S0044457X24040143, EDN: ZXPGRK

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день заболевания, связанные с дефицитом железа, в том числе железодефицитная анемия (ЖДА), представляют собой серьезную угрозу общественному здоровью [1]. По данным Всемирной организации здравоохранения, дефицитом железа страдают до 42% детей в возрасте до 5 лет и, согласно отчетам ЮНИСЕФ, ~35% женщин репродуктивного возраста во всем мире. В тех случаях, когда ЖДА угрожает жизни пациента, в клинической практике используется внутривенное введение лекарственных препаратов [2], однако при рутинной терапии, учитывая продолжительность лечения, используются различные пероральные формы. В качестве действующих веществ применяют различные соединения железа, такие как сульфат железа(II), фумарат железа(II), глюконат

железа(II), полимальтозат железа(III), сукциниллат и др. [3–5]. Представленные на рынке лекарственные формы соединений железа для перорального применения варьируются от капель, содержащих соли железа (например, капли сульфата железа), до сукросомальных систем доставки (например, микронизированный пирофосфат железа, заключенный в фосфолипидную оболочку) [6]. Всасывание железа в организм происходит в слизистой оболочке двенадцатиперстной кишки. Однако высвобождение железа из пероральных систем зачастую происходит уже в желудке из-за агрессивной пищеварительной среды [2], что провоцирует развитие тяжелых побочных эффектов, которые снижают качество жизни пациентов и приводят к недостаточной эффективности терапии. Побочные эффекты от пероральных препаратов

в основном связаны с желудочно-кишечным трактом, среди которых сильный болевой синдром, нарушение пищеварения, длительные запоры [1, 7–9].

Преждевременное высвобождение в желудке, а также нарушение всасывания железа обуславливают необходимость создания новых систем пероральной доставки соединений железа. Подход с использованием супрамолекулярных систем доказал свою перспективность [10]. Ученые во всем мире работают над этой проблемой; в одном из недавних обзоров [1] определены ключевые перспективные системы доставки железа: липосомы, твердые липидные наночастицы [6], хелатные комплексы [11], гидрогели, полимеры и т.д.

Распространенной стратегией является включение соединений железа в твердые липидные наночастицы [6, 12]. Микронизированные соединения железа, например пирофосфат, покрыты монослоем фосфолипидов, что делает систему более стабильной по отношению к внешним факторам. Однако из-за сложности технологии получения и нестабильности таких наночастиц в среде желудка возможно развитие существенных побочных эффектов со стороны желудочно-кишечного тракта пациента. Интересным подходом является использование липосомальных систем доставки, содержащих, например, оксиды железа. Так, научной группой [13] разработан подход, основанный на введении наночастиц магнетита в липосомы. Положительный эффект был обнаружен в исследованиях таких липосом *in vivo*, однако сложность получения, высокая стоимость и низкая стабильность в желудочной среде, характерные для этих везикул, не позволяют внедрить этот подход в клиническую практику.

Большое количество исследований посвящено включению соединений железа в комплексы с природными полисахаридами [14], например, получаемыми из водорослей [15] и некоторых растений, таких как женьшень [16]. Некоторые научные группы исследуют мукоадгезивные микросферы из таких полимеров, как целлюлоза и хитозан, в качестве систем пероральной доставки лекарственных препаратов железа [17]. Такие системы отличаются высокой биосовместимостью, однако из-за их стабилизации в основном за счет электростатических взаимодействий ускоренное высвобождение соединений железа происходит в кислых условиях желудочной среды. Поэтому необходимы системы доставки, которые являются биосовместимыми, но при этом обеспечивают контролируемое высвобождение лекарственного средства. В этом случае необходимо учитывать ряд специфических

требований к системам пероральной доставки: они должны быть недорогими, биосовместимыми и не обладать ярко выраженным вкусом или запахом. В случае соединений железа отдельным требованием может быть предотвращение окрашивания зубов, что особенно актуально для пероральной терапии.

Включение препаратов железа в полимерные и гидрогелевые носители является многообещающим подходом для управления свойствами системы доставки. Среди полимеров большое внимание уделяется белковым и полисахаридным носителям, а также системам на основе альгинатов и полоксамеров [1, 18, 19]. Среди всех гидрогелей вызывает интерес класс силикагелей [20] – хорошо известных энтеросорбентов, обладающих биологической инертностью, биосовместимостью и низкой иммуногенностью [21, 22]. Регулирование условий синтеза силикагелей позволяет получать пористые структуры с желаемыми характеристиками: высокой адсорбционной способностью по отношению к различным веществам, включая биологически активные молекулы и фармацевтические препараты [23]. В литературе описана система доставки цитрата железа на основе силикагеля SiO_2 [24]. Альтернативой силикагелям являются их органозамещенные производные – полиметилсилсесквиоксановые (ПМССО) гидрогели, обладающие более высокой сорбционной емкостью и широко применяющиеся в качестве энтеросорбентов [25, 26]. Простота золь-гель метода получения ПМССО-гидрогелей, в основе которого лежат процессы гидролитической поликонденсации функциональных силанов [25, 26], и возможность их дальнейшей химической и физической модификации [27] делают их перспективными объектами для использования в качестве систем доставки. Таким образом, целью данного исследования является создание системы препаратов железа на основе гидрогелей ПМССО, определение оптимальной структуры гидрогеля для модельного железосодержащего препарата – хлорида железа(III) и многообещающего препарата для клинической практики – D-глюконата железа(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: метилтриэтоксисилан (Реахим, Россия), соляную кислоту (Химмед, Россия), безводный гидроксид натрия (Компонент реактив, Россия), гексагидрат хлорида железа(III) (Sigma-Aldrich, США), дигидрат глюконата железа (Русхим, Россия).

Синтез ПМССО-гидрогелей

Синтез ПМССО-золя. К 112.9 г (0.634 моль) метилтриэтоксисилана добавляли при перемешивании раствор гидроксида натрия (25.4 г, 0.634 моль) в 300 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин до получения бесцветного раствора золя.

Синтез ПМССО-гидрогеля 1. Раствор силиката натрия (70.3 г, 0.575 моль) в воде (68 мл) добавляли при перемешивании к ПМССО-золю (139 г). Затем быстро приливали раствор уксусной кислоты (25.2 г, 0.421 моль) в воде (140 мл) при перемешивании. Полученный гель оставляли на 20 ч для созревания, потом промывали на фильтре небольшим количеством раствора 36.5%-ной соляной кислоты и водой до нейтральной реакции среды (рН 7).

Синтез ПМССО-гидрогеля 2. Раствор силиката натрия (70.3 г, 0.575 моль) в воде (68 мл) добавляли при перемешивании к ПМССО-золю (69.2 г), затем быстро приливали раствор уксусной кислоты (13.2 г, 0.221 моль) в воде (113 мл) при перемешивании. Полученный гель оставляли на 20 ч для созревания, затем промывали на фильтре небольшим количеством раствора 36.5%-ной соляной кислоты и водой до нейтральной реакции среды (рН 7).

Синтез ПМССО-гидрогеля 3. Синтез проводили в соответствии с методикой [27]. Раствор уксусной кислоты (24.1 г, 0.389 моль) в воде (218 мл) быстро добавляли к ПМССО-золю (300 г) при перемешивании. Полученный гель оставляли на 20 ч для созревания, а затем промывали на фильтре до нейтральной среды (рН 7).

Полная схема синтеза представлена на рис. 1.

Определение сорбционной способности гидрогелей с красителем Конго красным. К 2.0 мл гидрогеля добавляли стандартный раствор красного Конго (50 мл). Смесь перемешивали в течение 30 мин, затем центрифугировали в течение 20 мин при скорости 6000 об/мин, отбирали 2 мл надосадочной жидкости и помещали в мерную колбу объемом 50 мл. Далее доводили объем до отметки 0.02 М раствором хлорида натрия и перемешивали. Оптическую плотность раствора при максимуме поглощения на длине волны 492 нм измеряли методом УФ-спектроскопии с использованием кюветы с толщиной слоя 10 мм. В качестве контрольного раствора применяли 0.02 М раствор хлорида натрия. Параллельно с этим методом УФ-спектроскопии измеряли оптическую плотность раствора

Конго красного. Адсорбционную активность гидрогеля рассчитывали по уравнению:

$$X = \frac{(A_0 - A) \cdot a_0 \cdot 50000}{A_0 \cdot a \cdot M}, \quad (1)$$

где A_0 – оптическая плотность раствора Конго красного; A – оптическая плотность раствора Конго красного после сорбции; a_0 – Конго красный, г; a – гидрогель, г; M – молекулярная масса Конго красного, г/моль.

Приготовление раствора Конго красного. К Конго красному (0.381 г, 0.0005 моль), помещенному в мерную колбу объемом 1000 мл, добавляли 0.02 М раствор хлорида натрия (500 мл). Затем разбавляли до метки тем же раствором и перемешивали. Далее 2 мл раствора Конго красного помещали в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводили объем до метки 0.02 М раствором хлорида натрия и перемешивали.

Спектры ЯМР ^{29}Si ПМССО-золя регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 400. Анализ золя проводили в *d*-этаноле при добавлении $\text{Cr}(\text{acac})_3$. Анализ ПМССО-гелей выполняли с помощью твердотельного датчика с вращением под магическим углом с частотой 8 кГц с использованием кросс-поляризации и развязкой от 1 Н.

Удельную поверхность (S , м²/г) ПМССО-гидрогелей, высушенных при 150°C в течение 2 ч, определяли в ИНЭОС РАН методом БЭТ на приборе Sorbi-MS (Meta, Россия).

УФ-спектры регистрировали с помощью спектрометра видимого и УФ-диапазона Ultrospec 2100 pro (Amersham Biosciences, Германия) в интервале длин волн 200–500 нм в кварцевой кювете объемом 1 мл (Hellma Analytics).

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре Tensor 27 с преобразованием Фурье (Bruker, Германия), оснащенном детектором МСТ, охлаждаемым жидким азотом, и термостатом Huber (США). Измерения проводили в термостатируемой ячейке BioATR II (ATR, Bruker, Германия) с нарушенным полным внутренним отражением (НПВО) с использованием кристалла ZnSe с однократным отражением при температуре 22°C. Аликвоту образца (40 мкл) наносили на кристалл ячейки ATR; спектр регистрировали трижды в диапазоне от 4000 до 950 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹ при сканировании 70 раз с последующим усреднением. Фоновый сигнал был записан аналогичным образом. Для анализа спектров использовали программное обеспечение Bruker Opus 7.0.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭРС) проводили с использованием двухлучевого сканирующего электронного микроскопа FEI Helios G4 CX, оснащенного системой EDAX Octane Elite Super с программным обеспечением SPI и TEAM. Предварительно на образцы наносили тонкий слой Ag (10 нм) с помощью шприцевых пробирок. Отображение элементов было собрано для Fe, Si со 150 мкм² в режиме СЭМ-ЭРС с командными приложениями.

Порошковую рентгеновскую дифракцию (ПРД) проводили на порошковом дифрактометре Thermo ARL X'TRA (CuK_α-излучение, λ = 1.5418 Å, геометрия Брэгга–Брентано, ПЗС-детектор с охлаждением Пельтье) в TR. Данные ПРД собирали при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ 10°–50° с шагом 0.02°.

ИК-спектры порошкообразных образцов регистрировали на инфракрасном спектрометре Thermo Scientific Nicolet iS50 в ATR-ячейке с алмазным кристаллом. Все измерения проводили в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с 64 накоплениями.

Сублимационная сушка. Образцы подвергали сублимационной сушке в течение 2 сут при температуре –60°C (Edwards 5, ВОС Edwards, Atlas Copco Group, Стокгольм, Швеция).

Калибровочные кривые. Исходную пробу насыщенного раствора FeCl₃ · 6H₂O с концентрацией 0.27 моль/л разбавляли буферным раствором (0.1 мМ HCl, pH 4.0) до концентрации FeCl₃ · 6H₂O 0.1 ммоль/л. Регистрировали УФ-спектры полученных растворов.

Исходную пробу D-глюконата железа с концентрацией 0.24 моль/л разбавляли буферным раствором (0.1 мМ HCl, pH 4.0) до концентрации от 0 до 0.2 моль/л. Регистрировали ИК-спектры полученных растворов.

Определение сорбционной способности ПМССО-гидрогелей по отношению к FeCl₃ · 6H₂O. К 100 мг гидрогелей добавляли 1 мл FeCl₃ · 6H₂O с концентрацией 0.24 моль/л. Смесь инкубировали в течение 1 ч при 37°C, 150 об/мин, затем центрифугировали в течение 20 мин при 6000 об/мин. Далее регистрировали УФ-спектры декантированной жидкости. Степень связывания FeCl₃ · 6H₂O с носителем рассчитывали по уравнению:

$$N = \frac{D_{\text{init}} - D_{\text{fin}}}{D_{\text{init}}} \times 100\%, \quad (2)$$

где N – степень связывания FeCl₃ · 6H₂O с гидрогелем, D_{init} и D_{fin} – значения начального и конечного поглощения.

Определение сорбционной способности ПМССО-гидрогелей по отношению к D-глюконату железа. К 100 мг гидрогелей добавляли 1 мл D-глюконата железа с концентрациями от 0.0024 до 0.24 моль/л. Смесь инкубировали в течение 1 ч при 37°C, 150 об/мин, затем центрифугировали в течение 20 мин при 6000 об/мин. Были получены ИК-спектры декантированной жидкости. Степень связывания D-глюконата железа с носителем рассчитывали по уравнению (2).

Статистический анализ. Все эксперименты повторяли трижды, результаты выражены как среднее значение ± стандартное отклонение, SD ($n = 3$). Для статистического анализа использовали AtteStat 3.04 для Microsoft Excel. Значимость анализировали с помощью критерия Манна–Уитни, при этом $p \leq 0.05$ считался статистически значимым.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и физико-химические свойства гидрогелей

ПМССО-гидрогели рассматриваются в качестве перспективного носителя для доставки лекарственных средств для перорального введения. В настоящей работе мы стремились исследовать влияние структуры гидрогеля на эффективность сорбции железосодержащих соединений. В процессе синтеза имеется возможность варьировать плотность сшивающих связей внутри гидрогелей за счет изменения условий гидролитической поликонденсации. В работе синтезированы три типа гидрогелей: без дополнительных неорганических блоков (гидрогель **3**), с плотными (гидрогель **2**, в молярном соотношении 1 : 2) и менее плотными поперечными связями (гидрогель **1**, в молярном соотношении 1 : 1).

Синтез и структура ПМССО-гидрогелей

Синтез ПМССО-гидрогелей включает несколько этапов (рис. 1). На первом этапе осуществляется щелочной гидролиз метилтриэтоксисилана и гетерофункциональная конденсация промежуточных продуктов с образованием золя ПМССО. Далее в результате частичной нейтрализации золь кислотой происходит образование гидрогеля, после чего гидрогели промываются от низкомолекулярных промежуточных продуктов и остаточной щелочи до нейтральной среды [27].

Структура золя показана на рис. 2. Спектр ЯМР ^{29}Si полученного золя в этаноле подтверждает его структуру. Определены значения химических сдвигов для конкретных единиц измерения: $\text{MeSiOH}(\text{OEt})_2$ – 41.3 м.д., $\text{MeSiO}_{0.5}(\text{OH})_2$ – 49.3 м.д., $\text{MeSiO}_{0.5}(\text{OEt})_2$ – 51.1 м.д., $\text{MeSiO}(\text{OH})$ в диапазоне от –57.7 до –58.3 м.д., $\text{MeSiO}_{1.5}$ – 63.6 м.д. Согласно этим данным, соотношение единиц золя $a : b : c : d : e = 8.9 : 21.2 : 11.5 : 13.9 : 1$.

Структуры гидрогелей **1–3** также подтверждены методом ЯМР ^{29}Si . Структура и ЯМР-спектры ^{29}Si гидрогелей **1–3** показаны на рис. 3.

Получены следующие значения химических сдвигов для гидрогелей: $\text{MeSiO}(\text{OH})$ – в диапазоне от –53.4 до –55.3 м.д., $\text{MeSiO}_{1.5}$ – в диапазоне от –65.5 до –66.7 м.д., $\text{SiO}_{0.5}(\text{OH})$ – в диапазоне от –101.5 до 102 м.д., SiO_2 – 111.3 м.д. [27, 28].

Полученные спектры подтверждают предполагаемую структуру и показывают появление дополнительных силикатных звеньев в гидрогелях **1** и **2**. Соотношение единиц в гидрогеле **1** составило $f : g : h : k = 7.9 : 100 : 65.6 : 9.4$, соотношение единиц в гидрогеле **2** составило $f : g : h : k = 9.2 : 100 : 162.4 : 26.4$. Гидрогель **3** содержит только три звена в соотношениях $s : f : g = 0.6 : 5.9 : 100$, что также согласуется с предлагаемой структурой.

Звенья *s* и *l* не указаны в спектрах из-за низкого содержания.

ПМССО-гидрогели включают полициклические силоксановые последовательности, в которых атомы кремния содержат определенное количество гидроксильных групп. Гидрогели **1** и **2** содержат в своей структуре дополнительные звенья $\text{SiO}_{0.5}(\text{OH})$ и SiO_2 .

Полученные данные подтверждаются анализом ИК-спектров гидрогелей в режиме АТР. Для гидрогеля с наибольшим содержанием неорганических звеньев (гидрогель **2**, красная кривая на рис. 4) наблюдается наиболее выраженная полоса поглощения при 1043 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [29, 30].

Таким образом, в работе получены гидрогели с варибельной структурой: без содержания дополнительных неорганических звеньев (гидрогель **3**), с содержанием дополнительных неорганических звеньев в молярном соотношении 1 : 1 (гидрогель **1**) и 1 : 2 (гидрогель **2**). Возможность варьирования структуры ПМССО-гидрогелей открывает перспективы дизайна гидрогеля для доставки соединений железа различной природы.

Сорбционную способность гидрогелей изучали методом определения сорбционной емкости

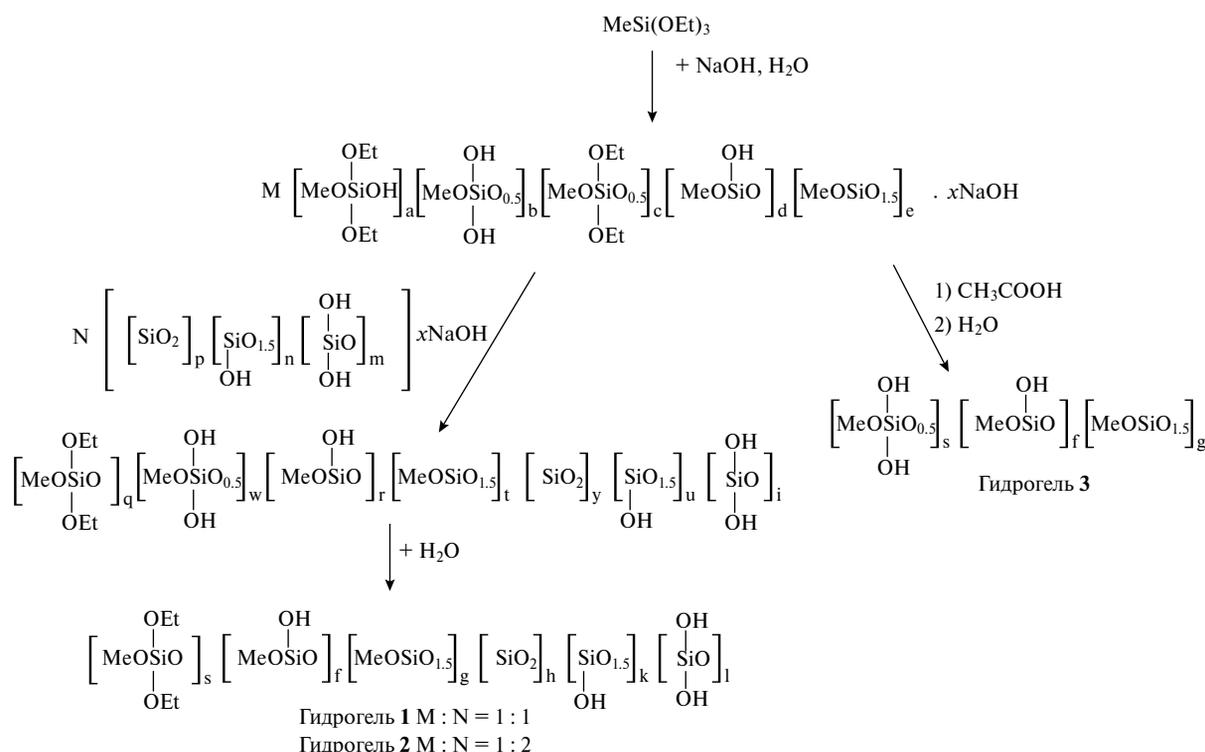


Рис. 1. Полная схема синтеза ПМССО-гидрогелей.

с использованием красителя Конго красный в соответствии с классической методикой. Сорбционная емкость гидрогеля **1** составила 0.9 мкмоль/г, гидрогеля **2** – 0.2 мкмоль/г, гидрогеля **3** – 4.5 мкмоль/г. Сорбционная способность гидрогелей **1** и **2** ниже, чем минимальная сорбционная активность полигидрата полиметилсилоксана (энтеросгеля) – 2.2 мкмоль/г (согласно спецификации препарата). Это различие можно объяснить неорганической природой ПМССО, в связи с чем сорбция органического красителя ниже. Сорбционная способность гидрогеля **3** выше, чем у энтеросгеля, что указывает

на перспективность использования ПМССО для сорбции органических молекул. Более того, из полученных данных следует, что изменение состава приводит к оптимальной сорбционной активности.

Удельные площади поверхности каждого образца гидрогеля были изучены с помощью анализа БЭТ. Для гидрогеля **1** значение площади поверхности составило $278.7 \pm 4.5 \text{ м}^2/\text{г}$, для гидрогеля **2** – $313.2 \pm 5.6 \text{ м}^2/\text{г}$, для гидрогеля **3** – $620 \pm 10.5 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученные значения сопоставимы и даже превышают некоторые литературные данные. Например, удельная площадь поверхности

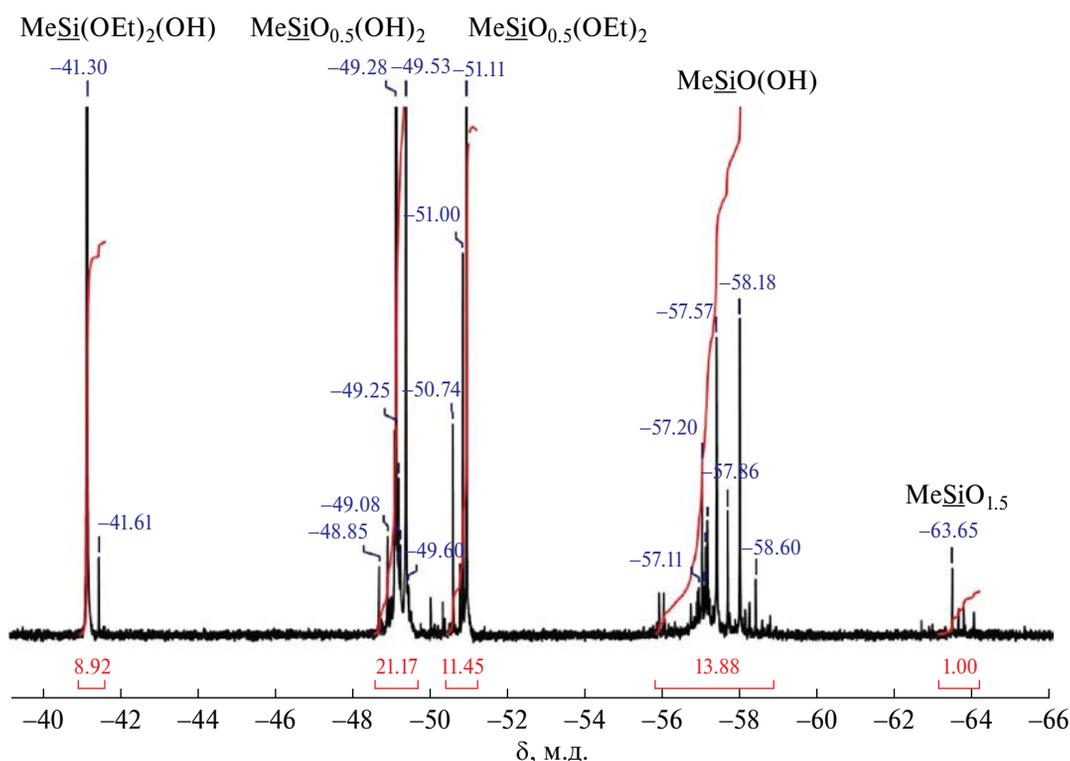


Рис. 2. Структура и спектр ЯМР ^{29}Si ПМССО-золя.

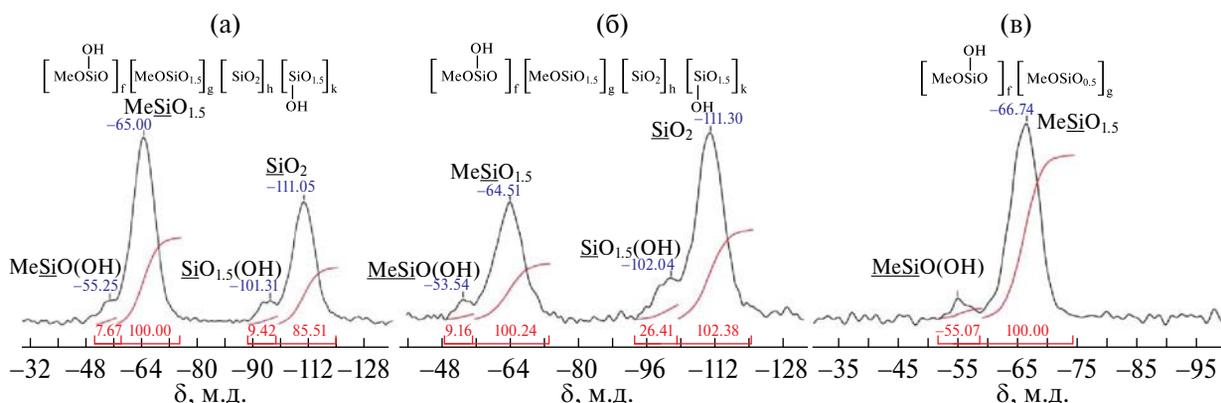


Рис. 3. Структуры и спектры ЯМР ^{29}Si гидрогелей **1** (а), **2** (б) и **3** (в).

тетраэтоксисилоанового силикагеля, модифицированного β -циклодекстрином, составила $435 \text{ м}^2/\text{г}$ [31]. Таким образом, ПМССО-гидрогели являются подходящими носителями для различных малых молекул – лекарственных средств. Далее рассмотрим особенности сорбции соединений железа ПМССО-гидрогелями.

Сорбция соединений железа ПМССО-гидрогелями

В качестве собираемых веществ в настоящей работе выбраны две соли железа, активно используемые в качестве лекарственных препаратов при

терапии анемии: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и D-глюконат железа(II). Соль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выбрана в первую очередь в качестве модельной системы для изучения сорбции Fe^{3+} гидрогелями, в то время как D-глюконат железа является хорошо изученным терапевтическим средством, применяемым в клинической практике.

Ключевой характеристикой системы пероральной доставки лекарственных средств является сорбционная способность. Для оценки эффективности сорбции хлорида железа был использован метод УФ-спектроскопии, поскольку характеристическая

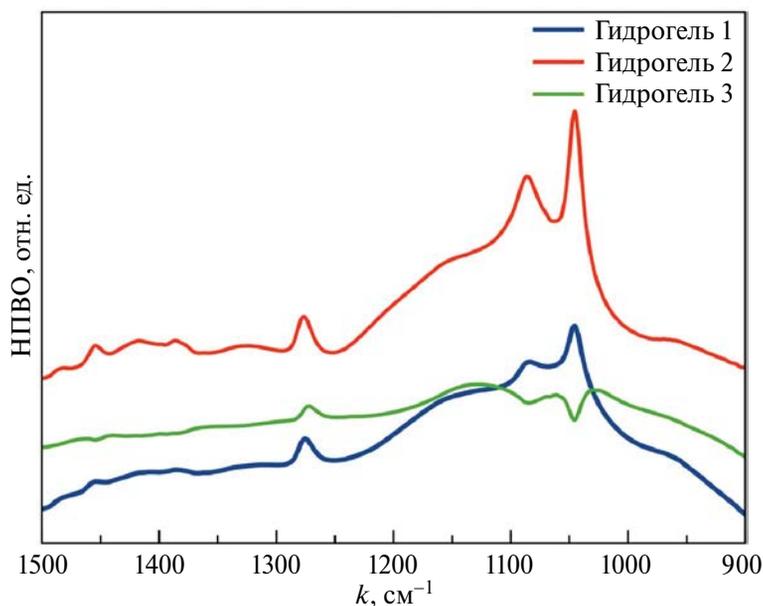


Рис. 4. ИК-спектры НПВО гидрогелей в воде при 22°C. Гидрогели 1 и 2 содержат в своей структуре дополнительные звенья $\text{SiO} \cdot 0.5\text{OH}$ и SiO_2 .

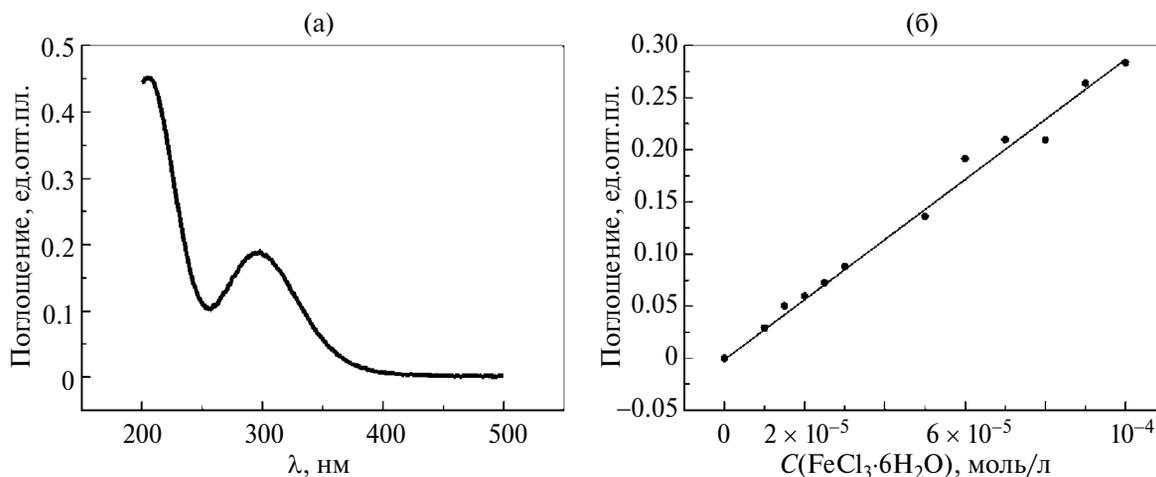


Рис. 5. УФ-спектр раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pH 4.0 (0.1 мМ HCl), $C(\text{Fe}^{3+}) = 7 \times 10^{-5}$ моль/л, 22°C (а). Калибровочная кривая $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в тех же условиях (б).

Таблица 1. Сорбционная емкость ПМССО-гидрогелей с различной концентрацией и 0.24 М D-глюконата железа по отношению к Fe^{3+} при pH 4.0 (0.1 мМ HCl) и 22°C

Гидрогель	W, %				
	C($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), моль/л				0.24 М D-глюконат железа
	6×10^{-5}	7×10^{-5}	10^{-4}	0.27	
1	93 ± 9	99 ± 1	99 ± 1	99 ± 1	37 ± 4
2	93 ± 9	99 ± 1	99 ± 1	99 ± 1	35 ± 4
3 (контроль)	90 ± 9	99 ± 1	99 ± 1	99 ± 1	33 ± 3

полоса поглощения $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ регистрируется при 297 нм (рис. 5а) и подходит для количественного анализа железа в растворе. УФ-спектр раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 7×10^{-5} моль/л и калибровочная зависимость в диапазоне концентраций от 0 до 10^{-4} моль/л представлены на рис. 5.

Сорбционная способность гидрогелей по отношению к $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составила почти 100% в диапазоне концентраций от 6×10^{-5} до 0.27 моль/л, что соответствует насыщенному раствору. Значения сорбции для концентраций 6×10^{-5} , 7×10^{-5} и 10^{-4} моль/л приведены в табл. 1.

Таким образом, для модельной соли FeCl_3 обнаружена высокая сорбционная емкость как для разбавленных, так и для насыщенных растворов. Однако хлорид железа как терапевтический препарат имеет широкий круг побочных эффектов, и более целесообразно использовать в клинической практике D-глюконат железа(II).

Для оценки эффективности сорбции D-глюконата применяли метод ИК-спектроскопии ввиду

наличия в спектре интенсивной полосы поглощения при 1539 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям COO^- . На рис. 6 представлен ИК-спектр раствора D-глюконата железа с концентрацией 0.01 моль/л и калибровочная кривая, построенная как зависимость интенсивности полосы поглощения при 1539 см^{-1} от концентрации аналита. Линейность калибровочной кривой соблюдается в диапазоне концентраций от 0.0075 до 0.2 моль/л.

Насыщение ПМССО-гидрогелей D-глюконатом железа проводили растворами соли в диапазоне концентраций от 0.0024 до 0.24 моль/л (насыщенный раствор). Значения сорбционной емкости по отношению к 0.24 М D-глюконату железа также представлены в табл. 1. Сорбционные кривые ПМССО-гидрогелей по отношению к D-глюконату железа представлены на рис. 7.

Полученные значения емкости ниже, чем для $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вероятно, это связано с частично неорганической природой гидрогелей и, как

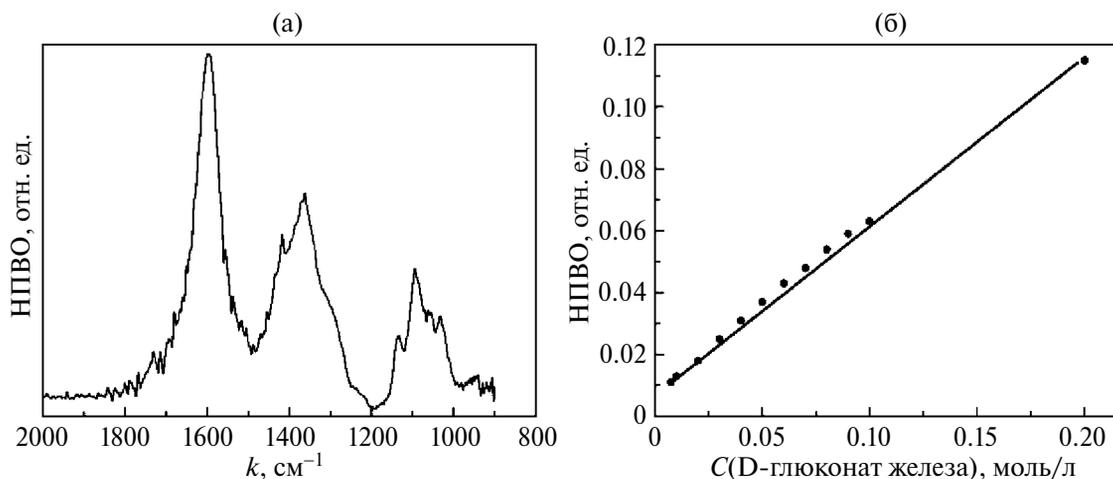


Рис. 6. ИК-спектр раствора D-глюконата железа, pH 4.0 (0.1 мМ HCl), $C(\text{Fe}^{2+}) = 0.01$ моль/л, 22°C (а). Калибровочная кривая D-глюконата железа в тех же условиях (б).

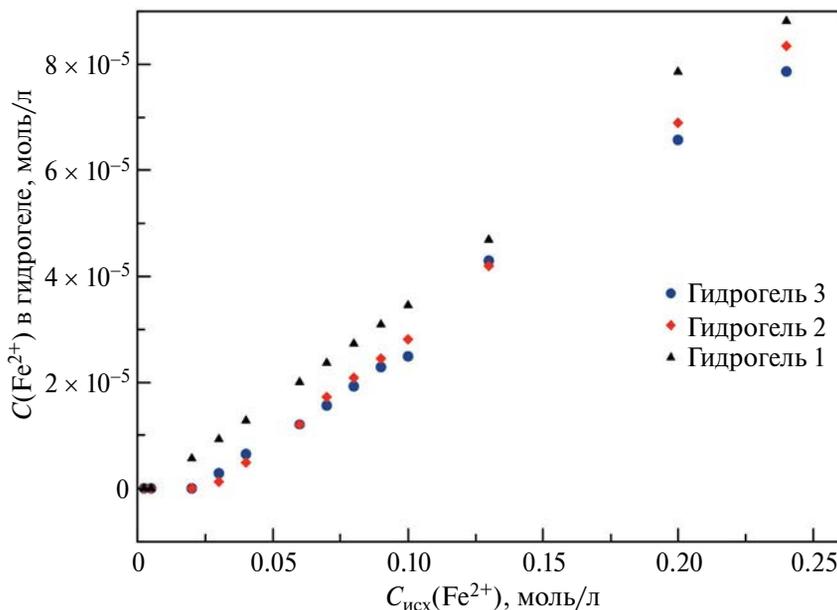


Рис. 7. Сорбционные кривые ПМССО-гидрогелей по отношению к D-глюконату железа в диапазоне концентраций от 0.0024 до 0.24 моль/л, pH 4.0 (0.1 мМ HCl), 22°C.

следствие, более высоким сродством к неорганическим солям.

Существует также определенная тенденция во влиянии структуры гидрогеля на сорбционную способность. Гидрогель 3, не содержащий дополнительных неорганических звеньев, демонстрирует наименьшую сорбционную способность по отношению к D-глюконату железа. Согласно недавно опубликованным данным [24], неорганические силикагели (SiO_2) способны сорбировать аналогичное органическое соединение Fe^{2+} . Можно предположить, что гидрогели 1 и 2 увеличивают сорбционную способность за счет добавления неорганических звеньев, способных связывать Fe^{2+} . Однако при чрезмерном увеличении содержания неорганических звеньев, как в гидрогеле 2, емкость вновь снижается. Таким образом, вероятно, существует оптимальное содержание неорганических звеньев, обеспечивающее наилучшую сорбцию железосодержащих солей в зависимости от аниона.

Полученные комплексы подвергали сублимационной сушке и исследовали с помощью ПРД, сканирующей электронной микроскопии с ЭРС-распределением и твердофазной ATR-спектроскопии.

Анализ данных ПРД как для $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, так и для D-глюконата железа (рис. S1) указывает на присутствие в образце аморфной фазы с сильным гало, характерным для SiO_2 -систем [32, 33].

Отсутствие кристаллической фазы косвенно подтверждает результаты по сорбции солей железа, что говорит о потенциальной перспективности этого носителя.

С другой стороны, существенной характеристикой перорального препарата является распределение лекарственного средства в объеме носителя. На рис. 8, демонстрирующем результаты СЭМ/ЭРС, показаны включения 10^{-4} М $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в гидрогеле 1 после сублимационной сушки (неорганические звенья в молярном соотношении 1 : 1).

Согласно данным ЭРС-распределения, атомы железа равномерно распределены по структуре гидрогеля 1, что является положительным фактором, указывающим на потенциальную перспективность использования подобной системы доставки.

Интересно, что для D-глюконата железа мы наблюдали другую закономерность распределения атомов железа. На рис. 8в–8е показаны микрофотографии СЭМ и ЭРС-распределение включения 0.1 М D-глюконата железа в гидрогели 1 и 2 после сублимационной сушки. При включении D-глюконата железа в гидрогель 1 полного распределения не наблюдается, имеются небольшие участки с недостатком атомов железа. В то же время при включении D-глюконата железа в гидрогель 2, в котором содержание силикатных звеньев является самым высоким, размер областей без атомов железа значительно увеличивается. Эти результаты

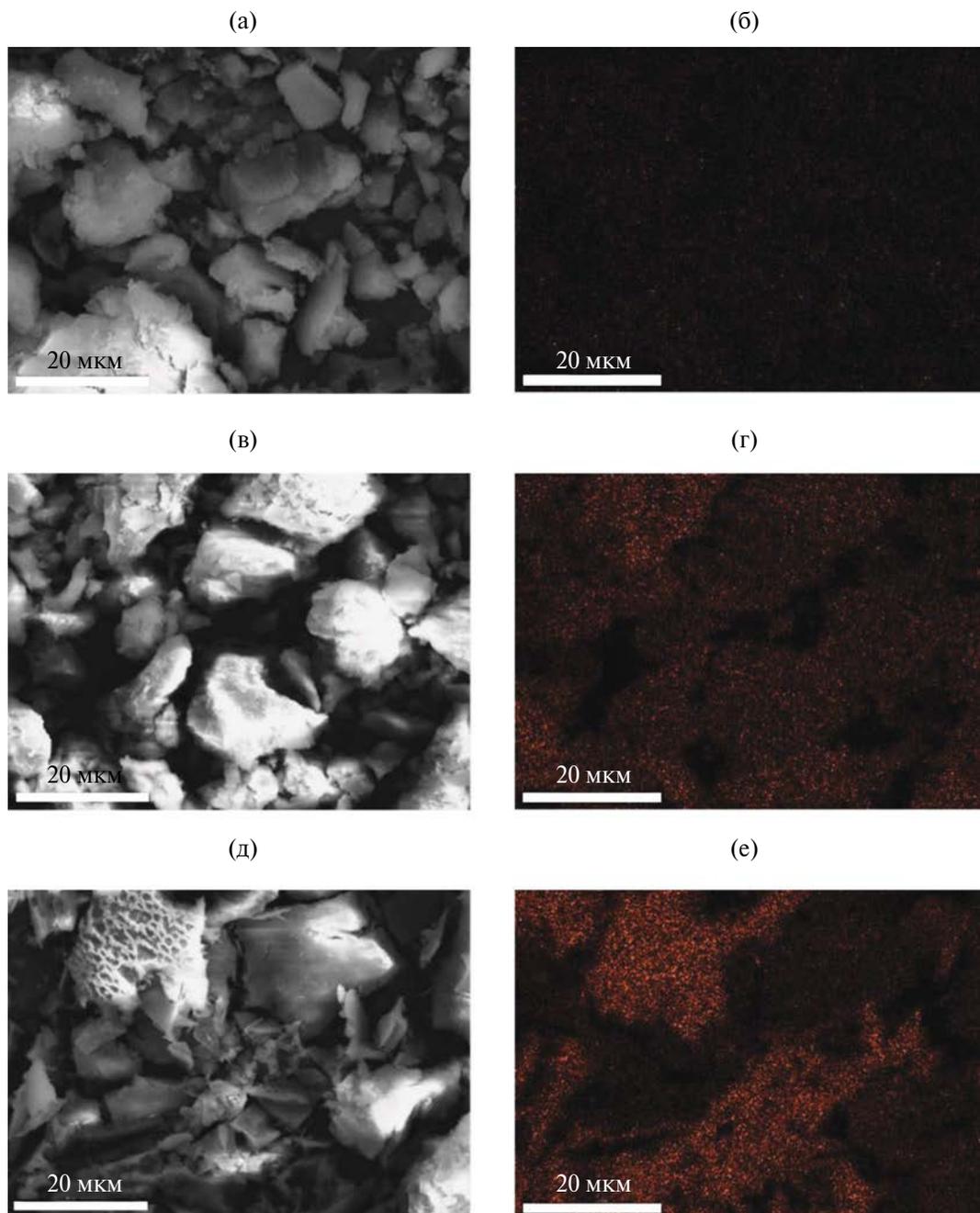


Рис. 8. СЭМ (а) и ЭРС-распределение атомов железа (б) 10^{-4} М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в гидрогеле **1**; СЭМ (в) и ЭРС-распределение атомов железа (г) 0.1 М D-глюконата железа в гидрогелях **1** (д) и **2** (е).

демонстрируют влияние структуры гидрогеля на сорбционную способность D-глюконата железа.

ИК-спектры 10^{-4} М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.1 М D-глюконата железа в гидрогеле **1** представлены на рис. 9. В спектре 10^{-4} М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в гидрогеле **1** (рис. 9а) наблюдаются следующие основные полосы: полоса в интервале $1030\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям силоксана Si–O–Si, полоса при

800 см^{-1} – симметричным колебаниям растяжения связей Si–O–Si, полоса при 1270 см^{-1} – колебаниям растяжения связей Si–O–Si– δCH_3 [34, 35]. В спектре 0.1 М D-глюконата железа в гидрогеле **1** (рис. 9б) присутствуют следующие основные полосы: полоса в области $1030\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ связана с колебаниями силоксана Si–O–Si, полоса при 800 см^{-1} отвечает симметричным колебаниям растяжения связей Si–O–Si, полосы при

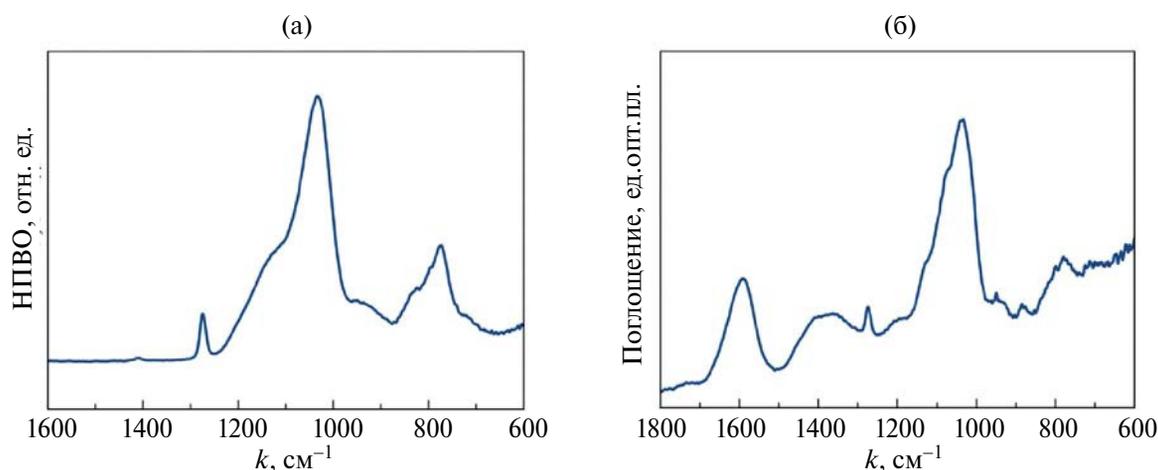


Рис. 9. ИК-спектры 10^{-4} М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а) и 0.1 М D-глюконата железа (б) в гидрогеле 1.

1270 и 1600 cm^{-1} – колебаниям δCH_3 , а также 1600 cm^{-1} , что соответствует колебаниям D-глюконата железа [34, 35]. Аналогичные результаты были получены ранее авторами [36] для гибридной системы, содержащей цитрат железа и диоксид кремния. Таким образом, материалы на основе кремния могли бы служить носителями для железосодержащих терапевтических средств, однако ПМССО обеспечивает более широкий спектр свойств и возможностей для модификации структуры.

Исходя из полученных результатов можно заключить, что ПМССО-гидрогели являются перспективными носителями для соединений железа с высокой сорбционной способностью и возможностью последующей функционализации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Потенциальная система пероральной доставки соединений железа для перорального применения должна быть биосовместимой и обеспечивать высокую сорбционную способность по отношению к лекарственному средству. В настоящей работе исследована возможность использования ПМССО-гидрогелей с переменным содержанием неорганических сшивок. Обнаружено, что при сорбции для хлорида железа(III) нет существенной разницы в сорбции в гидрогелях разной структуры, и на микрофотографиях СЭМ/ЭРС наблюдается равномерное распределение атомов железа по матрице носителя. Для терапевтически значимого D-глюконата железа(II) наблюдается влияние структуры гидрогеля на сорбцию

и распределение железа по носителю, что открывает возможности дальнейшего тонкого дизайна системы доставки с улучшенными биофармацевтическими свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ (ПНР 5.13).

Синтез гидрогелей и исследование их структуры методом ЯМР-спектроскопии выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-30030).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Данные ПРД $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и D-глюконат железа в гидрогеле 1.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trivedi R., Barve K.* // *Int. J. Pharm.* 2021. V. 601. P. 120590. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120590>
2. *Zhu A., Kaneshiro M., Kaunitz J.D.* // *Dig. Dis. Sci.* 2010. V. 55. P. 548. <https://doi.org/10.1007/s10620-009-1108-6>
3. *Singhal S.R., Kadian V., Singh S. et al.* // *IJOGR.* 2015. V. 2. P. 155. <https://doi.org/10.5958/2394-2754.2015.00005.3>

4. *Laleli Koc B., Haydaroglu Y. et al.* // ACH Med. J. 2023. V. 2. P. 221.
<https://doi.org/10.5505/achmedj.2023.36855>
5. *Martínez Francés A., Martínez-Bujanda J.J.* // Curr. Med. Res. Opin. 2020. V. 36. P. 613.
<https://doi.org/10.1080/03007995.2020.1716702>
6. *Gómez-Ramírez S., Brilli E., Tarantino G., Muñoz M.* // Pharmaceuticals. 2018. V. 11. P. 40097.
<https://doi.org/10.3390/ph11040097>
7. *Zhu A., Kaneshiro M., Kaunitz J.D.* // Dig. Dis. Sci. 2010. V. 55. P. 548.
<https://doi.org/10.1007/s10620-009-1108-6>
8. *Camaschella C.* // Blood Rev. 2017. V. 31. P. 225.
<https://doi.org/10.1016/j.blre.2017.02.004>
9. *Elsrott B., Khan L., Olson S. et al.* // Eur. J. Haematol. 2020. V. 104. P. 153.
<https://doi.org/10.1111/ejh.13345>
10. *Zakharova L.Y., Maganova F.I., Sinyashin K.O. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. P. 1867.
<https://doi.org/10.1134/S1070363223070253>
11. *Lin H.M., Deng S.G., Huang S.B. et al.* // J. Sci. Food Agric. 2016. V. 96. P. 2839.
<https://doi.org/10.1002/jsfa.7452>
12. *Кононова И.Н., Карева Е.Н.* // РМЖ. Мать и дитя. 2022. №1. С. 18.
<https://doi.org/10.32364/2618-8430-2022-5-1-18-27>
13. *Fathy M.M., Fahmy H.M., Balah A.M.M. et al.* // Life Sci. 2019. V. 234. P. 116787.
<https://doi.org/10.1016/j.lfs.2019.116787>
14. *Zvereva M.V., Aleksandrova G.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. P. 347.
<https://doi.org/10.1134/S1070363223140141>
15. *Cui J., Li Y., Yu P. et al.* // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 108. P. 412.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.033>
16. *Wang P.P., Zhang Y., Dai L.Q. et al.* // Chin. J. Integr. Med. 2007. V. 13. P. 297.
<https://doi.org/10.1007/s11655-007-0297-0>
17. *Rahul B.S., Lakshmi S., Sneha Letha S. et al.* // Colloids Surf., B: Biointerfaces. 2020. V. 195. P. 111247.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111247>
18. *Massana Roquero D., Othman A. et al.* // Mater. Adv. 2022. V. 3. P. 1849.
<https://doi.org/10.1039/d1ma00959a>
19. *Park S.H., Kim R.S., Stiles W.R. et al.* // Adv. Sci. 2022. V. 9. P. 872.
<https://doi.org/10.1002/advs.202200872>
20. *Diab R., Canilho N., Pavel I.A. et al.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2017. V. 249. P. 346.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.005>
21. *Abbasi F., Mirzadeh H., Katbab A.A.* // Polym. Int. 2021. V. 50. P. 1279.
<https://doi.org/10.1002/pi.783>
22. *Kon'kova T.V., Gordienko M.G., Alekhina M.B., Men'Shutina N.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 1214.
<https://doi.org/10.1134/S0036023614110114>
23. *Dolinina E.S., Parfenyuk E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 401.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622030068>
24. *Cipriotti S.V., Naviglio D., Gallo M. et al.* // Macromol. Symp. 2020. V. 389. P. 84.
<https://doi.org/10.1002/masy.201900084>
25. Pat. UA 27434. 1994.
26. *Howell C.A., Mikhalovsky S.V., Markaryan E.N., Khorvanov A.V.* // Scientific Reports. 2019. V. 9. № 1. P. 5629.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-42176-z>
27. *Meshkov I.B., Mazhorova N.G., Zhemchugov P.V. et al.* // INEOS Open. 2019. V. 2. P. 140.
<https://doi.org/10.32931/io1920a>
28. *Protsak I.S., Morozov Y.M., Dong W. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2019. V. 14. P. 160.
<https://doi.org/10.1186/s11671-019-2982-2>
29. *Klopogge J.T., Frost R.L.* // Vibr. Spectrosc. 2000. V. 23. P. 119.
[https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(00\)00056-4](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(00)00056-4)
30. *Faustova Z.V., Slizhov Y.G.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 287.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517030050>
31. *Skuredina A.A., Danilov M.R., Le-Deygen I.M., Kudryashova E.V.* // Moscow University Chemistry Bulletin. 2018. V. 73. P. 192.
<https://doi.org/10.3103/S0027131418040107>
32. *Ohta K.M., Fuji M., Takei T., Chikazawa M.* // Eur. J. Pharm. Sci. 2005. V. 26. P. 87.
<https://doi.org/10.1016/j.ejps.2005.05.002>
33. *Nikolic V., Ilic D., Nikolic L. et al.* // Savremene Tehnologije. 2014. V. 3. P. 16.
<https://doi.org/10.5937/savteh1402016N>
34. *Kurczewska J., Schroeder G. Cent.* // Eur. J. Chem. 2011. V. 9. P. 41.
<https://doi.org/10.2478/s11532-010-0131-y>
35. *Wang J., Zhou Q., Song D. et al.* // Sci. Technol. 2015. V. 76. P. 501.
<https://doi.org/10.1007/s10971-015-3800-7>
36. *Catauro M., Naviglio D., Risoluti R. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. P. 1085.
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7137-7>

FUNCTIONAL DESIGN OF PERORAL DELIVERY SYSTEMS BASED ON POLYMETHYLSILSESQUOXANE HYDROGELS FOR THE THERAPY OF IRON DEFICIENCY ANEMIA**P. D. Orlova^{a, b}, I. B. Meshkov^c, E. V. Latipov^d, S. G. Vasiliev^e,
A. A. Kalinina^c, A. M. Muzafarov^c, and I. M. Le-Deygen^{b, *}**^a*Lomonosov Moscow State University, Faculty of fundamental physico-chemical engineering, Moscow, 119991 Russia*^b*Lomonosov Moscow State University, Faculty of chemistry, Moscow, 119991 Russia*^c*Institute of synthetic polymer materials, Moscow, 117393 Russia*^d*Institute of nanotechnology electronics, Moscow, 115487 Russia*^e*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Chernogolovka, 142432 Russia***e-mail i.m.deygen@gmail.com*

Anemia is a prevalent circulatory system illness that is severely harmful to patients. The development of novel oral delivery systems for iron compounds with enhanced biopharmaceutical properties is vital considering the severe side effects associated with oral medication use. We believe incorporating iron compounds to polymethylsilsesquioxane hydrogels is a promising approach. According to previously published materials, such a system should have great biocompatibility and a capacity for iron compounds, and it may be able to release contents into the intestine. This study investigated polymethylsilsesquioxane hydrogels with varying silicate unit concentrations. Potential iron-containing medicines were iron(III) chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and iron(II) D-gluconate. All hydrogels were found to have nearly 100% sorption activity for a saturated solution of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.27 M) during the experiment, but only around 30% sorption capacity was found for a saturated solution of D-gluconate (0.24 M). A specific field of study was the distribution of iron atoms within hydrogels. It has been established that the largest regions devoid of iron atoms are observed in a hydrogel with a maximum quantity of inorganic units. The outcomes provide opportunities for the precise engineering of polymer matrix structures for iron compound delivery.

Keywords: iron deficiency anemia, hydrogels, drug delivery system

УДК 546.261:28+546.832:27

**ТРАНСФОРМАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ
УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ $\text{HfV}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графен})}$
В ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ПОТОКЕ ДИССОЦИИРОВАННОГО АЗОТА**

© 2024 г. Е. П. Симоненко^{а, *}, А. Ф. Колесников^б, А. В. Чаплыгин^б,
А. С. Лысенков^с, И. А. Нагорнов^а, И. В. Лукомский^б, С. С. Галкин^б,
А. С. Мокрушин^а, Н. П. Симоненко^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

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

^сИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 27.11.2023 г.

Принята к публикации 29.11.2023 г.

С целью изучения перспективности ультравысокотемпературных керамических материалов $\text{HfV}_2\text{-30 об. \% SiC}$, модифицированных низкими количествами восстановленного оксида графена, для создания авиакосмической техники, предназначенной для применения в атмосферах на основе N_2 , исследовано воздействие на образец высокоскоростного потока диссоциированного азота. Установлено, что при выбранных условиях воздействия в ходе ступенчатого повышения мощности анодного питания плазмотрона и, соответственно, воздействующего теплового потока при определенных параметрах процесса происходит резкий рост температуры поверхности с ~ 1750 до $2000\text{--}2100^\circ\text{C}$. При этом дальнейшее повышение теплового потока не оказывает очевидного и пропорционального воздействия на температуру поверхности образца, что может свидетельствовать о ее высокой каталитичности по отношению к реакциям поверхностной рекомбинации атомарного азота. Показано, что поверхностные слои материала подвергаются химической трансформации (удаление кремнийсодержащих веществ, образование новой фазы на основе HfN), которая сопровождается значительным изменением микроструктуры (образование дендритоподобных структур), что влияет на оптические и каталитические характеристики поверхности.

Ключевые слова: УНТС, графен, HfV_2 , SiC , высокоэнтальпийный поток азота, индукционный плазмотрон

DOI: 10.31857/S0044457X24040156, EDN: ZXKXMY

ВВЕДЕНИЕ

Проблема создания материалов, работоспособных в экстремальных условиях, в том числе при аэродинамическом нагреве в различных газовых средах до температур $\sim 2000^\circ\text{C}$, остается все такой же острой, поскольку проводятся интенсивные исследования по разработке перспективных высокоскоростных летательных аппаратов для исследования космического пространства. Среди керамических материалов выделяются составы на основе систем $\text{ZrV}_2/\text{HfV}_2\text{-SiC}$ [1–10], для которых установлены хорошие механические свойства и температуроустойчивость благодаря повышенным температурам плавления соединений и их фазовой

стабильности вплоть до плавления или деструкции (для карбида кремния). Данное сочетание компонентов создает синергетический эффект – повышенную стойкость к окислению, в том числе и при температурах $>2000^\circ\text{C}$ за счет образования на начальных стадиях окисления защитного слоя вязкого боросиликатного стекла. Это привело к позиционированию такого рода материалов в качестве перспективных для изготовления наиболее термонагруженных деталей авиакосмической техники [11–21]. Высокие теплопроводность и коэффициент излучения в широком интервале температур позволяют предлагать материалы на их основе, которые относятся к классу

ультравысокотемпературной керамики (УНТС), для изготовления острых носовых частей и кромок крыльев, подвергающихся резкому перегреву при аэродинамическом нагреве, т.е. позволяют реализовать пассивное охлаждение благодаря переносу энергии в объеме детали с последующим ее удалением излучением с более холодных боковых поверхностей [22, 23]. В последние годы возник большой интерес к высокопористой керамике состава ZrB_2/HfB_2-SiC как к высокотемпературным теплоизоляционным материалам [2, 24–27] несмотря на высокую теплопроводность отдельных компонентов. Современный интерес к получению высокоэнтропийной боридно-карбидной композиционной керамики [28–30] также дал новый импульс к развитию методов изготовления максимально эффективных УНТС.

При общем согласии о практической полезности материалов на основе диборидов циркония или гафния, модифицированных карбидом кремния, они, несомненно, имеют и отрицательные стороны, так как для них свойственны низкая трещиностойкость и плохая применимость в условиях циклического нагрева. В связи с этим активно изучается влияние различных улучшающих добавок, например металлов [31–34], карбидов металлов [35–38] или углеродных материалов [14, 39–41]. Одним из наиболее перспективных с точки зрения улучшения механических свойств и повышения теплопроводности допантов является графен, благодаря добавке даже незначительного количества которого удается более эффективно отводить тепло от перегретых участков образца [42, 43] и, соответственно, уменьшать глубину коррозии под воздействием воздушных потоков и скорость уноса.

Позиционирование ультравысокотемпературных композитов в качестве перспективных авиакосмических материалов привело к потребности изучения их поведения при аэродинамическом нагреве высокоскоростными газовыми потоками сложного состава, нетипичного для воздушной атмосферы. Так, преимущественно исследовали взаимодействие материалов ZrB_2/HfB_2-SiC с воздушными струями [42–53], которое показало их высокую стойкость к окислению как в до-, так и в сверхзвуковых потоках. Однако с учетом значительного различия в составе атмосферы других небесных тел, таких как Марс, Венера или Титан, спутник Сатурна, рационально было бы исследовать поведение данных материалов и в других газовых средах. Как показал анализ литературы, изучение поведения керамики на основе ZrB_2/HfB_2-SiC

под воздействием невоздушных газовых сред представлено в литературе очень скудно [13, 54–58]. Ранее в нашем коллективе изучено поведение материала HfB_2-SiC , допированного 1 об. % графена, под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного CO_2 , в том числе при дополнительном лазерном нагреве [55]. Установлено, что в данном случае сформировалась традиционная многослойная окисленная приповерхностная область: верхний оксидный слой HfO_2-SiO_2 , а ниже – пористый слой, обедненный карбидом кремния и переходящий в неокисленный объем керамики.

Исследования реакции ультравысокотемпературных керамических материалов на аэродинамический нагрев высокоскоростными потоками частично диссоциированного азота распространены более широко [54, 56, 57, 59] по сравнению с воздействием потоков CO_2 . В экспериментальных работах отмечалось довольно значимое окисление поверхности материала или за счет подмешивания кислорода в пламя факела горелки [56, 57], или, в гораздо меньшей степени, в результате поступления воздуха в барокамеру плазмотрона по завершении эксперимента [54, 59]. В последних случаях фиксацию температурного режима непосредственно в ходе воздействия N_2 -плазмы на керамические образцы можно считать более корректной и воспроизводящейся – наблюдается периодическое изменение температуры поверхности вокруг среднего значения, вероятно, связанное с поверхностными изменениями. Ранее нами с помощью высокочастотного плазмотрона было изучено поведение в сверхзвуковом потоке азота керамики $ZrB_2-HfB_2-SiC-C$ (углеродные нанотрубки) с использованием звукового сопла 50 мм, температура на поверхности которой установилась при значениях $\sim 1500-1580^\circ C$ (тепловой поток составлял ~ 206 Вт/см²), которая, тем не менее, приводит к формированию карбонитрида циркония-гафния. На поверхности же материалов HfB_2-SiC и $HfB_2-SiC-C$ (графен, 2 об. %) при близких условиях (тепловые потоки находились в интервале 244–290 Вт/см²) устанавливалась температура $\sim 2000^\circ C$. С научной точки зрения актуальным является исследование термохимического воздействия сверхзвукового потока частично диссоциированного азота на перспективный керамический материал HfB_2-30 об. % SiC , содержащий 2 об. % графена, в режиме ступенчатого повышения мощности анодного питания плазмотрона и, соответственно, величины теплового потока в условиях минимизации содержания кислорода в составе газовой атмосферы.

Целью настоящей работы является изучение теплового поведения и поверхностной коррозии ультравысокотемпературного керамического материала $\text{HfB}_2\text{-SiC}$, модифицированного 2 об. % восстановленного оксида графена, под воздействием сверхзвукового потока частично диссоциированного азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ос. ч., ЭКОС-1), бакелитовый лак ЛБС-1 (карболит), муравьиную кислоту CH_2O_2 (> 99%, Спектр-Хим), диборид гафния (>98%, размер частиц ~2–3 мкм, размер агрегатов ~20–60 мкм, Тугоплавкие материалы), оксид графена (размер пластинок ≤ 3 мкм, АккоЛаб).

Методика получения УНТС на основе $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ 30 об. % SiC , модифицированных 2 об. % восстановленного оксида графена, подробно описана в предыдущих статьях [42, 43, 45, 54, 55]. Композиционный порошок $\text{HfB}_2\text{-SiO}_2\text{-C}$, полученный золь-гель методом в результате гидролиза тетраэтоксисилана в растворе фенолформальдегидной смолы (бакелитовый лак ЛБС-1) в присутствии диспергированных порошков HfB_2 и оксида графена и последующей карбонизации в условиях динамического вакуума при температуре 400°C, применяли для реакционного горячего прессования керамического материала. Для этого использовали пресс горячего прессования Thermal Technology Inc. (модель HP20-3560-20), нагрев до температуры 1800°C осуществляли со скоростью 10 град/мин, время выдержки составляло 15 мин, одноосное давление – 30 МПа [60, 61].

Исследование поведения образца ультравысокотемпературной керамики под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного азота выполняли на 100-киловаттном высокочастотном индукционном плазматроне ВГУ-4 [62]. Для этого применяли звуковое сопло с диаметром выходного сечения 30 мм, расстояние от сопла до образца составляло 30 мм, расход газа – 2.4 г/с, давление в камере – $(8.8 \pm 0.2) \times 10^2$ Па. Образец представлял собой цилиндр диаметром 15 мм и толщиной ~3.8 мм, после установки в водоохлаждаемую модель его вводили в высокоэнтальпийную струю азота при мощности анодного питания плазматрона (N) 30 кВт, которая далее ступенчато увеличивалась до 65 кВт с шагом 5 кВт. Время выдержки на каждой ступени ($N = 30\text{--}60$ кВт) составляло 2 мин, по достижении $N = 65$ кВт образец выдерживали

до завершения эксперимента, суммарное время воздействия составляло 18 мин (1080 с). Эксперимент проводили в геометрии, описанной в работе [55]. С целью улучшения фиксации уплотнителя (бумага на основе волокнистого SiC в виде тонких полос) их помещали в каркас из медной фольги.

Тепловые потоки к холодной медной поверхности (q_{Cu}) определяли с помощью цилиндрического проточного стационарного калориметра [63], установленного в центре лобовой части цилиндрической модели диаметром 30 мм с плоским носком. Диаметр медной тепловоспринимающей поверхности калориметра составлял 13.8 мм.

Измерение усредненной температуры поверхности нагретого образца (преимущественно центральной части диаметром ~5 мм) выполняли с применением инфракрасного пирометра Mikron M770S в режиме пирометра спектрального отношения (температурный интервал 1000–3000°C). Выявление особенностей распределения температур по поверхности образца проводили с использованием термовизора Тандем VS-415U: запись термоизображений проводили при установленном значении спектрального коэффициента излучения ϵ_λ на длине волны 0.9 мкм, равном 1. Далее в ходе анализа данных термовизора значения температур поверхности корректировали на реальные значения ϵ_λ .

Рентгенограммы поверхности образца записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Отдельные участки поверхности при съемке экранировали алюминиевой фольгой. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на Раман-спектрометре SOL Instruments Confotec NR500 (объектив 100×0.95 , лазер 532 нм, решетка 600). Мощность на образце составляла 20 мВт, время накопления сигнала – 100 с.

Исследование особенностей микроструктуры поверхности образца осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss) с ускоряющим напряжением 1 и 20 кВ с использованием детекторов SE2, ESB и In-Lens. Элементный состав микрообластей определяли

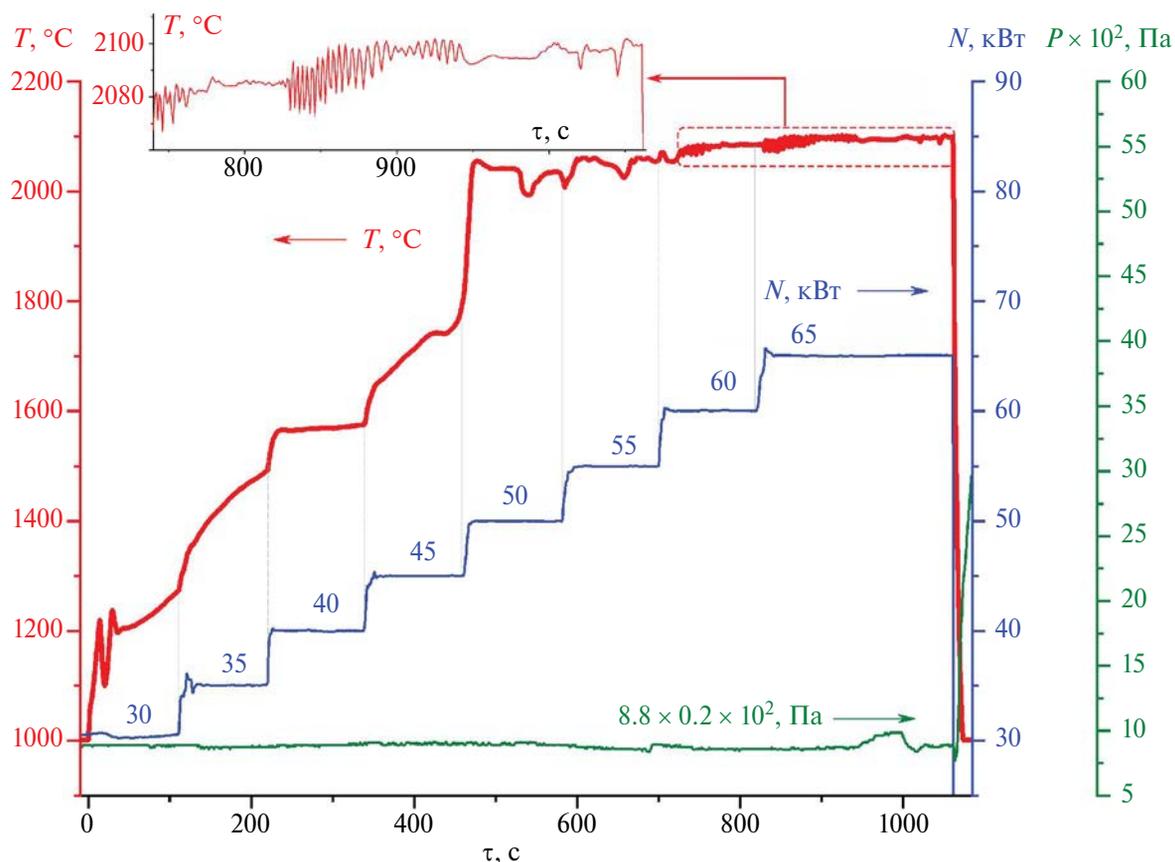


Рис. 1. Изменение усредненной температуры поверхности керамики (T , $^{\circ}\text{C}$) в зависимости от времени и параметров струи азотной плазмы – мощности анодного питания (N , кВт) и давления в барокамере плазмотрона (P , Па).

с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments.

Анализ термического поведения полученного на поверхности образца черного налета в интервале температур 20–600 $^{\circ}\text{C}$ в токе воздуха (скорость 250 мл/мин) выполняли с использованием совмещенного ТГА/ДСК/ДТА-анализатора SDT Q-600 в алюминиевых тиглях; скорость нагрева составляла 5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие N_2 -плазмы с образцом ультравысокотемпературной керамики $\text{HfB}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графен})}$

Образец керамического материала HfB_2 –30 об. % SiC, допированный 2 об. % восстановленного оксида графена, закрепляли в водоохлаждаемой модели и вводили в сверхзвуковой поток диссоциированного азота при мощности анодного питания плазмотрона 30 кВт (что соответствует тепловому потоку к холодной высокотемпературной медной

поверхности 256 Вт/см 2) с последующим увеличением N с шагом 5 кВт каждые 2 мин. По достижении на 12-ой минуте воздействия мощности 65 кВт проводили выдержку при установившихся условиях до завершения 18-й минуты. Кривая изменения усредненной температуры поверхности материала (рис. 1), полученная по данным ИК-пирометра, показала, что в ходе запланированного увеличения мощности анодного питания плазмотрона рост температуры поверхности образца находится не в полном соответствии со ступенчатым ужесточением режима. Вероятно, это связано со сложными поверхностными процессами, протекающими при взаимодействии диборида гафния и карбида кремния (составляющих образец) с атомарным и молекулярным азотом. Так, на первой ступени при $N = 30$ кВт наблюдается резкий перепад температуры во времени, который является артефактом и вызван финальным наведением аппаратуры (ИК-пирометра), т.е. корректным можно считать небольшой заброс температуры (до 1220 $^{\circ}\text{C}$) с последующей тенденцией к ее непрерывному росту

с 1210 до 1260°C (скорость нагрева ~40 град/мин). Переход ко второй ступени с $N = 35$ кВт вызвал ускорение роста температуры с ~1350 до 1490°C (скорость ~70 град/мин). Однако еще большее повышение мощности до 40 кВт вызвало стабилизацию температуры в пределах 1560–1575°C, т.е. скорость роста средней температуры поверхности составила всего ~8 град/мин. Тем не менее на следующей ступени ($N = 45$ кВт, $q_{Cu} = 391$ Вт/см²) вновь происходит существенный рост температуры с 1660 до 1745°C. При этом на последних ~15–20 с по тенденции изменения температуры можно сделать вывод о том, что начинается так называемый “скачок температуры” до ~2040–2050°C, который завершается уже при $N = 50$ Вт/см² ($q_{Cu} = 432$ Вт см⁻²). Дальнейшие перепады температур на уровне 1990–2080°C никак не коррелируют с выполняемым увеличением мощности анодного питания плазмотрона 50 → 55 → 60 кВт. На последних ступенях нагрева при 60 и 65 кВт в течение 5–6 мин наблюдается стабилизация температуры 2095–2100°C с осцилляциями в интервале ~5°–15°, которые, вероятно, связаны с протекающими на поверхности химическими и физическими процессами. Данные по средним температурам поверхности, зафиксированные в различные моменты воздействия, сведены в табл. 1.

Таблица 1. Изменение средней температуры поверхности образца (HfV₂–30 об. % SiC)–2 об. % C_(графен) в окрестности критической точки (ИК-пирометр спектрального отношения) в зависимости от времени воздействия и параметров процесса: мощности анодного питания (N) и давления в камере плазмотрона (P), а также соответствующие значения теплового потока к холодной высокотемпературной поверхности медного калориметра (q_{Cu}), $P = (8.8 \pm 0.2)10^2$ Па

τ , мин	N , кВт	q_{Cu} , Вт см ⁻²	T , °C
0 → 2	30	256	1220 → 1210 → 1260
2 → 4	35	303	1350 → 1460
4 → 6	40	346	1560 → 1575
6 → 7.45	45	391	1660 → 1745
7.45 → 8	45	391	1745 → 1820
8 → 10	50	432	1820 → 2055 → 1990 → 2030
10 → 12	55	473	2030 → 2070 → 2025 → 2060
12 → 14	60	511	2070 → 2085 → 2090
14 → 18	65	545	2090 → 2100 → 2095 → 2100

Анализ регистрируемых непосредственно в ходе нагрева термоизображений поверхности (рис. 2) показал, что после ввода в струю азотной плазмы распределение температуры на поверхности образца является достаточно равномерным, в конкретный момент времени (67 с воздействия) перепад температур составлял от 1170 до 1215°C. Уже на следующих ступенях увеличения мощности можно отметить некоторое повышение температуры на краю образца на 70–95°C для $N = 35–45$ кВт соответственно, которое исчезает после “скачка температур” и может быть вызвано, вероятно, краевыми эффектами. Следует отметить, что по мере возрастания мощности наблюдается все больший перепад между температурами центральной части и периферии образца, который несколько выравнивается после эффекта резкого роста температуры до 2000–2100°C. На финальных минутах воздействия (при $N = 55–65$ кВт) на кривых изменения температуры по диаметру образца (рис. 2) можно выделить центральную область (диаметром 8–9 мм) с незначительно повышенной температурой. Кроме того, анимация термоизображений, полученных в ходе воздействия, позволяет зафиксировать некоторое волнообразное изменение, своеобразную пульсацию температуры, которая может быть вызвана циклической химической модификацией поверхности и абляцией образовавшегося продукта высокоскоростным газовым потоком.

Оценка изменения спектрального коэффициента излучения (ϵ_λ на длине волны 0.9 мкм) показала, что при переходе мощности анодного питания плазмотрона с 45 к 50 кВт наблюдается его существенное увеличение от значений 0.45–0.55 до 0.85–0.93.

После завершения нагрева образец выдерживали в токе азота до его охлаждения до температуры <900–1000°C с целью минимизации процесса его постокисления.

Суммарная потеря массы образца составила 0.6%, соответственно скорость уноса составила 1.7×10^{-3} г см⁻² мин⁻¹.

*Изучение поверхности образца
HfV₂–SiC–C_(графен) после воздействия на него
сверхзвукового потока диссоциированного азота*

После завершения эксперимента установлено, что внешний вид лицевой поверхности образца существенно изменился (рис. 3). Как видно, можно выделить две области, различающиеся по цвету и текстуре: центральная область более светло-серая, частично заполненная фрактальными серыми частицами, в то время как периферийные участки

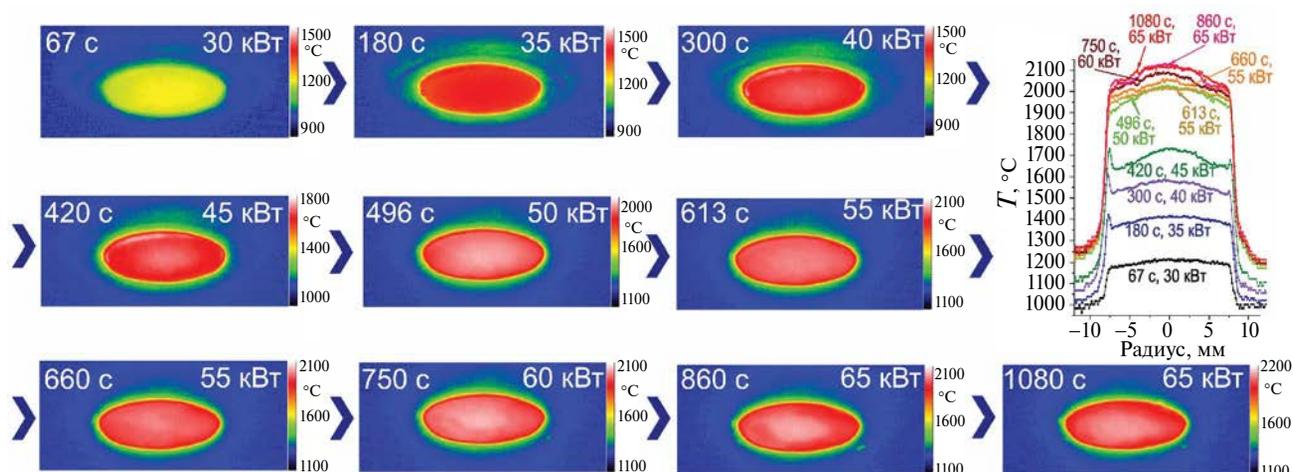


Рис. 2. Распределение температур (°C) на поверхности керамического образца в конкретные моменты испытания, а также кривые распределения температур по радиусу образца.

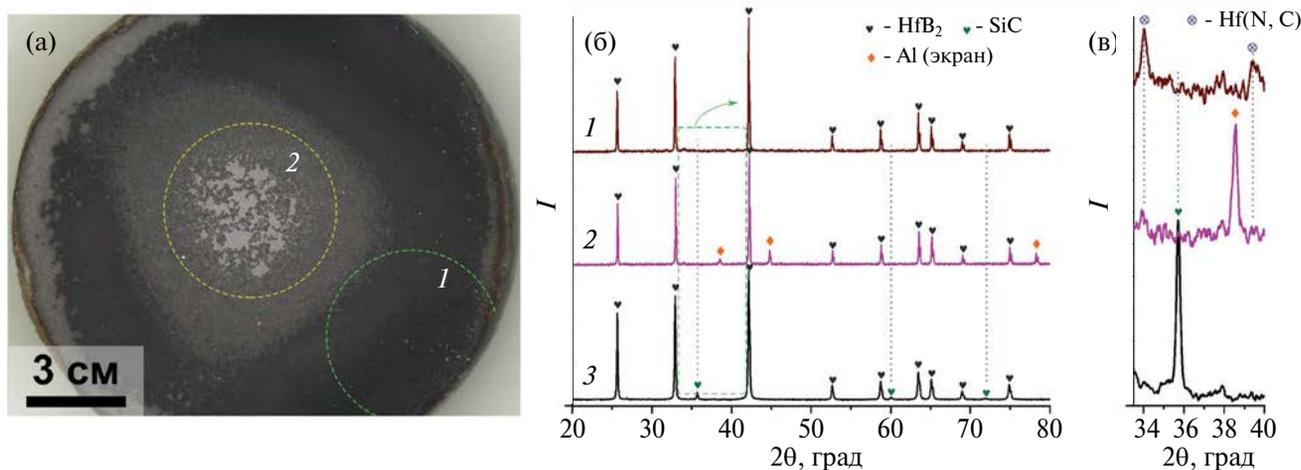


Рис. 3. Внешний вид лицевой поверхности образца $\text{HfB}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графен})}$ после воздействия сверхзвукового потока диссоциированного азота (а) и рентгенограммы (б) отмеченных участков (1) и (2), а также исходной керамики (3); участок рентгенограммы в интервале $2\theta = 34^\circ\text{--}40^\circ$ (в).

являются гораздо более черными, покрытыми кажушимся более толстым слоем рыхлого налета.

Обзорные рентгенограммы при $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$ и представленный укрупненно более узкий участок в интервале $2\theta = 34^\circ\text{--}40^\circ$ показаны на рис. 3б, 3в соответственно. Выявлено, что основной фазой на лицевой поверхности образца является гексагональный HfB_2 [64], который присутствовал и в исходном материале, однако после воздействия не удалось зафиксировать на поверхности наличие кубического карбида кремния [65] ни в центре, ни на краю образца. Исчезновение основных рефлексов фазы SiC сопровождалось появлением также малоинтенсивных рефлексов, вероятно,

соответствующих образовавшейся новой фазе карбонитрида гафния Hf(N, C) . При этом расчет параметра решетки методом Ритвельда показал, что состав фазы Hf(N, C) существенно ближе к HfN [66] по сравнению с Hf_2CN [67] и HfC [67].

На рис. 4 представлены Раман-спектры исходного образца и его трансформировавшейся под воздействием N_2 -плазмы поверхности в центральной области и на периферии. В спектре для исходного материала $\text{HfB}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графен})}$ присутствуют две интенсивные моды ω_{SiC1} и ω_{SiC2} при 794 и 964 см^{-1} (ТО и LO), относящиеся к фазе карбида кремния (вероятнее всего, политип 3С) [68, 69], а уширенные моды средней интенсивности ω_{D}

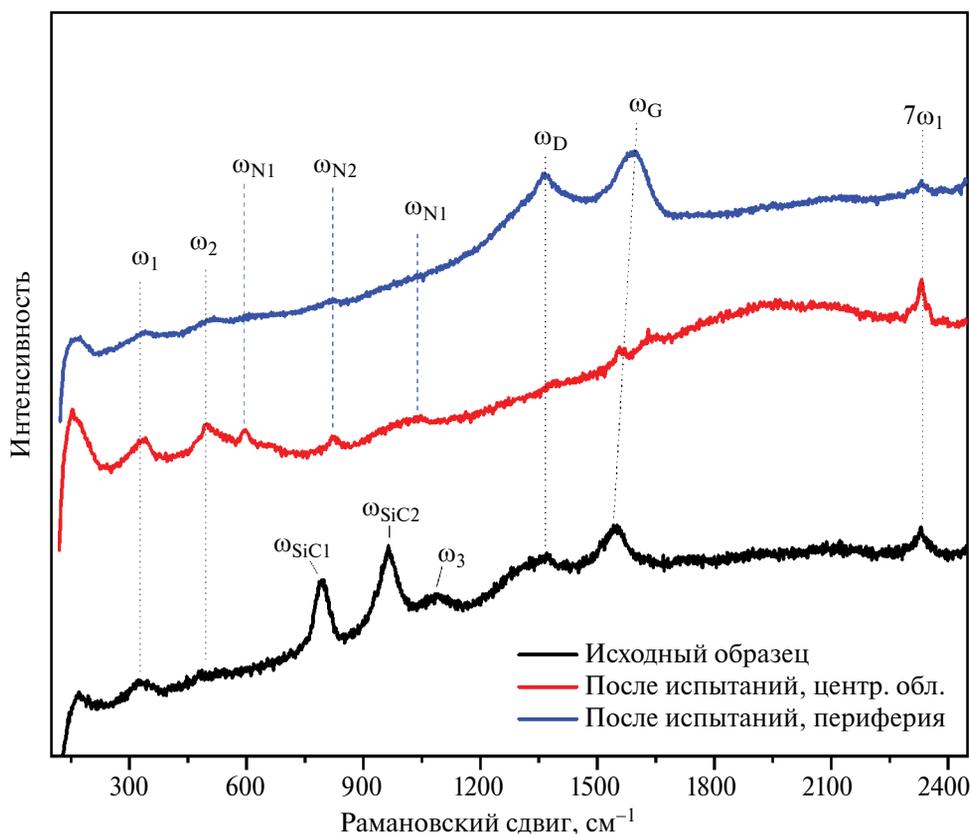


Рис. 4. Раман-спектры исходного образца $\text{HfB}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графен})}$ (черный) и его поверхности после испытаний: в центральной области (красный) и на периферии (синий).

и ω_G с максимумами при ~ 1370 и 1547 см^{-1} , которые хорошо соотносятся с характерными полосами различных форм углерода, в данном случае можно отнести к присутствующему в составе материалов восстановленному оксиду графена. Кроме того, можно выделить и существующие четыре малоинтенсивные полосы ω_1 , ω_2 , ω_3 и $7\omega_1$ при 332 , 487 , 1083 и 2332 см^{-1} , которые хорошо согласуются с данными для карбида бора [70], который может присутствовать в составе керамики в качестве примесной фазы на границе между зёрнами $\text{HfB}_2\text{-C}$ и $\text{HfB}_2\text{-SiC}$. По имеющимся литературным данным [71, 72], HfB_2 не проявляет характерных интенсивных мод на Раман-спектрах. Однако запись КР-спектра исходного порошка HfB_2 (примесь в котором V_4C маловероятна) показала, что наблюдаемые полосы ω_1 , ω_2 , ω_3 и $7\omega_1$ могут быть отнесены и к этой фазе. Для достижения полной ясности в данном вопросе необходимо выполнить дополнительные спектральные исследования особо чистой фазы HfB_2 .

КР-спектры поверхности образца после воздействия на него сверхзвукового потока диссоциированного азота значительно отличаются

от исходного прежде всего тем, что на них исчезают моды ω_{SiC1} и ω_{SiC2} , соответствующие фазе карбида кремния. При сохранении мод ω_1 , ω_2 , ω_3 и $7\omega_1$ можно констатировать появление дополнительных полос при 597 и 820 см^{-1} . Для центральной области образца характерно отсутствие полос ω_D и ω_G , свойственных для углерода, в то время как на периферии эти полосы являются преобладающими по интенсивности, а положение G-полосы смещается по сравнению с исходным материалом $\text{HfB}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графен})}$ с 1547 до 1590 см^{-1} . Это может свидетельствовать о том, что на периферии образца появляется элементарный углерод, образовавшийся в результате взаимодействия SiC и атомарного азота, которое привело к деструкции карбида кремния и удалению кремнийсодержащих фаз. Однозначное же отнесение дополнительно появившихся после воздействия азотной плазмы на поверхность керамики мод низкой интенсивности, обозначенных ω_{N1} и ω_{N2} , является затруднительным в силу их низкой интенсивности и уширенности. Так, их можно отнести к карбонитриду гафния, поскольку наблюдаемые моды несколько

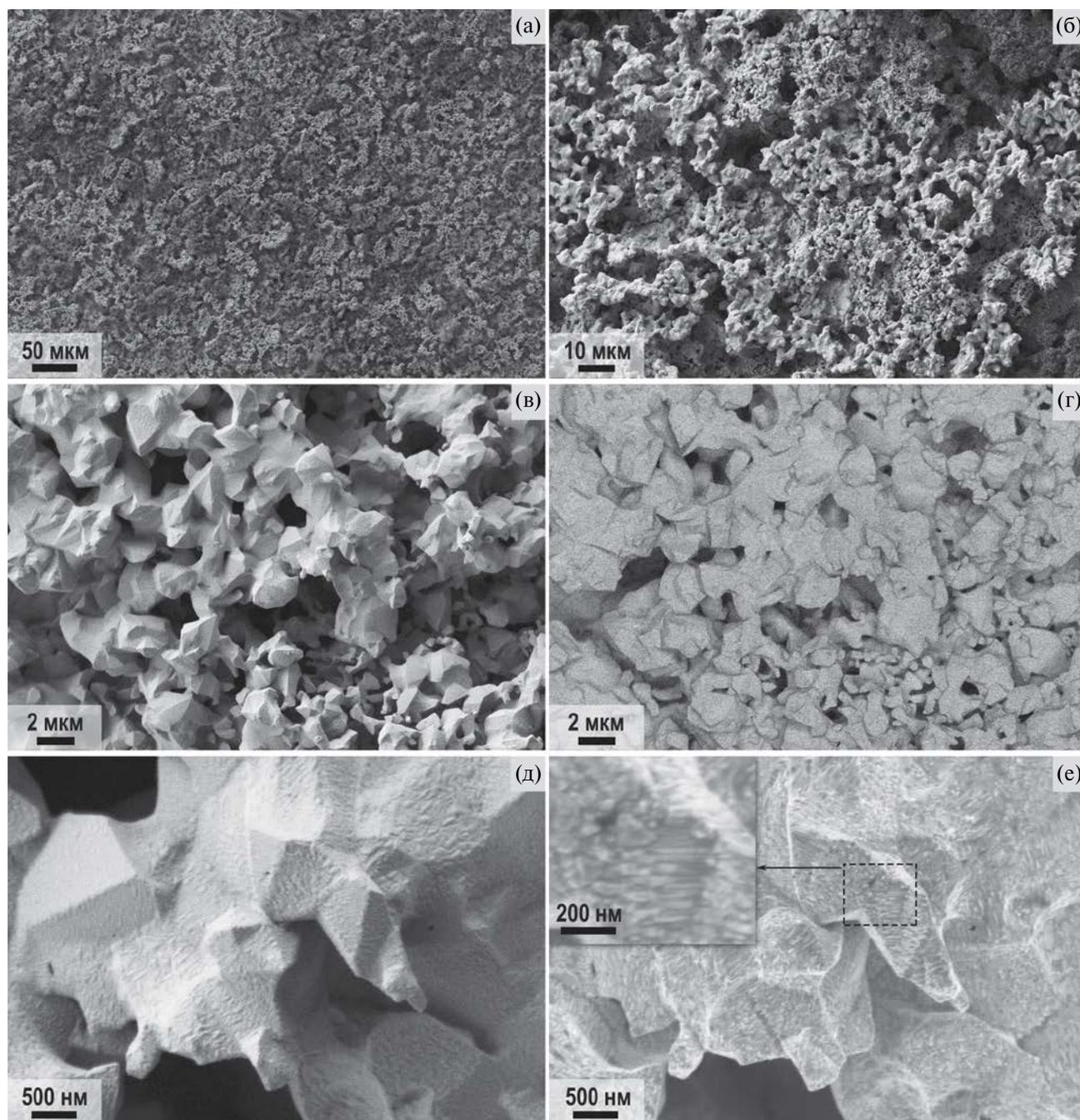


Рис. 5. Микроструктура поверхности образца $\text{HfB}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графен})}$ после воздействия сверхзвукового потока диссоциированного азота в центральной области (по данным РЭМ): детекторы SE2 (а–в, д), ESB (г) и In-Lens (е).

смещены относительно литературных данных для HfN [73, 74] и HfC [75], а также к фазе кубического HfO_2 [76] или нитрида кремния [77].

Растровая электронная микроскопия с EDX-анализом также подтверждает значительные различия как в микроструктуре, так и в элементном составе (рис. 5, 6) на разных участках поверхности образца. Так, в центральной

области на поверхности дендритоподобные плотные и ограниченные частицы сформировали достаточно пористый и несплошный слой (рис. 5). В то же время плотность и заполненность самого внешнего слоя на периферии образца были существенно выше, но сами глобулярные частицы продукта взаимодействия материала керамики и азота, имеющие размер $\sim 30\text{--}60$ нм, сформировали ажурные

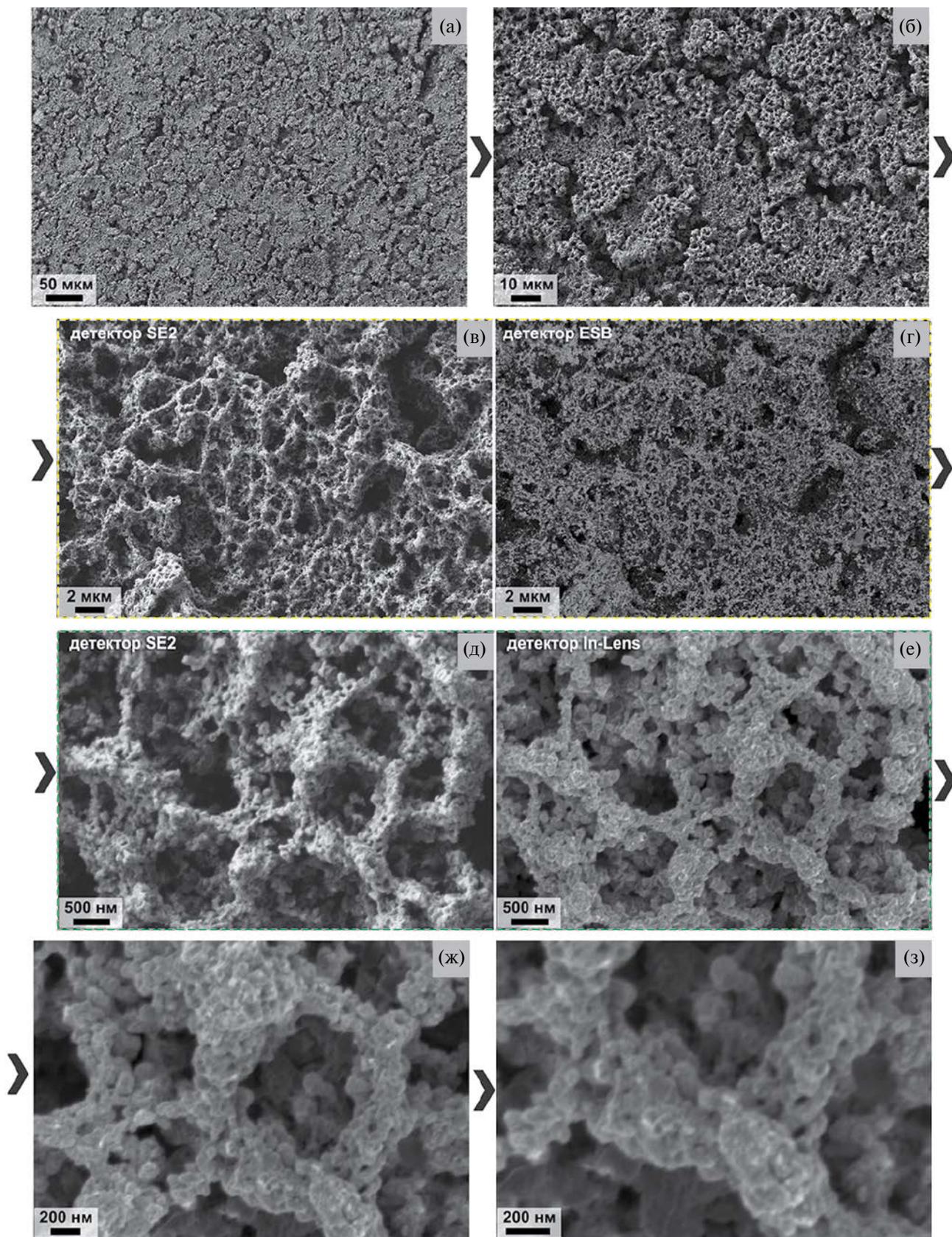


Рис. 6. Микроструктура поверхности образца $\text{HfB}_2\text{-SiC-C}_{(\text{графит})}$ после воздействия сверхзвукового потока диссоциированного азота на периферии (по данным РЭМ): детекторы SE2 (а–в, д), ESB (г) и In-Lens (е–з).

сети с размером ячейки 0.5–2 мкм (рис. 6). Столь различная морфология позволяет предположить и различие в химическом составе материалов. Элементный EDX-анализ не зафиксировал на поверхности кремния. При этом, несмотря на невысокую надежность определения легких элементов (В, N, С, О), можно сделать осторожный вывод о том, что содержание азота на поверхности материала после воздействия значительно выше в центре по сравнению с периферийными регионами.

Для дополнительного подтверждения присутствия образовавшегося углерода в продуктах взаимодействия керамики и потока диссоциированного азота изучено термическое поведение отбранного с поверхности с периферийной области образцов черного порошка в токе воздуха в интервале 20–600°C. Несмотря на низкую точность эксперимента из-за использованной навески 0.17 мг, установлено, что даже при низких температурах (<200°C) наблюдается прирост массы, который может быть отнесен к окислению нанодисперсного Hf(N, С). При температуре ~220°C наблюдается потеря массы ~0.6–0.7%, которая, вероятно, связана с десорбцией воды и других газов. В интервале же температур 280–470°C на фоне общей тенденции к росту массы за счет продолжающегося окисления карбонитрида или примеси диборида гафния происходит также ступенчатая потеря массы, которая может быть обусловлена окислением присутствующего углерода.

Суммирование имеющихся экспериментальных данных (как сведений об изменении температуры поверхности, так и результатов физико-химических обследований поверхности) позволяет предположить, что в результате взаимодействия компонентов ультравысокотемпературной керамики (HfB₂ и SiC) с высокоскоростным потоком диссоциированного азота уже при температуре ~1400–1700°C начинают образовываться как летучие продукты реакций (что приводит, например, к удалению кремния), так и твердофазные, в частности, нитрид гафния с примесью углерода в кристаллической решетке Hf(N, С) и свободный углерод. Образование в ходе реакций с участием газовой фазы наноструктурированных частиц в виде дендритов приводит к их частичной абляции под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного азота, проявляющейся в пульсации температуры поверхности. Особенно это проявляется в центральной области, в которой присутствуют лишь плотные ограниченные частицы, а мелкие наночастицы, образующие сетчатые структуры

на периферии образца, не наблюдаются. Кроме того, на рентгенограмме центрального участка явно заметно снижение интенсивности и без того малоинтенсивных рефлексов фазы Hf(N, С), что может подтверждать несплошность поверхностного слоя продуктов азотирования. По всей видимости, легкие дендритоподобные наночастицы черного цвета, имеющие плохую адгезию к поверхности керамического материала HfB₂–SiC–C_(графен), в первую очередь уносятся газовым потоком в центре образца, но остаются на периферийных участках. Вероятно, неоднородность напора струи диссоциированного азота вызывает и неоднородность распределения продуктов реакций по поверхности образца как по химическому составу, так и по микроструктуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследований изучено взаимодействие ультравысокотемпературной композиционной керамики (HfB₂–30 об. % SiC)–2 об. % C_(графен) со сверхзвуковым потоком диссоциированного азота, вызывающего деструкцию поверхностных слоев материала.

Установлено, что по мере ступенчатого повышения мощности анодного питания плазмотрона при переходе от 45 к 50 кВт и, соответственно, теплового потока по отношению к высококаталитической холодной медной стенке от 391 до 432 Вт см⁻², происходит резкий рост температуры поверхности с ~1750 до 2000–2100°C. Одновременно с этим фиксируется повышение спектрального коэффициента излучения ϵ_λ (при $\lambda = 0.9$ мкм) с ~0.5 до ~0.9. Такое существенное увеличение температуры поверхности образца может быть вызвано, вероятно, значительными изменениями в химическом составе и микроструктуре, которые приводят к повышению каталитичности по отношению к поверхностным реакциям рекомбинации атомарного азота и изменению оптических свойств. Кроме того, формирование пористого ажурного покрытия на основе продуктов реакции атомарного азота с HfB₂–SiC может препятствовать переносу поступающего с газовым потоком к лицевой поверхности образца тепла в его объем.

Совокупные данные РФА, Раман-спектроскопии, РЭМ и ДТС/ТГА свидетельствуют о том, что под воздействием высокоэнтальпийного потока диссоциированного азота на поверхности происходит химическое взаимодействие между HfB₂, SiC и атомарным азотом, которое приводит к удалению кремнийсодержащих продуктов

и формированию наноструктурированного композита, содержащего Hf(N, C) и углерод. При этом в центральной области присутствуют более крупные ограненные частицы, а на периферии на поверхности сконцентрированы агломераты частиц размером 30–60 нм, объединенные в сетевидные образования, вероятно, содержащие также и аморфный углерод. Отсутствие таких иерархически организованных рыхлых структур на поверхности в центре образца может быть связано с их преимущественной абляцией высокоскоростным газовым потоком из-за их низкой прочности и плохой адгезии к поверхности материала.

Резюмируя, следует отметить необходимость систематических исследований поведения материалов на основе ZrB_2/HfB_2-SiC под воздействием высокоскоростных газовых потоков – азота и диоксида углерода, включая смесевые составы, которые могут быть чрезвычайно полезны для изучения возможности применения данной керамики для освоения космического пространства, планет, атмосфера которых значительно отличается от Земной.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-79-10083, <https://rscf.ru/project/22-79-10083/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 14. P. 1669. <https://doi.org/10.1134/S0036023613140039>
2. *Zhao K., Ye F., Cheng L. et al. // J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. № 16. P. 7241. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.07.046>
3. *Thimmappa S.K., Golla B.R., VV B.P. // Silicon.* 2022. V. 14. № 18. P. 12049. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01945-8>
4. *Nisar A., Hassan R., Agarwal A. et al. // Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 7. P. 8852. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.199>
5. *Aguirre T.G., Lamm B.W., Cramer C.L. et al. // Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 6. P. 7344. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.314>
6. *Sonber J.K., Murthy T.S.R.C., Majumdar S. et al. // Mater. Perform. Charact.* 2021. V. 10. № 2. P. 20200133. <https://doi.org/10.1520/MPC20200133>
7. *Golla B.R., Mukhopadhyay A., Basu B. et al. // Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 111. P. 100651. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100651>
8. *Verma V., Cheverikin V., Cãmara Cozza R. // Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2020. V. 17. № 6. P. 2509. <https://doi.org/10.1111/ijac.13567>
9. *Ni D., Cheng Y., Zhang J. et al. // J. Adv. Ceram.* 2022. V. 11. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0550-6>
10. *Voroitilo S., Potanin A.Y., Iatsyuk I. V. et al. // Adv. Eng. Mater.* 2018. V. 20. № 8. <https://doi.org/10.1002/adem.201800200>
11. *Savino R., Criscuolo L., Di Martino G.D. et al. // J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. № 8. P. 2937. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.043>
12. *Jin X., Fan X., Lu C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.013>
13. *Astapov A.N., Zhestkov B.E., Senyuev I.V. et al. // Methodology of studying high-velocity plasma flow impact on high-temperature materials, in: 2023: p. 210009.* <https://doi.org/10.1063/5.0109458>
14. *Tang S., Hu C. // J. Mater. Sci. Technol.* 2017. V. 33. № 2. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.08.004>
15. *Ye Z., Zeng Y., Xiong X. et al. // J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. № 15. P. 6718. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.07.043>
16. *Bianco G., Nisar A., Zhang C. et al. // J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. № 3. P. 1939. <https://doi.org/10.1111/jace.18218>
17. *Han T., Huang J., Sant G. et al. // J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. № 11. P. 6851. <https://doi.org/10.1111/jace.18636>
18. *Jin X., He R., Zhang X. et al. // J. Alloys Compd.* 2013. V. 566. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.067>
19. *Jin H., Zhang S., Hao Y. et al. // Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 17. P. 28532. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.062>
20. *Kováčová Z., Orovčík L., Sedláček J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 12. P. 3829. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.060>
21. *Mungiguerra S., Cecere A., Savino R. et al. // Corros. Sci.* 2021. V. 178. P. 109067. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109067>
22. *Squire T.H., Marschall J. // J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. V. 30. № 11. P. 2239. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.026>
23. *Monteverde F., Savino R. // J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. № 7. P. 2282. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05226.x>
24. *Zhao L., Hou C., Jin X. et al. // Adv. Eng. Mater.* 2023. V. 25. № 8. P. 2201313. <https://doi.org/10.1002/adem.202201313>

25. *Chen H., Xiang H., Dai F.-Z. et al.* // *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 35. № 10. P. 2404.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.059>
26. *Wang S., Chen H., Li Y. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. № 9. P. 3905.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.070>
27. *Povolny S.J., Seidel G.D., Tallon C.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 8. P. 11502.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.006>
28. *Nisar A., Zhang C., Boesl B. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 16. P. 25845.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.066>
29. *Hoque M.S. Bin, Milich M., Akhanda M.S. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. № 11. P. 4581.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.065>
30. *Popov O., Vishnyakov V.* // *Materialia.* 2023. V. 32. P. 101890.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101890>
31. *Meng J., Fang H., Wang H. et al.* // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2023. V. 20. № 3. P. 1350.
<https://doi.org/10.1111/ijac.14336>
32. *Bai Y., Wang P., Zhang B. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. V. 42. № 7. P. 3107.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.030>
33. *Bannykh D., Utkin A., Baklanova N.* // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. V. 84. P. 105023.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105023>
34. *Bannykh D., Utkin A., Baklanova N.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 11. P. 12451.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.035>
35. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1697.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140079>
36. *Venkatesh V.S.S., Prasad K., Patnaik L.* // *Silicon.* 2023. V. 15. № 7. P. 3339.
<https://doi.org/10.1007/s12633-022-02263-9>
37. *Wei Y., Ye F., Cheng L.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. № 12. P. 5183.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.04.046>
38. *Jyoti, Tiwari M., Singh A. et al.* // *Vacuum.* 2023. V. 214. P. 112199.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112199>
39. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 14. P. 1772.
<https://doi.org/10.1134/S003602361814005X>
40. *Binner J., Porter M., Baker B. et al.* // *Int. Mater. Rev.* 2019. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1652006>
41. *Chen Y.* // *Ceram. – Silikaty.* 2023. V. 67. № 3. P. 260.
<https://doi.org/10.13168/cs.2023.0026>
42. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. V. 42. № 1. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.020>
43. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 9. P. 1405.
<https://doi.org/10.1134/S003602362109014X>
44. *Marschall J., Pejakovic D., Fahrenholtz W.G. et al.* // *J. Thermophys. Heat Transf.* 2012. V. 26. № 4. P. 559.
<https://doi.org/10.2514/1.T3798>
45. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 2050.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601866>
46. *Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 11. P. 1269.
<https://doi.org/10.1134/S003602361311017X>
47. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 4. P. 421.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618040186>
48. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 4. P. 1093.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.023>
49. *Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 11. P. 1298.
<https://doi.org/10.1134/S0036023614110217>
50. *Monteverde F., Savino R., De Stefano Fumo M.* // *Corros. Sci.* 2011. V. 53. № 3. P. 922.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.018>
51. *Justin J.-F., Julian-Jankowiak A., Guérineau V. et al.* // *CEAS Aeronaut. J.* 2020. V. 11. № 3. P. 651.
<https://doi.org/10.1007/s13272-020-00445-y>
52. *Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. № 1. P. 338.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04927.x>
53. *Cecere A., Savino R., Allouis C. et al.* // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2015. V. 91. P. 747.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.08.029>
54. *Kolesnikov A.F., Kuznetsov N.T., Murav'eva T.I. et al.* // *Fluid Dyn.* 2022. V. 57. № 4. P. 513.
<https://doi.org/10.1134/S0015462822040061>
55. *Simonenko E.P., Kolesnikov A.F., Chaplygin A.V. et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. № 17. P. 13634.
<https://doi.org/10.3390/ijms241713634>
56. *Monteverde F., Savino R.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. № 16. P. 4797.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.201>
57. *Savino R., De Stefano Fumo M., Silvestroni L. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. № 9. P. 1899.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.021>
58. *Alosime E.M., Alsuhybani M.S., Almeataq M.S.* // *Materials (Basel).* 2021. V. 14. № 2. P. 392.
<https://doi.org/10.3390/ma14020392>
59. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // *Materials (Basel).* 2022. V. 15. № 23. P. 8507.
<https://doi.org/10.3390/ma15238507>
60. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618010187>

61. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. № 2. P. 386.
<https://doi.org/10.1007/s10971-019-05029-9>
62. *Gordeev A.* // VKI, RTO AVT/VKI Spec. Course Meas. Tech. High Enthalpy Plasma Flows 1999.
<https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADP010736>
63. ASTM E422-05(2016). Standard Test Method for Measuring Heat Flux Using a Water-Cooled Calorimeter // ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
64. *Holleck H.* // J. Nucl. Mater. 1967. V. 21. № 1. P. 14.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(67\)90724-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(67)90724-6)
65. *Wyckoff R.W.G.* // Cryst. Struct. 1963. V. 1. P. 85.
66. *Aigner K., Lengauer W., Rafaja D. et al.* // J. Alloys Compd. 1994. V. 215. № 1–2. P. 121.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90828-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90828-1)
67. *Lengauer W., Binder S., Aigner K. et al.* // J. Alloys Compd. 1995. V. 217. № 1. P. 137.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01315-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01315-9)
68. *Nakashima S., Harima H.* // Phys. Status Solidi. 1997. V. 162. № 1. P. 39.
[https://doi.org/10.1002/1521-396X\(199707\)162:1<39::AID-PSSA39>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-396X(199707)162:1<39::AID-PSSA39>3.0.CO;2-L)
69. *Ghosh D., Subhash G., Orlovskaya N.* // Acta Mater. 2008. V. 56. № 18. P. 5345.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.07.031>
70. *Guo J., Zhang L., Fujita T. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 6. P. 060102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.060102>
71. *Shapkin N.P., Papynov E.K., Shichalin O.O. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 629.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050168>
72. *Lin J., Jin H., Ge X. et al.* // Mater. Today Commun. 2021. V. 28. P. 102540.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102540>
73. *Zhan-Hui D., Li-Xia Q., Bin Y. et al.* // Chinese Phys. Lett. 2010. V. 27. № 8. P. 086106.
<https://doi.org/10.1088/0256-307X/27/8/086106>
74. *Gu Z., Hu C., Fan X. et al.* // Acta Mater. 2014. V. 81. P. 315.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.040>
75. *Wipf H., Klein M.V., Williams W.S.* // Phys. Status Solidi. 1981. V. 108. № 2. P. 489.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221080225>
76. *Fan S., Singh S., Xu X. et al.* // npj Quantum Mater. 2022. V. 7. № 1. P. 32.
<https://doi.org/10.1038/s41535-022-00436-8>
77. *Soignard E., McMillan P.F.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 18. P. 3533.
<https://doi.org/10.1021/cm049797+>

**SURFACE TRANSFORMATION
 OF ULTRAHIGH-TEMPERATURE CERAMICS HfB₂-SiC-C_(graphene)
 UNDER THE INFLUENCE
 OF HIGH-SPEED DISSOCIATED NITROGEN JETS**

**E. P. Simonenko^{a,*}, A. F. Kolesnikov^b, A. V. Chaplygin^b, A. S. Lysenkov^c,
 I. A. Nagornov^a, I. V. Lukomskii^b, S. S. Galkin^b, A. S. Mokrushin^a,
 N. P. Simonenko^a, N. T. Kuznetsov^a**

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^b*Ishlinskii Institute of Problems of Mechanics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119526 Russia*

^c*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia*

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

In order to study the promising potential of HfB₂-30 vol % SiC ultrahigh-temperature ceramic materials modified with low amounts of reduced graphene oxide for the creation of aerospace equipment intended for use in N₂-based atmospheres, the effect of high-speed dissociated nitrogen flow on it has been investigated. It has been established that under the chosen conditions of exposure during the stepwise increase of the anode power supply of plasma torch and, accordingly, the influencing heat flux, at certain parameters there is a sharp increase in the surface temperature from ~1750 to 2000–2100°C. At the same time, further increase of the heat flux has no obvious and proportional effect on the temperature of the sample surface, which may indicate its high catalyticity with respect to the reactions of surface recombination of atomic nitrogen. It is shown that the surface layers of the material undergo chemical transformation (removal of silicon-containing substances, formation of a new phase based on HfN), which is accompanied by a significant change in the microstructure (formation of dendrite-like structures), which affects the optical and catalytic characteristics of the surface.

Keywords: UHTC, graphene, HfB₂, SiC, high-enthalpy nitrogen jet, induction plasmatron

УДК 546.261:28+546.832:27

**ВЛИЯНИЕ НА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТОВ $Ti_3C_2T_x/TiO_x$
СОСТАВА ТРАВЯЩЕЙ СИСТЕМЫ MF–HCl (M = Li⁺, Na⁺, NH₄⁺)**

© 2024 г. Е. П. Симоненко^{a, b, *}, А. С. Мокрушин^a, И. А. Нагорнов^a,
В. М. Сапронова^{a, b}, Ю. М. Горбань^{a, b}, Ф. Ю. Горобцов^a, Т. Л. Симоненко^a,
Н. П. Симоненко^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

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

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 24.11.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 16.12.2023 г.

Изучено влияние природы травящих систем MF–HCl (M = Li⁺, Na⁺, NH₄⁺) на протекание процесса синтеза максенов $Ti_3C_2T_x$ на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , микроструктуру, фазовую чистоту, межслоевое состояние, состав функциональных поверхностных групп, термическое поведение и работу выхода получаемых продуктов. Изучены сенсорные свойства при комнатной температуре рецепторных слоев $Ti_3C_2T_x$, нанесенных методом микроплоттерной печати, по отношению к широкому кругу газообразных аналитов (H₂, CO, NH₃, NO₂, O₂, бензол, ацетон, метан и этанол). Выявлена повышенная чувствительность к аммиаку максенов, полученных в результате воздействия солянокислых растворов фторидов натрия и аммония, и к монооксиду углерода образца, синтезированного с помощью системы LiF–HCl. Отмечены высокие отклики (~20–30% на 100 ppm NO₂) для всех трех рецепторных материалов, однако процессы восстановления датчиков значительно затруднены. Для улучшения сенсорных характеристик чувствительные слои $Ti_3C_2T_x$ подвержены относительно низкотемпературной термической обработке в воздушной атмосфере для формирования наноконкомпозитов $Ti_3C_2T_x/TiO_x$. Выявлено, что для частично окисленных максенов наблюдается высокий селективный отклик на кислород при очень низких рабочих температурах (125–175°C), что особенно характерно для материала, изготовленного с применением системы HCl–NaF.

Ключевые слова: максен, хеморезистивный газовый сенсор, $Ti_3C_2T_x$, TiO_2

DOI: 10.31857/S0044457X24040164, EDN: ZXIYZG

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие промышленности и повсеместное распространение автомобилей с двигателями внутреннего сгорания приводят к значительному загрязнению окружающей среды, в том числе воздуха, что дополнительно обостряет проблему разработки недорогих и портативных химических газовых сенсоров [1–9]. Эволюция идеи мульти-сенсора (так называемого “электронного носа или обоняния”), представляющего собой массив одновременно работающих сенсорных элементов, открывает реальные перспективы их применения для неинвазивной диагностики социально значимых заболеваний [10–12] (например, рака легких, гепатита, цирроза печени, гастрита и др.) и непрерывного контроля состояния здоровья человека. Данная ситуация стимулирует переход к портативным миниатюрным устройствам, которые должны

потреблять минимальное количество энергии, что приводит к вопросу о необходимости существенного снижения температур детектирования по сравнению с традиционными датчиками на основе полупроводниковых оксидов металлов (MOS-сенсор).

Как известно, одним из преимуществ 2D-наноматериалов является возможность их использования в качестве рецепторных материалов хеморезистивных газовых сенсоров при пониженных (вплоть до комнатных) температурах [13, 14]. Максены являются достаточно новым классом соединений двумерных карбидов и нитридов металлов с общей формулой $M_{n+1}X_nT_x$, где M – переходный металл, X – углерод или азот, T – поверхностные функциональные группы, прежде всего –F, –Cl, –OH, n изменяется в интервале от 1 до 3. Благодаря высокой электропроводности, удельной площади поверхности и адсорбционной активности, максены предлагаются

в качестве перспективных рецепторных материалов химических газовых сенсоров [15–25], работоспособных при пониженных температурах, с получением высокого соотношения сигнал/шум.

Экспериментально установлено и подтверждено методом квантово-химического моделирования [26], что свойства максенов очень сильно зависят от микроструктуры и элементного состава, в том числе от состава функциональных поверхностных групп, и, следовательно, от условий их синтеза. Так, в исследовании [27] показано, что при использовании системы NaF–HCl для селективного вытравливания алюминия из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 с целью формирования максена $Ti_3C_2T_x$ отмечен больший отклик на аммиак, чем для $Ti_3C_2T_x$, полученного в случае применения более традиционной системы LiF–HCl [28]. В работе [29] выявлено, что специальное внедрение в межслоевое пространство катиона Na^+ в результате пропитки $Ti_3C_2T_x$ раствором гидроксида натрия также приводит к увеличению чувствительности рецепторного материала к аммиаку и влажности. Вероятно, интеркаляция катионов лития в ходе травления Ti_3AlC_2 системой LiF–HCl в значительной степени улучшает деляминацию аккордеоноподобных максенов, на этом эффекте основан метод MILD (Minimally Intensive Layer Delamination) [30–34], позволяющий для расслоения агрегатов, в которых слои связаны водородными и ван-дер-ваальсовыми связями, вместо высокоомощного ультразвукового воздействия использовать встряхивание. По данным [35], в случае двумерного карбида титана Ti_2CT_x более высокий хеморезистивный отклик на аммиак наблюдается для образца, полученного в результате травления МАХ-фазы Ti_2AlC 20%-ной плавиковой кислотой, по сравнению с раствором фторида лития в соляной кислоте. Катион аммония также применяется для увеличения межслоевого расстояния [36, 37], что приводит к повышению количества адсорбционных центров. Установлено [38], что применение различных травящих систем (MF–HCl, где $M = Li^+, Na^+, K^+$ или NH_4^+) влияет на адсорбционную емкость получаемых $Ti_3C_2T_x$ и Ti_2CT_x к метану (наилучшие результаты отмечены для фторидов лития и аммония), что должно приводить к изменению газовой чувствительности материалов. Кроме того, природа катиона определяет и степень превращения исходной МАХ-фазы в соответствующий максен, например, при травлении V_2AlC растворами фторидов лития, натрия, калия и аммония в соляной кислоте наиболее чистый продукт образуется при использовании системы

NaF–HCl [39]. Тем не менее корректной информации, позволяющей сделать вывод о влиянии природы травящей системы на хеморезистивные свойства максенов $Ti_3C_2T_x$, явно недостаточно.

Кроме того, при известных положительных аспектах применения максенов в химической газовой сенсорике у этих наноматериалов имеется и ряд очень значительных недостатков, в частности, низкий отклик (особенно по сравнению с датчиками на основе полупроводниковых оксидов металлов), постоянный дрейф базовой линии, плохие кинетические характеристики, большая чувствительность к влаге и общая высокая реакционная способность (окисление непосредственно в водной дисперсии зачастую протекает уже в течение нескольких часов после синтеза).

По данным [24, 40–42], использование в качестве рецепторных материалов не индивидуальных максенов, а их нанокомпозитов с полупроводниковыми оксидами металлов не только позволяет несколько повысить их химическую стабильность, но и существенно увеличить хеморезистивный отклик, а также уменьшить время отклика и восстановления датчика.

Так, частичное окисление максена $Ti_3C_2T_x$ в водной дисперсии с образованием нанокомпозита $Ti_3C_2T_x/TiO_2$ привело к усилению сигнала на 5 ppm NO_2 в 13.7 раза, толуола в 4.7 раза, на остальные газы (аммиак, этанол, пропаналь, ацетон) в 2.8–3.6 раза [43]. В исследовании [44] показано, что частичное окисление в токе воздуха слоя максена $Ti_3C_2T_x$ при температурах от 100 до 350°C (в составе мультieleктродного устройства) позволяет получить высокие отклики (до ~40–180%, наибольшие при температурах термической обработки 200–300°C) с быстрой скоростью отклика и восстановления на ряд летучих органических соединений (метанол, этанол, изопропанол) с содержанием 2 ppm при повышенных температурах детектирования. Нарращивание наночастиц TiO_2 в результате гидротермальной обработки максена $Ti_3C_2T_x$ в 50%-ном растворе этанол–вода привело к повышению чувствительности к гексаналу (10–40 ppm): отклики на него в 5–6 раз превышали сигналы исходного $Ti_3C_2T_x$ при очень низкой чувствительности датчика к CO_2 [45], что очень перспективно для неинвазивной диагностики заболеваний по анализу выдоха человека. В целом показано, что формирование нанокомпозитов $Ti_3C_2T_x/TiO_2$ с применением различных синтетических методик положительно сказывается на сенсорных свойствах по сравнению с индивидуальными максенами [46–48].

Целью настоящей работы является выявление особенностей газочувствительности многослойных максенов $Ti_3C_2T_x$, полученных с использованием травящих систем на основе HCl и фторидов лития, натрия и аммония, а также наноконпозитов $Ti_3C_2T_x/TiO_x$, образующихся в результате относительно низкотемпературного окисления рецепторных слоев максенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные реактивы. Для синтеза МАХ-фазы Ti_3AlC_2 использовали порошки титана (чистота >99%, ООО “Снабтехмет”), алюминия ($\geq 98\%$, ООО “РусХим”), графита (>99.99%, ООО “Особо чистые вещества”), KBr (х. ч., ООО “РусХим”). Для селективного травления атомов алюминия в составе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 применяли NaF (ос. ч., ООО “РусХим”), LiF (ч., ООО “РусХим”), NH_4F (ч., ООО “РусХим”) и соляную кислоту HCl (х. ч., ООО “РусХим”). Для деламинарования максенов использовали водный раствор (25 мас. %) гидроксида тетраметиламмония (Technic, Франция).

Методика получения исходной МАХ-фазы подробно описана в статье [42]. В работе использовали модификацию синтеза в защитном расплаве солей [49–53] при избытке алюминия и недостатке углерода во избежание образования примесей карбида титана, т.е. соотношение компонентов составляло $n(Ti) : n(Al) : n(C) = 3 : 1.2 : 1.8$, к смеси порошков добавляли KBr в массовом соотношении $m(Ti + Al + C) : m(KBr) = 1 : 1$, температура синтеза составляла $1200^\circ C$, длительность выдержки – 5 ч.

Для получения образцов максена применяли 1.2 М раствор фторида лития/натрия/аммония в 6 М HCl, в 20 мл которого вводили МАХ-фазу в количестве 1 г. Температура синтеза составляла $45 \pm 2^\circ C$, длительность – 48 ч. Полученные порошки многослойных максенов отделяли центрифугированием, образцы промывали соляной кислотой и дистиллированной водой до pH 6–7, а далее подвергали умеренному расслоению в 12.5%-ном водном растворе гидроксида тетраметиламмония с ультразвуковой обработкой (30 мин). После промывки максенов и удаления недотравленной МАХ-фазы и примесного карбида титана с использованием центрифугирования образцы выделяли и сушили в вакууме при температуре $\sim 100^\circ C$.

Порошки максенов диспергировали в 1-бутаноле в ультразвуковой бане для получения функциональных чернил, которые применяли для нанесения методом микроплоттерной печати [42, 54] рецепторных

слоев на специализированных датчиках. Сушку выполняли при температуре $100^\circ C$ в вакууме, далее образцы хранили на воздухе при обычной влажности.

После измерения сенсорных свойств максенов при комнатной температуре датчики подвергали термической обработке при температурах 150 и $200^\circ C$ на воздухе в течение 5 ч. Для полученных в результате низкотемпературного частичного окисления наноконпозитов $Ti_3C_2T_x/TiO_x$ хеморезистивные свойства измеряли при рабочих температурах 125– $175^\circ C$.

Рентгенограммы поверхности образцов записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_α , разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database.

Раман-спектры регистрировали на рамановском спектрометре SOL Instruments Confotec NR500 (объектив $100\times/0.95$, лазер 633 нм). Во избежание окислительных процессов, характерных для максенов при локальном повышении температуры под действием лазера, мощность на образцах не превышала 3.2–4.8 мВт. Решетка – 600, время накопления сигнала – 60 с.

Исследование особенностей микроструктуры образцов $Ti_3C_2T_x$, синтезированных с помощью различных травящих систем, а также полученных наноконпозитов $Ti_3C_2T_x/TiO_x$ осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss) и с помощью двулучевого сканирующего электронно-ионного микроскопа FIB-SEM Tescan Amber (Tescan s.r.o., Чехия) с использованием детекторов SE2, EsB и In-Lens (ускоряющее напряжение 1–10 кВ), а также просвечивающего сканирующего микроскопа JEM-1011 (JEOL, Япония).

Работу выхода электронов с поверхности материалов определяли с помощью Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ), которую выполняли на атомно-силовом микроскопе NT-MDT Solver Pro-M (NT-MDT, Россия). Измерения проводили на воздухе. Применяли зонд серии Etalon HA-HR с проводящим покрытием на основе W_2C .

Термическое поведение синтезированных порошков максена $Ti_3C_2T_x$ изучено на синхронном ДСК–ДТА–ТГА-анализаторе SDT-Q600 (TA Instruments) в алюминиевых тиглях в токе

воздуха со скоростью потока 250 мл/мин, со скоростью нагрева 10 град/мин в диапазоне температур 25–600°C.

Измерения газочувствительных свойств проводили на специализированной прецизионной установке [55–57]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью трех контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 50, 100 и 200 мл/мин. Температуру сенсорного элемента регулировали с помощью встроенного платинового микронагревателя, предварительно откалиброванного с применением тепловизора Testo 868. Полученные пленки максена изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам: H_2 , CO, NH_3 , NO_2 , бензолу (C_6H_6), ацетону (C_3H_6O), метану (CH_4), этанолу (C_2H_5OH) и кислороду (O_2). В качестве источника анализируемых газов использовали соответствующие поверочные газовые смеси в воздухе. Для построения базовой линии газов применяли синтетический воздух, а при детектировании кислорода – азот (высокой чистоты, марка 6.0, содержание 99.9999%). Электрическое сопротивление пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм. Некоторая часть измерений была проведена при комнатной температуре ($23 \pm 1^\circ C$).

При комнатной температуре отклик на все газы рассчитывали по формуле:

$$S_1 = \frac{|R_{BL} - R_g|}{R_{BL}} \times 100\%, \quad (1),$$

где R_{BL} – сопротивление базовой линии (для определения кислорода в качестве базовой линии использовали азот, для других газов – синтетический воздух), R_g – сопротивление при заданной концентрации газа-аналита.

При повышенной температуре (125–175°C) отклик на все газы рассчитывали по формуле:

$$S_2 = \frac{R_g}{R_{BL}}. \quad (2)$$

Отклик на кислород рассчитывали по обратному соотношению формулы (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов максена $Ti_3C_2T_x$, полученных с применением различных травящих систем $MF-HCl$ ($M = Na^+, Li^+, NH_4^+$)

На рентгенограммах образцов максена $Ti_3C_2T_x$ (рис. 1) видно, что применение всех травящих систем приводит к образованию максена, о чем

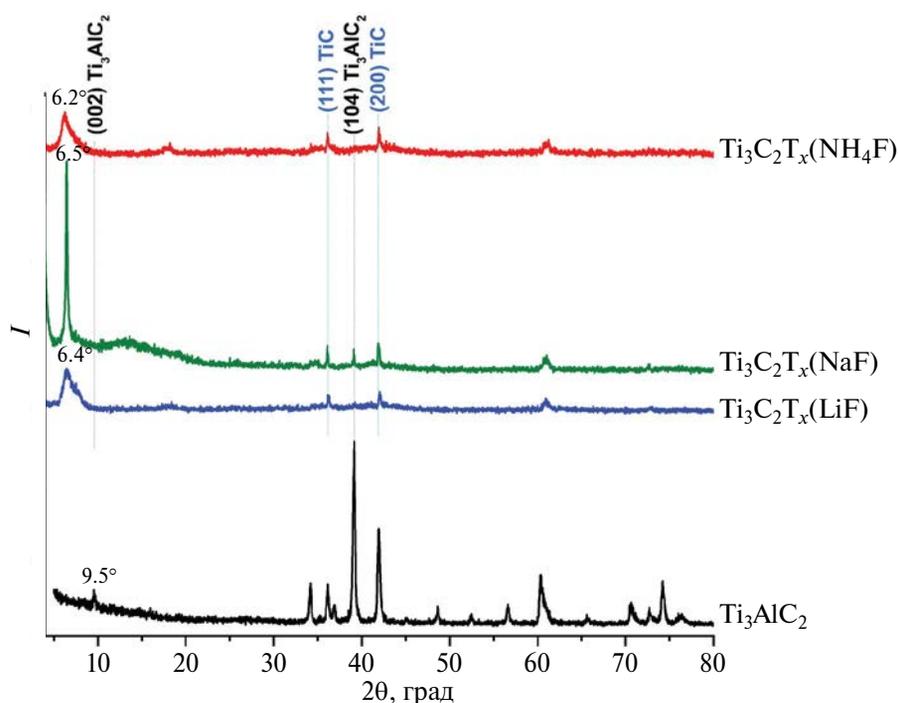


Рис. 1. Рентгенограммы исходной МАХ-фазы Ti_3AlC_2 (черная) и образцов максена $Ti_3C_2T_x$, полученных с применением LiF (синяя), NaF (зеленая) и NH_4F (красная).

Таблица 1. Положение рефлекса (002) для $Ti_3C_2T_x$, а также отношение интенсивностей рефлексов (104) фазы Ti_3AlC_2 и (200) фазы TiC к интенсивности рефлекса (002) максена $Ti_3C_2T_x$

Травящая система	Положение рефлекса (002) $Ti_3C_2T_x$, град	$I(104, Ti_3AlC_2)/I(002, Ti_3C_2T_x)$	$I(200, TiC)/I(002, Ti_3C_2T_x)$
LiF–HCl	6.4	0.17	0.47
NaF–HCl	6.5	0.10	0.17
NH ₄ F–HCl	6.2	0.20	0.66

свидетельствует отсутствие или резкое снижение интенсивности рефлекса (104) МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и смещение положения рефлекса (002) от 9.5° до 6.4° , 6.5° и 6.2° в случае экспериментов с LiF, NaF и NH_4F соответственно. Последнее связано с увеличением межплоскостного расстояния от 9.3 (Ti_3AlC_2) до 13.8 (LiF), 13.6 (NaF) и 14.2 Å (NH_4F). Однако во всех образцах присутствуют кристаллические примеси исходной МАХ-фазы [58] и кубического карбида титана TiC [59]. Для оценки степени чистоты образца $Ti_3C_2T_x$ рассчитывали соотношения интенсивностей рефлексов фазы Ti_3AlC_2 (104) и (002) максенов, а также наиболее интенсивного рефлекса фазы кубического карбида титана (200) [60] (табл. 1). С точки зрения фазовой чистоты можно выделить образец $Ti_3C_2T_x$, полученный с использованием травящей системы NaF–HCl, в котором содержится минимальное количество кристаллических примесей.

Раман-спектры исходных порошков максенов $Ti_3C_2T_x$ представлены на рис. 2. Максены, как и многие кубические карбиды металлов и карбидные МАХ-фазы, не проявляют интенсивных полос, что в ряде случаев может затруднять идентификацию их спектров, а получаемые спектры могут изменяться вследствие окисления пучком лазера при проведении съемки. Из-за высокого риска окисления максенов пучком лазера при съемке рамановских спектров использовали низкую мощность лазера, при которой были исключены внешние процессы окисления. Как видно из рис. 2, для всех образцов $Ti_3C_2T_x$ наблюдаются уширенные собственные моды максена: ω_1 – ω_4 при ~ 210 , 383 , 613 и 680 cm^{-1} , что хорошо согласуется с литературными данными для объемного карбида титана (TiC) [61] и максена $Ti_3C_2T_x$ [62]. Следует отметить, что максимумы полос максена в ряде случаев смещены из-за различной функционализации поверхности и искажения кристаллической решетки из-за дефектов в слоях. Дополнительно к собственным полосам максена в спектрах присутствуют

интенсивные полосы ω_{Ti-Cl} , ω_D и ω_G при ~ 333 , 1316 и 1584 cm^{-1} соответственно. Линии ω_D и ω_G относятся к D- и G-полосам углерода, что является характерным для максенов [40, 63]. Стоит отметить, что наиболее интенсивные D- и G-полосы проявляются для образца $Ti_3C_2T_x$ (NaF). Узкая полоса ω_{Ti-Cl} по своему виду сильно отличается от остальных уширенных полос; наиболее подходящей структурой линии ω_{Ti-Cl} является хлорид титана, для которого характерно наличие наиболее интенсивной моды в указанном диапазоне [64]. В данном случае мода ω_{Ti-Cl} может относиться к связи Ti–Cl на поверхности максена, которая образовалась в результате функционализации поверхности после травления соляной кислотой. Наименьшую интенсивность моды ω_{Ti-Cl} наблюдали для образца $Ti_3C_2T_x$, полученного с применением NaF.

Анализ микроструктуры полученных порошков максенов $Ti_3C_2T_x$ с помощью РЭМ и ПЭМ показал (рис. 3–5), что в целом они близки: типичная аккордеоноподобная структура агрегатов благодаря деламинированию разделилась на менее многослойные образования. Тем не менее для каждого образца можно выделить свои особенности. Так, для образца, полученного с использованием системы LiF–HCl (рис. 3а–3г), необходимо отметить рыхлость многослойных агрегатов из-за волнистости составляющих их листов максена. Данные же ПЭМ (рис. 3д–3з) показали, что наряду с достаточно крупными листами $Ti_3C_2T_x$ размером до 1 – 2 мкм в образце присутствуют и более мелкие пластины максена неправильной формы размером 150 – 300 нм.

Для образца $Ti_3C_2T_x$, синтезированного в солянокислом растворе NaF, отдельные листы максена в агрегате довольно тесно прижаты друг к другу (рис. 4а–4г). При этом на микрофотографиях ПЭМ (рис. 4д–4з) видно, что преимущественно образуются крупные многослойные частицы размером до 2 – 3 мкм, имеющие круглые отверстия.

Для образца $Ti_3C_2T_x$, полученного с помощью NH_4F , также наблюдается образование агрегатов,

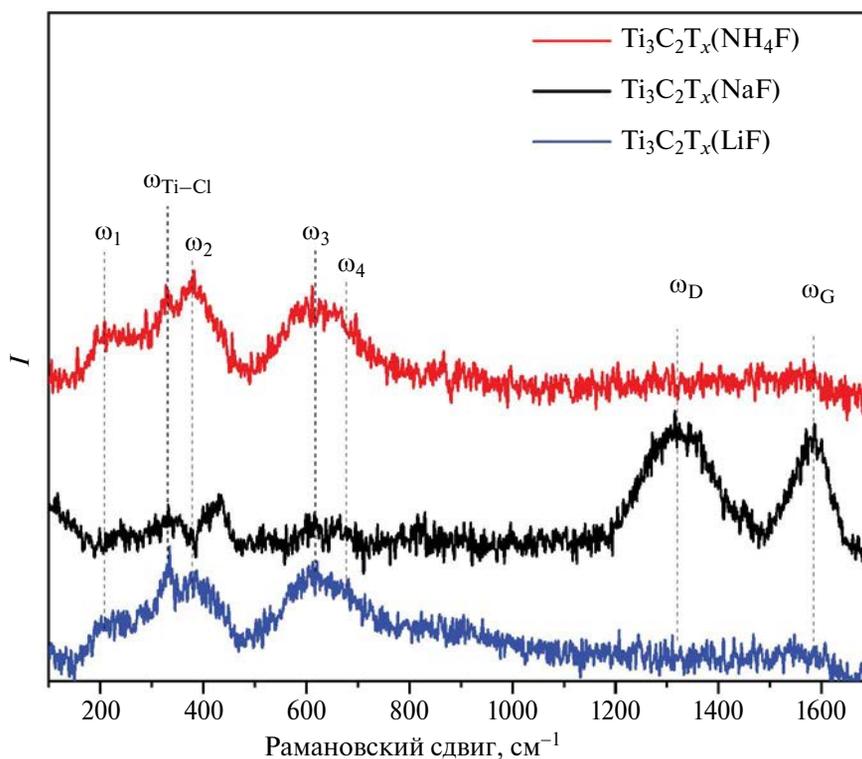


Рис. 2. Раман-спектры исходных порошков максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученных с помощью травящих систем $\text{MF}-\text{HCl}$, где $\text{M} = \text{Li}^+$ (синий), Na^+ (черный) и NH_4^+ (красный).

расстояния между плоскими слоями максена в которых являются промежуточными для образцов, полученных в системах $\text{LiF}-\text{HCl}$ и $\text{NaF}-\text{HCl}$ (рис. 5а–5г). ПЭМ показала, что в данном случае образуются как крупные многослойные частицы с рваными краями (рис. 5д, 5ж), так и более мелкие и малослойные частицы (рис. 5е, 5з).

По данным элементного EDX-анализа, примесь алюминия в составе покрытий максенов невысока и находится в интервале 0.2–0.3 ат. % (табл. 2). Соотношения $n(\text{F}) : n(\text{Cl})$ для образцов также различаются незначительно: наибольшее процентное содержание F-групп (94%) отмечено для покрытия $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученного под воздействием системы $\text{NaF}-\text{HCl}$, а наименьшее (89%) – под воздействием системы $\text{LiF}-\text{HCl}$. Это коррелирует с данными рамановской спектроскопии (рис. 2), которые констатировали минимальную интенсивность полосы, соответствующей связи $\text{Ti}-\text{Cl}$. Соотношение же $n(\text{F} + \text{Cl}) : n(\text{Ti})$ значительно выше для образца, синтезированного с применением фторида натрия, и составляет 1.03 по сравнению с остальными двумя образцами, для которых эта величина варьируется в интервале 0.50–0.54. Вероятно, это может свидетельствовать о достаточно высоком содержании

функциональных групп $-\text{OH}$ в слоях на основе $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированного в результате травления МАХ-фазы Ti_3AlC_2 солянокислыми растворами LiF и NH_4F .

Поведение образцов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ при нагреве в токе воздуха (рис. 6) также аналогично: до температуры $\sim 100^\circ\text{C}$ происходит потеря массы, вызванная преимущественно удалением сорбированных молекул, прежде всего воды (в том числе из межслоевого пространства многослойных агрегатов), а при более высоких температурах на протекающий эндотермический процесс отщепления поверхностных групп $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{F}$ начинает накладываться экзотермический процесс окисления максенов, который сопровождается приростом массы. Это хорошо просматривается на врезках к рис. 6, на которых можно наблюдать постепенное расхождение кривых ТГА, полученных для атмосфер воздуха и аргона. Как известно [65], при нагревании в вакууме или инертной среде происходит ступенчатое отщепление сорбированной воды, а далее функциональных групп (фторидные группы отщепляются при наибольших температурах $>400-600^\circ\text{C}$). В зависимости от соотношения $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{OH}) : n(\text{F}) : n(\text{Cl})$ и микроструктуры образцов максенов, что существенно влияет

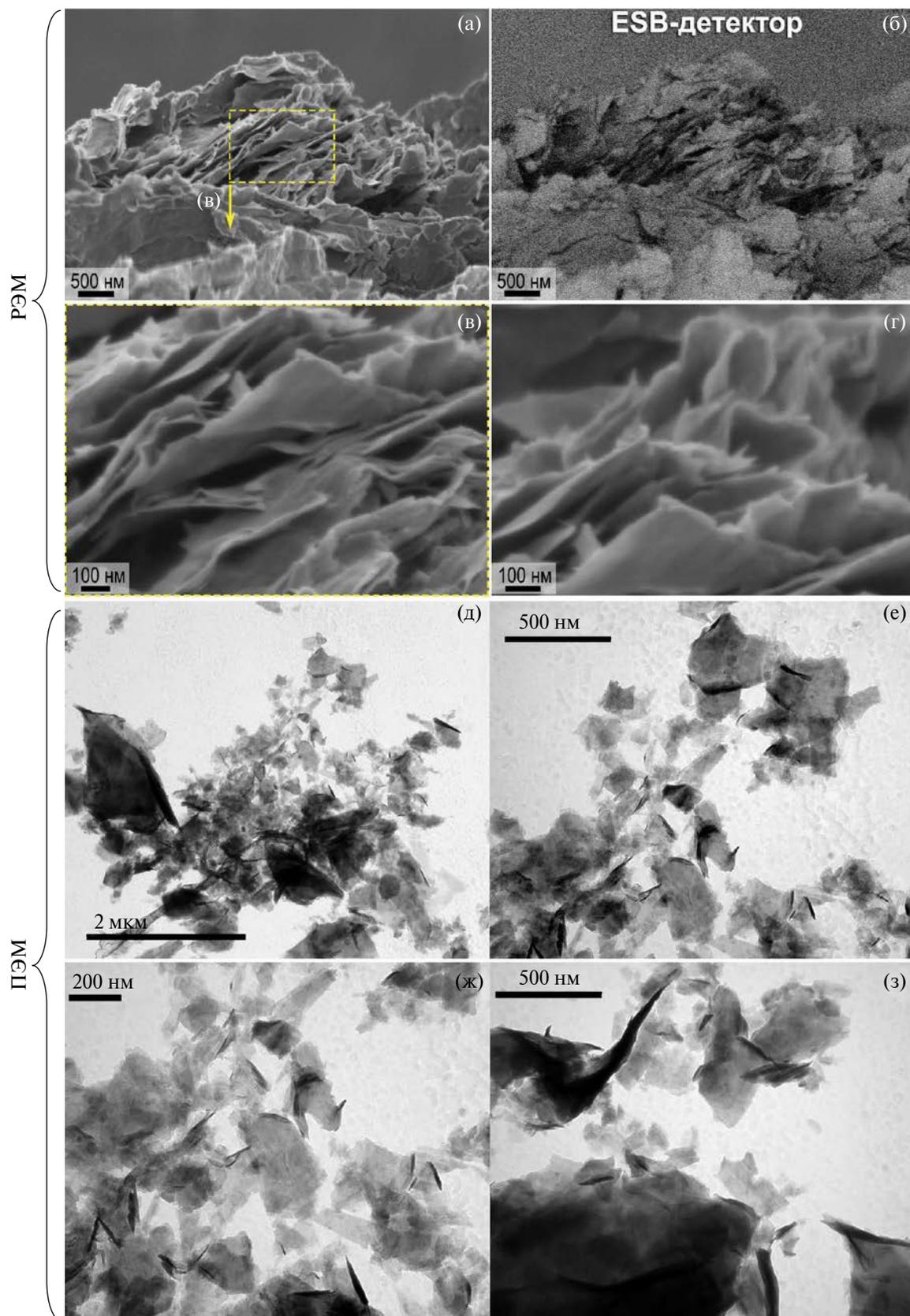


Рис. 3. Микроструктура порошка $Ti_3C_2T_x$, полученного с применением системы LiF–HCl по данным РЭМ (а–г) и ПЭМ (д–з).

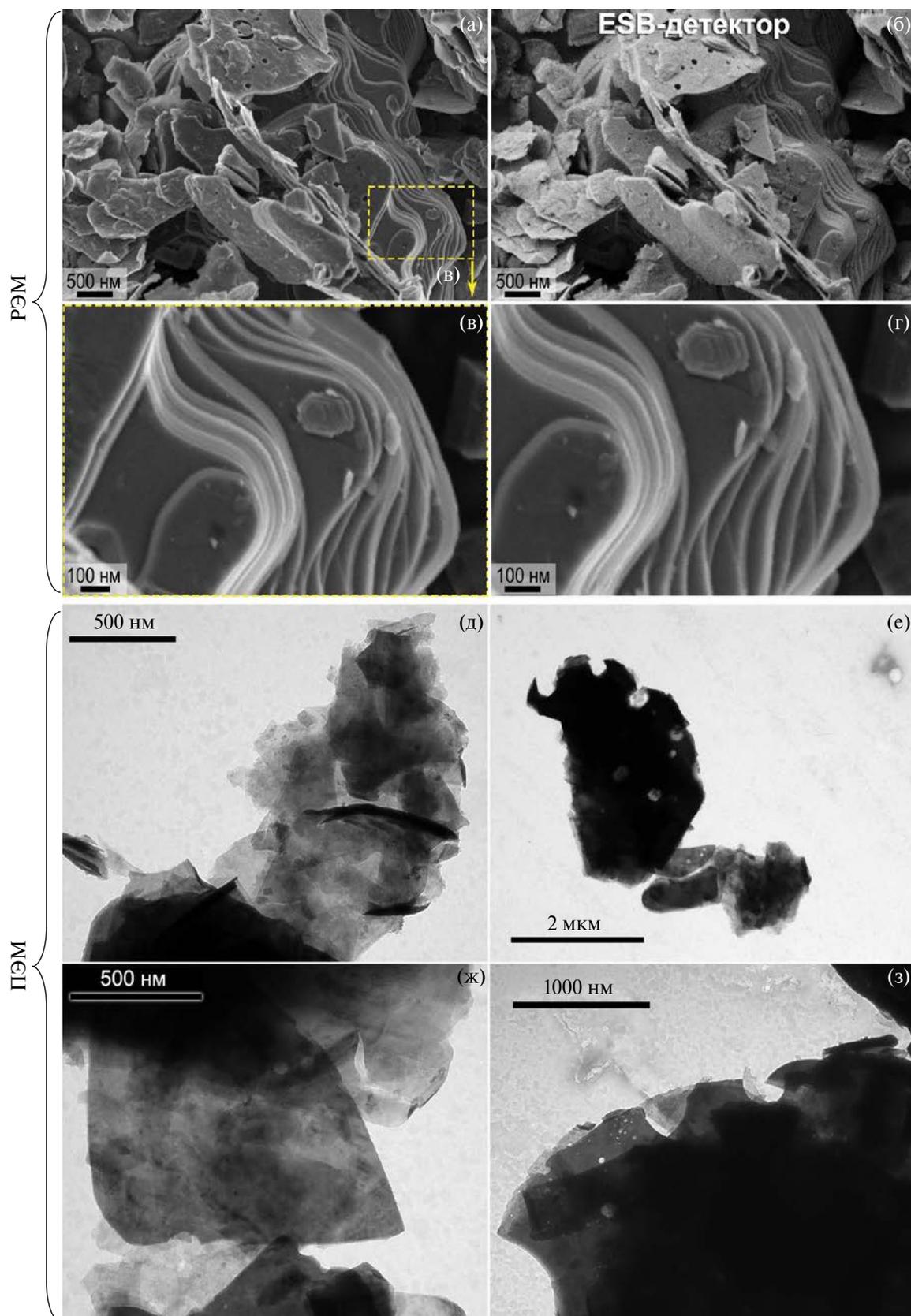


Рис. 4. Микроструктура порошка $Ti_3C_2T_x$, полученного с применением системы $NaF-HCl$ по данным РЭМ (а–г) и ПЭМ (д–з).

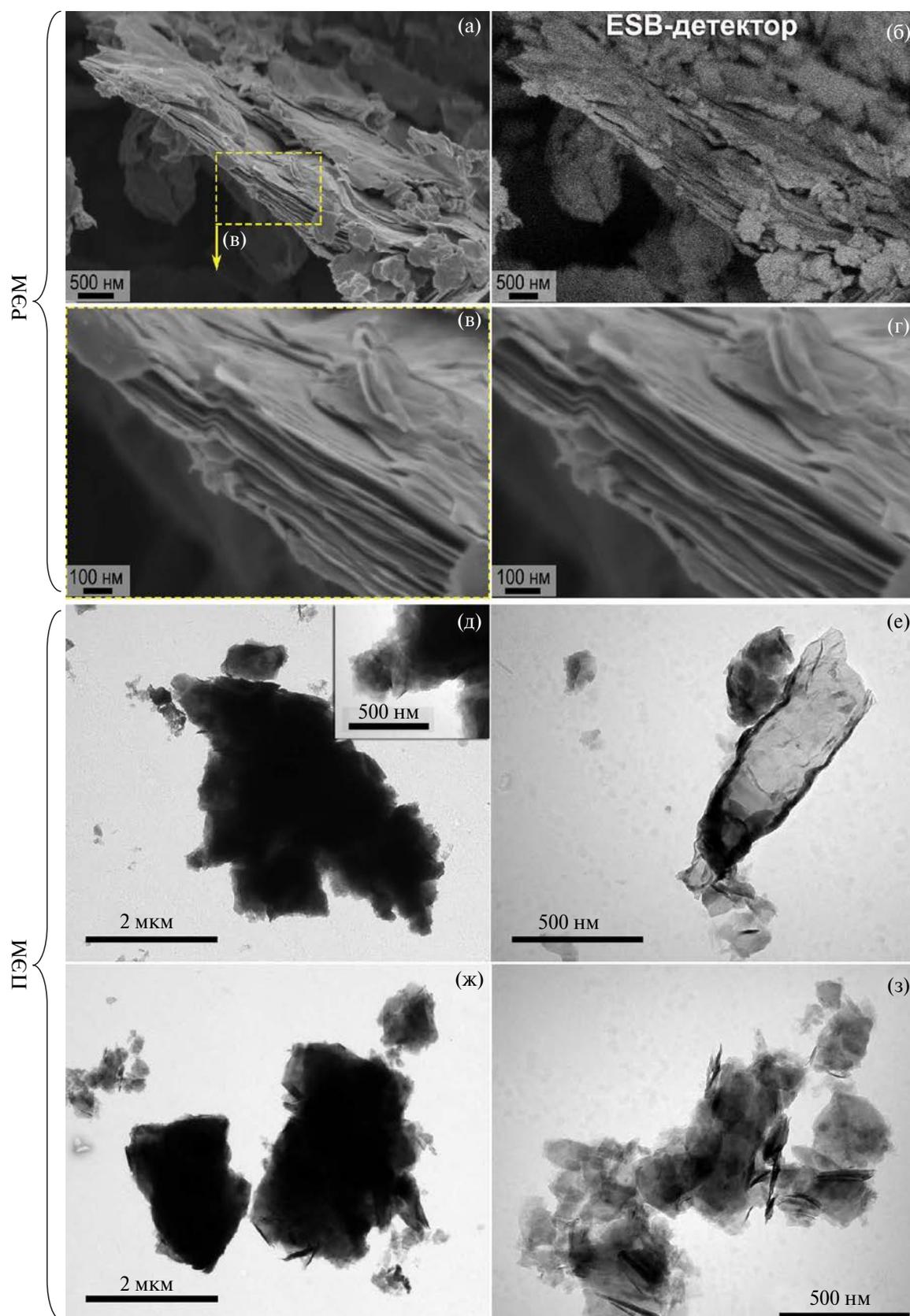


Рис. 5. Микроструктура порошка $Ti_3C_2T_x$, полученного с применением системы NH_4F-HCl по данным РЭМ (а–г) и ПЭМ (д–з).

Таблица 2. Содержание алюминия, а также соотношения $n(\text{F}) : n(\text{Cl})$ и $n(\text{F} + \text{Cl}) : n(\text{Ti})$ в составе покрытий $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ по данным EDX-анализа

Травящая система	Al, ат. %	$n(\text{F}) : n(\text{Cl})$	$n(\text{F} + \text{Cl}) : n(\text{Ti})$
LiF–HCl	0.28	89 : 11	0.54
NaF–HCl	0.32	94 : 6	1.03
NH_4F –HCl	0.23	90 : 10	0.50

на реакционную способность образцов в реакциях окисления, изменяются скорости протекающих параллельно процессов, это приводит к сложному характеру кривых ДСК и ТГА. Анализируя рис. 6, можно выделить образец, полученный с применением NaF, для которого можно констатировать меньшее количество сорбированной воды и содержание гидроксильных поверхностных групп, возможно, благодаря формированию более плотных агрегатов, что выражается в минимальной потере массы при температурах $< 200^\circ\text{C}$, которая сменяется ростом массы за счет окисления уже при $\sim 130\text{--}150^\circ\text{C}$. Для двух образцов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученных с помощью LiF и NH_4F , необходимо отметить дополнительный узкий и интенсивный экзоэффект с максимумом при 556 и 544°C соответственно, который сопровождается достаточно резкой потерей массы, возможно, связанной с выбросом материала из тигля. РФА порошков, полученных после нагрева максенов в токе воздуха до температуры 600°C , свидетельствует об образовании смеси фаз TiO_2 (с преобладанием анатаза) с примесью $5\text{--}11\%$ монокарбида титана TiC, который может как образовываться в результате термической деструкции максена, так и оставаться в образце как примесь в исходных порошках максена (рис. 1).

Для исходных порошков $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученных с применением различных травящих систем, методом КЗСМ определены значения работы выхода электрона с поверхности материалов. Так, для образцов, полученных с помощью LiF, NH_4F и NaF, работа выхода составила 4.44 ± 0.02 , 4.46 ± 0.12 и 4.45 ± 0.03 эВ соответственно. Как видно из этих значений, с учетом доверительного интервала все три образца обладают одинаковой работой выхода электрона, хотя можно было ожидать, что значение для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученного с помощью NaF, должно сильно отличаться от других из-за иного соотношения функциональных групп на поверхности материала. При этом данные значения ниже встречающихся в литературе, определенных методами КЗСМ или просто зонда Кельвина ($4.7\text{--}5.0$ эВ) [66, 67].

Скорее всего, это связано с тем, что в настоящей работе измерения проводили на воздухе, и работа выхода занижена по сравнению со значением, полученным при измерениях в вакууме, из-за поверхностного слоя воды.

Газочувствительные свойства исходных пленок максена $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

На первом этапе хеморезистивных измерений для полученных многослойных максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ комплексно изучена чувствительность к широкой группе газов-аналитов (100 ppm $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO , NH_3 , C_6H_6 , NO_2 , 1000 ppm H_2 , CH_4 и 10% O_2) при комнатной температуре. На рис. 7 представлена диаграмма селективности, составленная из откликов (в %, рассчитанных по формуле (1)) на различные газы, при комнатной температуре детектирования. Как видно из рис. 7, образцы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученные с помощью фторидов натрия и аммония, демонстрируют наибольший отклик (2 и 3% соответственно) на 100 ppm NH_3 , а максен $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированный с применением LiF, — на CO ($S_1 = 2.5\%$). Отклики на все другие газы значительно меньше и не превышают $1\text{--}2\%$. Для пленок максена также изучали отклики на 100 ppm NO_2 , которые составили порядка $20\text{--}30\%$, что значительно выше, чем на все другие газы. Однако для данного анализата наблюдается известный эффект, когда после его напуска и десорбции сопротивление не возвращается к значению базовой линии, что может свидетельствовать о необратимых процессах изменения поверхности максенов после воздействия газа или слишком прочном связывании. Стоит отметить, что отклики на все газы имеют так называемый p -тип, т.е. сопровождаются увеличением электрического сопротивления при напуске газов. Данная особенность является типичной для индивидуальных максенов и связана с характерными для них механизмами детектирования, основанными на переносе заряда между максеном и сорбирующейся молекулой газа, а также с увеличением межслоевого расстояния при адсорбции газов, приводящим к затруднению перехода носителей заряда между отдельными чешуйками.

Свойства покрытий нанокompозитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_2$, полученных в результате частичного окисления максена $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ при температурах 150 и 200°C

После термообработки покрытий $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ на воздухе при температуре 150°C весь набор полюсов, характерный для исходных порошков, сохраняется, но некоторые моды изменяют свою

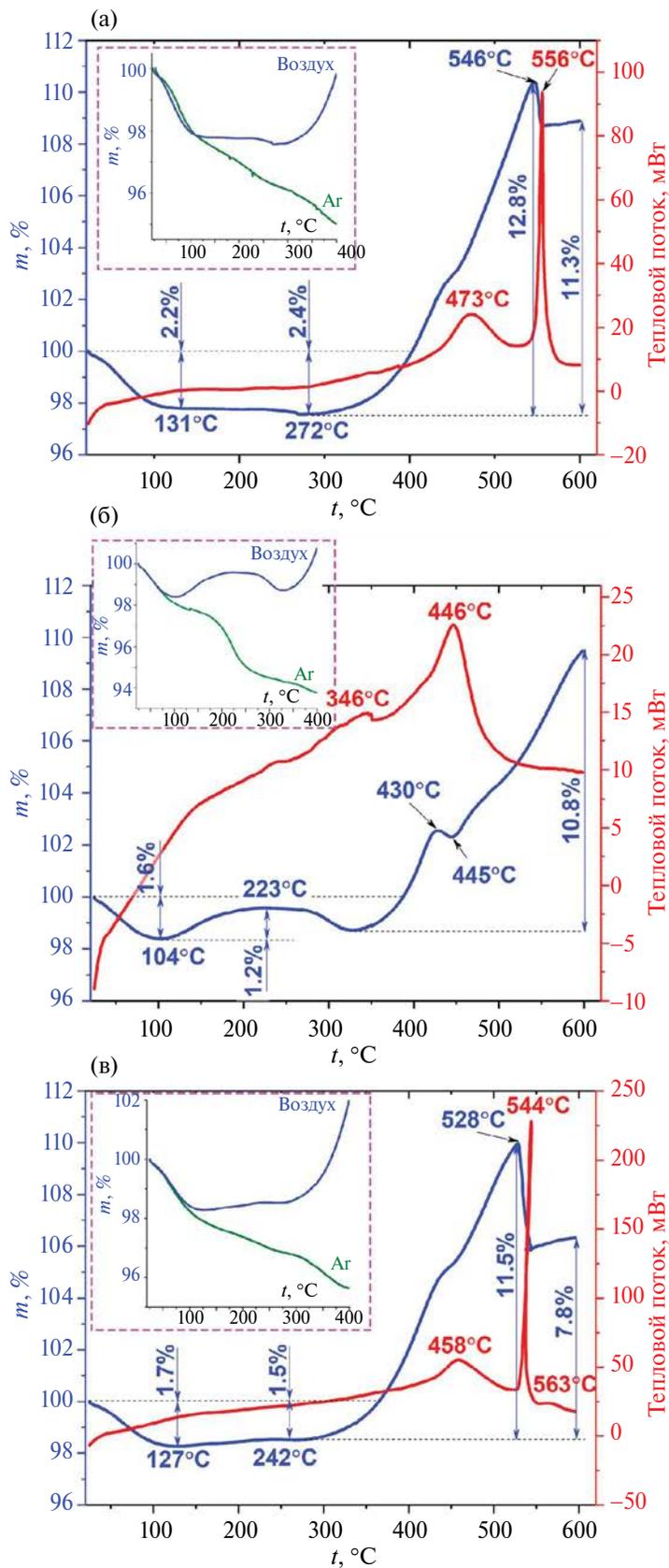


Рис. 6. Кривые ДСК (красные) и ТГА (синие) в токе воздуха образцов максена $Ti_3C_2T_x$, полученных с помощью систем $LiF-HCl$ (а), $NaF-HCl$ (б) и NH_4F-HCl (в); на врезках приведено наложение кривых ТГА на воздухе и в аргоне.

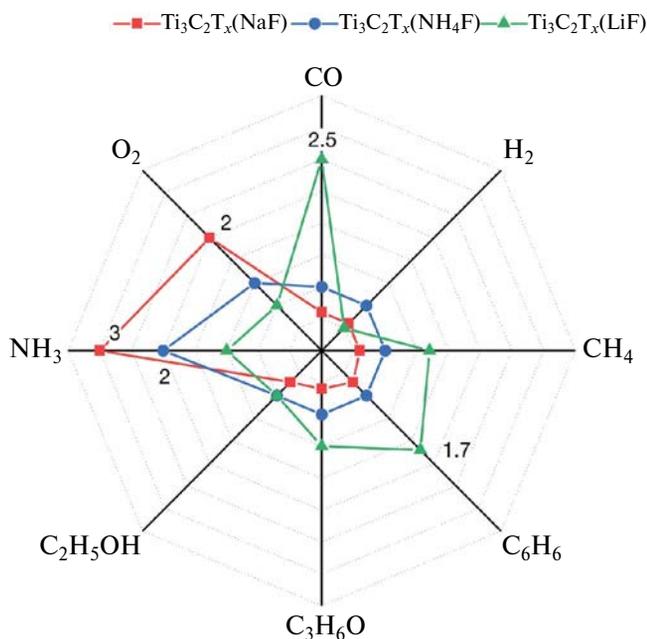


Рис. 7. Диаграмма селективности слоев индивидуальных максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученных с применением LiF (зеленый), NaF (красный) и NH_4F (синий), составленная из откликов (S_i , %) на различные газы (100 ppm CO, бензола, ацетона, этанола, NH_3 , а также 1000 ppm CH_4 , H_2 и 10% O_2), детектирование выполнено при комнатной температуре.

интенсивность (рис. 8а). Дополнительно у наблюдающихся для индивидуальных максенов полос начинают проявляться две новые моды (ω_{R1} и ω_{R2}) при 466 и 836 cm^{-1} , которые лучше всего

видны на спектре образца $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированного на основе системы LiF–HCl. Природа полос ω_{R1} и ω_{R2} не до конца понятна, вероятнее всего, они относятся к связям Ti–O зародышей рутильной фазы TiO_2 [68, 69]. Данная особенность уже наблюдалась нами ранее при окислении максена Ti_2CT_x в результате его ступенчатого нагрева в токе воздуха [40]. Возможно, появление этих полос является следствием частичного окисления максена с образованием связи Ti–O, близкой по своим кристаллографическим свойствам к связи TiO_2 фазы рутила. Следует отметить, что моды ω_{R1} и ω_{R2} не являются самыми интенсивными для рутила, а рутильная фаза TiO_2 , как правило, не является низкотемпературной, она образуется при значительно более высоких температурах. Можно предположить, что образование не самых характерных полос ω_{R1} и ω_{R2} рутильной фазы является отличительной особенностью термообработки максенов.

На рис. 8б представлены КР-спектры покрытий максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ после их термообработки на воздухе при температуре 200°C. При использовании такого же режима съемки при записи спектров (~4.8 мВт) происходит окисление пленок под действием лазерного пучка либо стимуляция кристаллизации аморфизированного TiO_x . Поэтому пришлось дополнительно уменьшить мощность до ~3.2 мВт, что заметно отразилось на интенсивности получаемых полос. На полученных спектрах видны малоинтенсивные полосы ω_1 – ω_4 , ω_D – ω_G ,

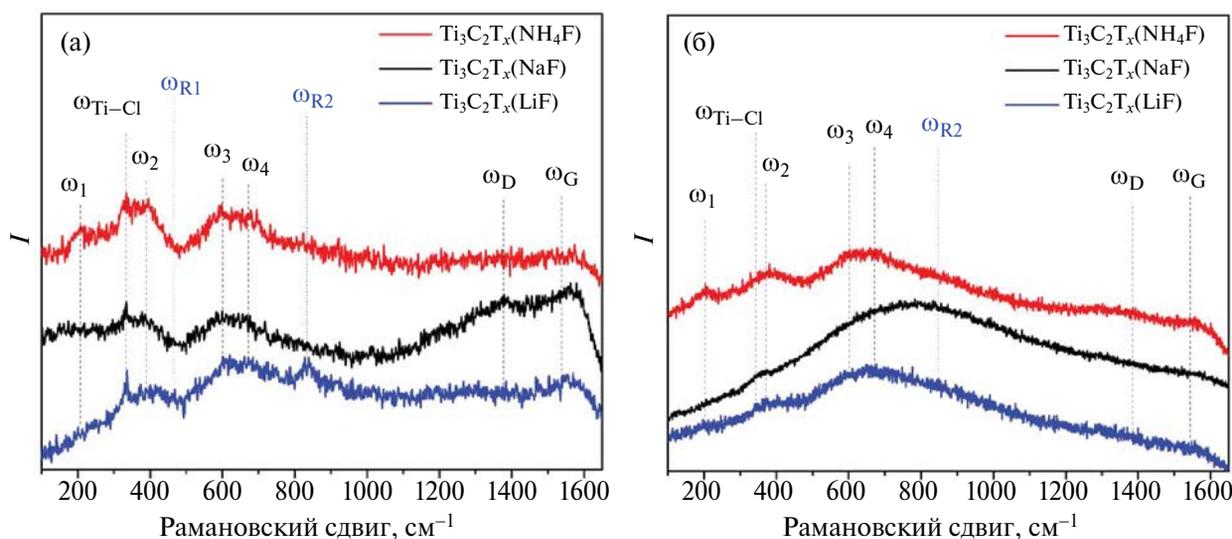


Рис. 8. Раман-спектры слоев максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученных с применением LiF (синий), NaF (черный) и NH_4F (красный), после их частичного окисления в результате термической обработки на воздухе при температурах 150 (а) и 200°C (б).

$\omega_{\text{Ti-Cl}}$ и ω_{R_2} . Из полученных данных можно сделать вывод, что и после нагрева образцов максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ при температуре 200°C не образуется отдельной оксидной фазы TiO_x , возможно, из-за малых размеров образующихся кластеров.

Изучение газочувствительных свойств наноконкомпозитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$, полученных в результате термической обработки покрытий индивидуальных максенов при температуре 150°C , показало, что они изменились самым существенным образом. При комнатной температуре газочувствительность наноконкомпозитов исследовать не удалось из-за высокого сопротивления в атмосфере воздуха. Дополнительная термообработка позволила изучить хемосенсорные свойства полученных материалов при повышенных температурах ($125\text{--}175^\circ\text{C}$).

При нагреве до 125°C в бескислородной атмосфере азота сопротивление базовой линии составило ~ 100 МОм и меньше, что позволило изучить чувствительность к кислороду. На рис. 9а представлены отклики (отн. ед., рассчитанные по формуле (2)) на 10% O_2 : для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$ на основе максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, полученных с применением LiF, NaF и NH_4F , отклики составили 3.8, 1.1 и 1.1 соответственно. При напуске кислорода наблюдалось увеличение электрического сопротивления (отклик p -типа), что характерно для более классических кислородных MOS-сенсоров, например TiO_2 [70, 71]. Появившаяся высокая

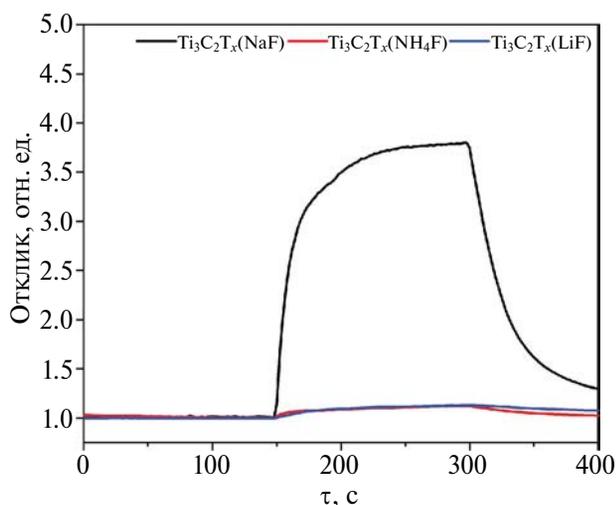


Рис. 9. Отклики (S_2) на 10% O_2 при рабочей температуре 125°C для наноконкомпозитов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$ на основе максенов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированных в системах LiF–HCl (синяя), NaF–HCl (черная) и NH_4F –HCl (красная), после их частичного окисления при температуре 150°C .

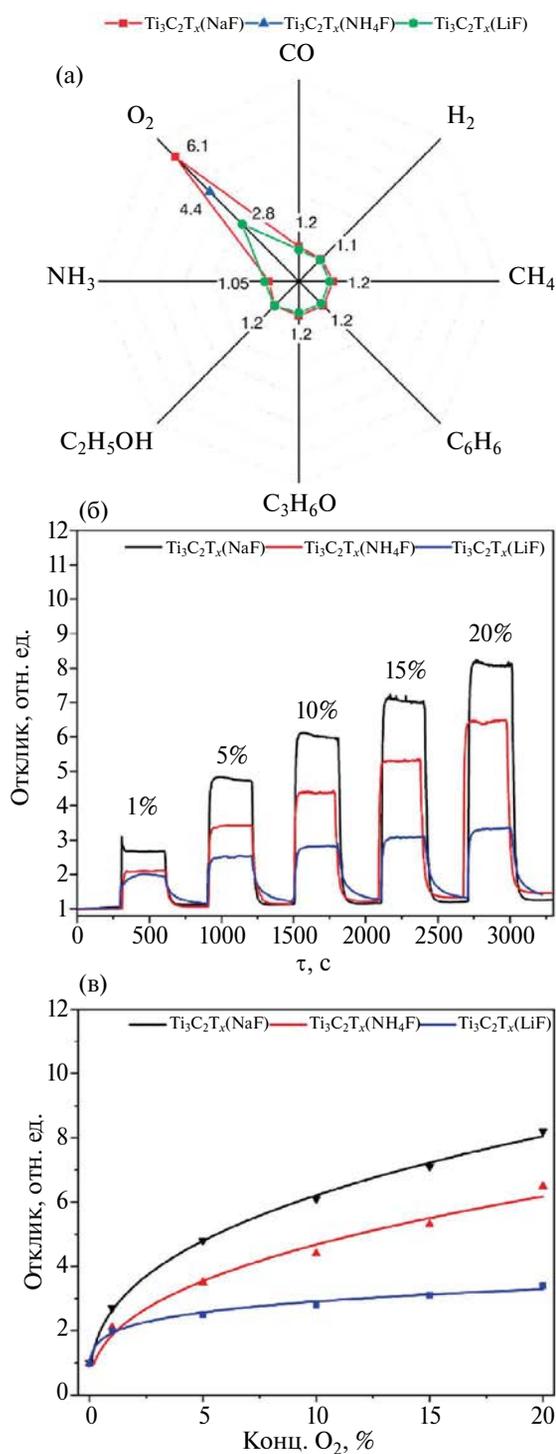


Рис. 10. Диаграмма селективности $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_x$ на основе максенов, полученных с использованием LiF, NaF и NH_4F , составленная из откликов (S_2) на различные газы (100 ppm CO, бензола, ацетона, этанола, NH_3 ; 1000 ppm CH_4 , H_2 ; 10% O_2) (а); отклики на 1–20% O_2 (б) и их зависимость от концентрации кислорода (в). Температура окисления слоев максенов – 200°C , температуры детектирования для образцов, полученных с применением LiF и NaF, – 150°C , а для образца, полученного с помощью NH_4F , – 175°C .

чувствительность к кислороду может быть связана с частичным окислением максена с образованием композитов $Ti_3C_2T_x/TiO_x$, что подтверждается данными рамановской спектроскопии, а также увеличением сопротивления покрытий. Стоит отметить, что высокий отклик на кислород получен при очень низкой температуре для данного типа кислородных сенсоров.

После дополнительной термической обработки на воздухе при температуре $200^\circ C$ для всех образцов наблюдается повышенный отклик p -типа на кислород при рабочих температурах $150\text{--}175^\circ C$ (рис. 10). Так, на рис. 10а представлена диаграмма селективности на различные газы, составленная из откликов (в отн. ед., рассчитанных по формуле (2), температура детектирования $150^\circ C$) нанокompозитов $Ti_3C_2T_x/TiO_x$, полученных на основе максенов, синтезированных с применением фторидов натрия и лития. Для образца $Ti_3C_2T_x(NH_4F)$ помимо кислорода отклики на другие газы получить не удалось, так как сопротивление базовой линии было на уровне ~ 1 ГОм. Как видно, отклики на исследованные газы существенно превышают таковые, полученные для индивидуальных максенов, однако присутствует явная селективность по отношению к кислороду.

Показано (рис. 10б), что при увеличении концентрации кислорода от 1 до 20% отклик увеличивается от 2.7 до 8.2, от 2.1 до 6.5 и от 2 до 3.4 для нанокompозитов $Ti_3C_2T_x/TiO_x$ на основе максенов $Ti_3C_2T_x$, синтезированных в системах $NaF\text{--}HCl$, $NH_4F\text{--}HCl$ и $LiF\text{--}HCl$ соответственно). Зависимость отклика от концентрации кислорода хорошо описывается степенной функцией (рис. 10в), что является типичным для кислородных MOS-сенсоров [72].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследований изучено влияние природы травящих систем $MF\text{--}HCl$ ($M = Li^+, Na^+, NH_4^+$) на протекание процесса получения максенов $Ti_3C_2T_x$ на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Установлено, что для всех случаев реакция протекает, однако, по данным РФА, несколько различаются фазовая чистота (наиболее чистый образец получен с применением NaF) и межслоевое расстояние: минимальное значение (13.6 \AA) отмечено для образца на основе NaF , а максимальное (14.2 \AA) — для образца на основе NH_4F . Несмотря на одинаковое содержание ионов F^- и Cl^- во всех травящих системах, соотношение $n(F) : n(Cl)$ в максенах незначительно различается.

Минимальное содержание Cl -заместителей ($\sim 6\%$) отмечено для образца $Ti_3C_2T_x(NaF)$, а для образцов, синтезированных с помощью фторидов лития и аммония, установлено близкое содержание Cl -групп ($10\text{--}11\%$). Микроструктура агрегатов максенов $Ti_3C_2T_x$ также несколько различается, в частности, для образца, полученного с применением системы $HCl\text{--}NaF$, отмечено не только расслоение между чешуйками максена, но и заметная перфорированность самих плоскостей $Ti_3C_2T_x$. Работа выхода для всех трех образцов максенов находится в интервале $4.44\text{--}4.46 \text{ эВ}$.

Комплексное изучение хеморезистивных свойств покрытий $Ti_3C_2T_x$, нанесенных методом микроплоттерной печати, показало, что при комнатной температуре удается зафиксировать отклик на достаточно большое количество газообразных аналитов. Отмечена повышенная чувствительность к аммиаку образцов $Ti_3C_2T_x$, синтезированных под воздействием систем $NaF\text{--}HCl$ и $NH_4F\text{--}HCl$ (отклики $100 \text{ ppm } NH_3$ составили 2 и 3% соответственно, что характерно для титансодержащих максенов [15, 17, 27–29, 35]), а максен $Ti_3C_2T_x$, синтезированный с применением LiF , наиболее чувствителен при детектировании CO ($S_1 = 2.5\%$). Отклики на все другие аналиты значительно меньше ($< 1\text{--}2\%$). Для всех трех рецепторных материалов наблюдались высокие отклики ($\sim 20\text{--}30\%$) на $100 \text{ ppm } NO_2$, однако они являются необратимыми.

Для улучшения сенсорных характеристик, прежде всего величины отклика, селективности и времени отклика и восстановления, рецепторные материалы $Ti_3C_2T_x$ подвергали относительно низкотемпературной термической обработке в воздушной атмосфере для формирования нанокompозитов $Ti_3C_2T_x/TiO_x$. Установлено, что частичное окисление максенов при умеренных температурах (150 и $200^\circ C$, выбранных с опорой на данные термического анализа) позволяет получить высокий селективный отклик на кислород при очень низких для данного типа сенсоров рабочих температурах ($125\text{--}175^\circ C$), что особенно характерно для материала, изготовленного с применением системы $HCl\text{--}NaF$. Механизм детектирования, вероятно, связан с большой дефектностью получаемых наноструктур $Ti_3C_2T_x/TiO_x$. Так, механизм детектирования кислородных MOS-сенсоров связан с поверхностными реакциями между кислородом и кислородными вакансиями (V_O). Можно предположить, что для полученных в данной работе частично окисленных максенов

применим аналогичный механизм за счет образовавшихся полупроводниковых зародышей фазы TiO_x , который более подробно описан в предыдущей работе [42], а пониженная температура детектирования может быть обусловлена сохранением более электропроводного ядра максонов $Ti_3C_2T_x$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН). Микроструктура и фазовый состав образцов изучены с применением оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Qin Z., Zeng D. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. № 9. P. 6313. <https://doi.org/10.1039/C6CP07799D>
2. Wang H., Ma J., Zhang J. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2021. V. 33. № 30. P. 303001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abf477>
3. Peterson P., Aujla A., Grant K. et al. // *Sensors.* 2017. V. 17. № 7. P. 1653. <https://doi.org/10.3390/s17071653>
4. De Vito S., Massera E., Piga M. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2008. V. 129. № 2. P. 750. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.060>
5. Mahajan S., Jagtap S. // *J. Electron. Mater.* 2021. V. 50. № 5. P. 2531. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08761-7>
6. Mishra A., Basu S., Shetti N.P. et al. // *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 2019. V. 30. № 9. P. 8160. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01232-0>
7. Reddy B.K.S., Borse P.H. // *J. Electrochem. Soc.* 2021. V. 168. № 5. P. 057521. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf4ea>
8. Chai H., Zheng Z., Liu K. et al. // *IEEE Sens. J.* 2022. V. 22. № 6. P. 5470. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3148264>
9. Nadargi D.Y., Umar A., Nadargi J.D. et al. // *J. Mater. Sci.* 2023. V. 58. № 2. P. 559. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-08072-0>
10. Wilson A. // *Metabolites.* 2015. V. 5. № 1. P. 140. <https://doi.org/10.3390/metabo5010140>
11. van der Sar I.G., Wijbenga N., Nakshbandi G. et al. // *Respir. Res.* 2021. V. 22. № 1. P. 246. <https://doi.org/10.1186/s12931-021-01835-4>
12. Licht J.-C., Grasemann H. // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. № 24. P. 9416. <https://doi.org/10.3390/ijms21249416>
13. Liu C., Wang Q., Wang C. et al. // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2023. V. 40. P. E00215. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2023.e00215>
14. Deshmukh K., Kovářik T., Khadheer Pasha S.K. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 424. P. 213514. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213514>
15. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // *Nanomaterials.* 2023. V. 13. № 5. P. 850. <https://doi.org/10.3390/nano13050850>
16. Devaraj M., Rajendran S., Hoang T.K.A. et al. // *Chemosphere.* 2022. V. 302. P. 134933. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134933>
17. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 11. P. 1850. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601222>
18. Choi S.-J., Kim I.-D. // *Electron. Mater. Lett.* 2018. V. 14. № 3. P. 221. <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0044-z>
19. Li Q., Li Y., Zeng W. // *Chemosensors.* 2021. V. 9. № 8. P. 225. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080225>
20. Riazzi H., Taghizadeh G., Soroush M. // *ACS Omega.* 2021. V. 6. № 17. P. 11103. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05828>
21. Ho D.H., Choi Y.Y., Jo S.B. et al. // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. № 47. P. 2005846. <https://doi.org/10.1002/adma.202005846>
22. Sivasankarapillai V.S., Sharma T.S.K., Hwa K.-Y. et al. // *ES Energy Environ.* 2022. <https://doi.org/10.30919/eesee8c618>
23. Alwarappan S., Nesakumar N., Sun D. et al. // *Biosens. Bioelectron.* 2022. V. 205. P. 113943. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113943>
24. Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al. // *Micromachines.* 2023. V. 14. № 4. P. 725. <https://doi.org/10.3390/mi14040725>
25. Simonenko N.P., Glukhova O.E., Plugin I.A. et al. // *Chemosensors.* 2022. V. 11. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010007>
26. Khakbaz P., Moshayedi M., Hajian S. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 49. P. 29794. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09823>
27. Wu M., He M., Hu Q. et al. // *ACS Sensors.* 2019. V. 4. № 10. P. 2763. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b01308>
28. Lee E., VahidMohammadi A., Prorok B.C. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 42. P. 37184. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11055>

29. Yang Z., Liu A., Wang C. et al. // ACS Sensors 2019. V. 4. № 5. P. 1261.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00127>
30. Alhabeb M., Maleski K., Anasori B. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 18. P. 7633.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02847>
31. Lipatov A., Alhabeb M., Lukatskaya M.R. et al. // Adv. Electron. Mater. 2016. V. 2. № 12.
<https://doi.org/10.1002/aelm.201600255>
32. Shayesteh Zeraati A., Mirkhani S.A., Sun P. et al. // Nanoscale. 2021. V. 13. № 6. P. 3572.
<https://doi.org/10.1039/D0NR06671K>
33. Yang M., Huang M., Li Y. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2022. V. 364. P. 131867.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131867>
34. Sinha A., Ma K., Zhao H. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 590. P. 365.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.01.063>
35. Sun Q., Wang J., Wang X. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 32. P. 16987.
<https://doi.org/10.1039/C9NR08350B>
36. Kvashina T.S., Uvarov N.F., Korchagin M.A. et al. // Mater. Today Proc. 2020. V. 31. P. 592.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.107>
37. Wang L., Zhang H., Wang B. et al. // Electron. Mater. Lett. 2016. V. 12. № 5. P. 702.
<https://doi.org/10.1007/s13391-016-6088-z>
38. Liu F., Zhou A., Chen J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 416. P. 781.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.239>
39. Wang L., Liu D., Lian W. et al. // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. № 1. P. 984.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.038>
40. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorobtsov P.Y. et al. // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 13.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010013>
41. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al. // Chemosensors. 2023. V. 11. № 2. P. 142.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11020142>
42. Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al. // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 13. P. 4506.
<https://doi.org/10.3390/ma16134506>
43. Choi J., Kim Y., Cho S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 40. P. 2003998.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202003998>
44. Pazniak H., Plugin I.A., Loes M.J. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 4. P. 3195.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02223>
45. Kuang D., Wang L., Guo X. et al. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 416. P. 126171.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126171>
46. Liu S., Wang M., Liu G. et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 567. P. 150747.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150747>
47. Zhang D., Yu S., Wang X. et al. // J. Hazard. Mater. 2022. V. 423. P. 127160.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127160>
48. Zhou Y., Wang Y., Wang Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 47. P. 56485.
<https://doi.org/10.1021/acsnami.1c17429>
49. Badie S., Dash A., Sohn Y.J. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 4. P. 1669.
<https://doi.org/10.1111/jace.17582>
50. Roy C., Banerjee P., Bhattacharyya S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 3. P. 923.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.020>
51. Luo W., Liu Y., Wang C. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 24. P. 7697.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01338F>
52. Liu A., Yang Q., Ren X. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 6934.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.008>
53. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 705.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>
54. Simonenko N.P., Fisenko N.A., Fedorov F.S. et al. // Sensors (Switzerland). 2022. V. 22. № 3247. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/s22093473>
55. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Averin A.A. et al. // Biosensors. 2023. V. 13. № 4. P. 445.
<https://doi.org/10.3390/bios13040445>
56. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2099.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601520>
57. Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 4. P. 539.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622040143>
58. Lane N.J., Vogel S.C., Caspi E.N. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 18.
<https://doi.org/10.1063/1.4803700>
59. Aigner K., Lengauer W., Rafaja D. et al. // J. Alloys Compd. 1994. V. 215. № 1–2. P. 121.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90828-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90828-1)
60. Liu F., Zhou J., Wang S. et al. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 4. P. A709.
<https://doi.org/10.1149/2.0641704jes>
61. Qi Q., Zhang W.Z., Shi L.Q. et al. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. № 23. P. 6882. h
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.040>
62. Lioi D.B., Neher G., Heckler J.E. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2019. V. 2. № 10. P. 6087.
<https://doi.org/10.1021/acsnm.9b01194>
63. Peng M., Wu Z., Wei W. et al. // Adv. Mater. Interfaces. 2022. V. 9. № 18. P. 2102418.
<https://doi.org/10.1002/admi.202102418>
64. Hildenbrand V.D., Fuess H., Pfaff G. et al. // Z. Phys. Chem. 1996. V. 194. № 2. P. 139.
https://doi.org/10.1524/zpch.1996.194.Part_2.139

65. Hart J.L., Hantanasirisakul K., Lang A.C. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. № 1. P. 522.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-08169-8>
66. Jing H., Lyu B., Tang Y. et al. // Small Sci. 2022. V. 2. № 11.
<https://doi.org/10.1002/smsc.202200057>
67. Hou C., Yu H., Huang C. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 37. P. 11549.
<https://doi.org/10.1039/C9TC03415C>
68. Ma R., Fukuda K., Sasaki T. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 13. P. 6210.
<https://doi.org/10.1021/jp044282r>
69. Ma H.L., Yang J.Y., Dai Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. № 18. P. 7497.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.047>
70. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 463. P. 197.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.208>
71. Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al. // Thin Solid Films. 2019. V. 670. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004>
72. Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 868. P. 159090.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159090>

**EFFECT OF THE COMPOSITION
OF THE ETCHING SYSTEM MF-HCl (M = Li⁺, Na⁺, NH₄⁺)
ON THE GAS-SENSITIVE PROPERTIES
OF Ti₃C₂T_x/TiO_x NANOCOMPOSITES**

**E. P. Simonenko^{a, b, *}, A. S. Mokrushin^a, I. A. Nagornov^a,
V. M. Sapronova^{a, b}, Yu. M. Gorban^{a, b}, Ph. Y. Gorobtsov^a,
T. L. Simonenko^a, N. P. Simonenko^a, N. T. Kuznetsov^a**

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

^b*D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology,
Moscow, 125047 Russia*

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

The influence of the nature of MF-HCl etching systems (M = Li⁺, Na⁺, NH₄⁺) on the process of synthesis of Ti₃C₂T_x MXenes on the basis of Ti₃AlC₂ MAX-phase, microstructure, phase purity, interlayer distance, composition of functional surface groups, thermal behavior and yield of the obtained products has been studied. The room temperature sensing properties of Ti₃C₂T_x receptor layers deposited by microplotter printing were studied with respect to a wide range of gas analytes (H₂, CO, NH₃, NO₂, O₂, benzene, acetone, methane and ethanol). Increased sensitivity to ammonia was revealed for the MXenes obtained by exposure to hydrochloric acid solutions of sodium and ammonium fluorides and to carbon monoxide for the sample synthesized using the LiF-HCl system. High responses (~20–30% to 100 ppm NO₂) were observed for all three receptor materials, but sensor recovery processes were significantly hampered. To improve the sensing characteristics, Ti₃C₂T_x sensing layers were subjected to relatively low-temperature heat treatment in an air atmosphere to form Ti₃C₂T_x/TiO_x nanocomposites. It was found that a high and selective oxygen response at very low operating temperatures (125–175°C) was observed for the MXenes partially oxidized, which is particularly characteristic of the material produced using the HCl-NaF system.

Keywords: MXene, chemoresistive gas sensor, Ti₃C₂T_x, TiO₂

УДК 546.261:28+546.832:27

ПРИМЕНЕНИЕ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ВАНАДИЛА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНОК V_2O_5

© 2024 г. Ф. Ю. Горбцов^{а, *}, Н. П. Симоненко^а, А. С. Мокрушин^а,
Е. П. Симоненко^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

*e-mail: phigoros@gmail.com

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 29.12.2023 г.

Принята к публикации 08.01.2024 г.

Изучена кристаллическая структура, микроструктура и электрохромные свойства пленки V_2O_5 , полученной с использованием алкоксоацетилацетоната ванадила в качестве прекурсора. Показано, что сформировавшийся пентаоксид ванадия содержит значительное количество катионов V^{4+} , на что указывает, в частности, низкое значение работы выхода электрона с поверхности материала. Это приводит к проявлению материалом анодного электрохромизма – окрашивания при окислении – с быстро протекающим процессом обесцвечивания (1 с при подаче соответствующего потенциала). Окрашивание на аноде при этом наблюдается во всем видимом диапазоне электромагнитного излучения, а также в ближней ИК-области вплоть до 1100 нм. Полученные результаты отражают перспективность подхода к формированию пленок на основе V_2O_5 с использованием алкоксоацетилацетоната ванадила в качестве прекурсора для их применения в качестве компонентов “умных” окон и дисплеев, оптические свойства которых могут контролируемо изменяться под действием электрического тока.

Ключевые слова: оксид ванадия, пентаоксид ванадия, электрохромизм, алкоксоацетилацетонат, электрохромные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X24040177, EDN: ZXGPQL

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день крайне актуальной является задача развития энергосберегающих технологий. Это связано с различными факторами, среди которых следует отметить стоимость электроэнергии и ее источников, конечность запасов полезных ископаемых, являющихся невозобновляемыми ресурсами, опасность глобального потепления и другие. Большое количество электроэнергии расходуется на поддержание комфортного температурного режима в зданиях – отопление в холодное время года и кондиционирование в жаркое. Так, по некоторым подсчетам, в США в 2010 г. 23% энергии, расходуемой в зданиях, тратилось на отопление, 15% – на кондиционирование [1]. Эффективным способом снижения объемов потребления электроэнергии на данные потребности представляется использование так называемых “умных” окон, которые способны программируемо менять свою прозрачность в видимой и ближней ИК-областях электромагнитного излучения. Дело в том, что через окна происходит

значительный обмен тепловой энергией между помещением и окружающей средой, и применение “умных” окон позволяет регулировать этот процесс за счет изменения пропускания материала. В качестве функциональных компонентов “умных” окон, отвечающих за их окрашивание и обесцвечивание, рассматриваются фото-, термо- и электрохромные материалы, однако наибольшее внимание исследователей на данный момент привлекают электрохромные материалы, обратимо изменяющие свою прозрачность в результате окислительно-восстановительных реакций, инициированных приложением электрического потенциала [1, 2]. Такие материалы также являются перспективными для использования в качестве компонентов цветочных фильтров, светопропускающих и светоотражающих дисплеев и т.д. [2–4].

Среди электрохромных материалов, наиболее подходящих для использования в “умных” окнах, выделяются оксиды переходных металлов, такие как V_2O_5 , WO_3 , NiO и т.д. [1, 5–15], благодаря

их стабильности на свету при долгосрочном использовании, высокому оптическому контрасту и способности изменять пропускание не только в видимой части спектра, но и в ближнем ИК-диапазоне. В частности, большой интерес вызывают материалы на основе оксида ванадия(V), поскольку он проявляет мультиэлектрохромные свойства: в отличие от многих электрохромных оксидов, он может принимать разную окраску (оранжевую, зеленую, синюю), а также окрашиваться как на катоде, так и на аноде [1, 16, 17].

Известно, что большое влияние на структуру и свойства материала оказывают особенности его получения, такие как метод и параметры синтеза, тип использованного прекурсора и пр. Так, для синтеза материалов на основе V_2O_5 используются такие прекурсоры, как ванадаты аммония и натрия [18, 19], алкоксиды [20, 21], ацетилацетонат ванадила [22, 23]. Однако для получения различных функциональных материалов на основе оксидов металлов нам представляется крайне перспективным использование алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров, так как их применение позволяет тонко регулировать дисперсность, дефектность и другие параметры продуктов [24–27]. Таким образом, цель настоящего исследования – применение алкоксоацетилацетоната ванадила в качестве прекурсора при формировании пленки V_2O_5 , а также изучение ее электрохромных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсора V_2O_5 при формировании пленки методом вращения подложки использовали бутоксиацетилацетонат ванадила, растворенный в C_4H_9OH (х. ч.), концентрация комплекса составляла 0.4 моль/л. Бутоксиацетилацетонат ванадила был предварительно получен путем термической обработки раствора ацетилацетоната ванадила $[VO(C_3H_7O_2)_2]$ в *n*-бутаноле на глицериновой бане при температуре 120°C. Термическая обработка длилась до тех пор, пока с помощью УФ-спектрофотометрии не было установлено, что доля бутоксильных групп в координационном соединении составляет 80% от общего количества лигандов. Полученный раствор прекурсора наносили на очищенную этиловым спиртом стеклянную подложку с подслоем прозрачного электрода из оксида индия-олова, после чего осуществляли вращение подложки до завершения процесса испарения растворителя. Данную процедуру повторяли 3 раза, в результате чего была сформирована

пленка, имеющая зеленый оттенок. Затем образец подвергали термообработке в муфельной печи при температуре 400°C (скорость нагрева – 6 град/мин, длительность термообработки – 2 ч). В результате дополнительной термообработки окраска пленки изменилась на желто-оранжевую. Все описанные ниже измерения и исследования проводили для прокаленной при 400°C пленки. Следует отметить, что удельное сопротивление использованных в работе стеклянных подложек со слоем прозрачного электрода на основе оксида индия-олова не превышало 6 Ом/квadrat.

Рентгенофазовый анализ (РФА) пленки после термообработки при 400°C проводили на дифрактометре Bruker D8-Advance (CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, $E = 40 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$, время накопления сигнала 0.4 с/точка, разрешение 0.02° , диапазон $2\theta 5^\circ\text{--}80^\circ$).

Спектры КР пленки записывали на рамановском спектрометре SOL Instruments Confotec NR500 (объем 100×0.95 , длина волны лазера 633 нм, решетка 1200/750). Мощность лазера составляла 4.8 мВт, время накопления сигнала – 100 с.

ИК-спектры в режиме отражения для пленки V_2O_5 и чистой подложки регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 (время накопления сигнала – 60 с, разрешение – 1 см^{-1}).

Микроструктуру материала исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), в рамках которой также была задействована Кельвин-зондовая силовая микроскопия (КЗСМ) для оценки работы выхода электрона с поверхности пленки V_2O_5 . Анализ поверхности методом АСМ выполняли с помощью микроскопа NT-MDT Solver PRO-M. Для записи использовали проводящие зонды ETALON HA-HR (ScanSens) с покрытием из W_2C с предварительно определенным значением работы выхода электрона (откалиброваны на пиролитическом графите). Сканирование как в режиме записи топографии, так и в режиме КЗСМ выполняли на воздухе.

Для измерения электрохромных свойств была собрана ячейка из полученного образца, электролита и стеклянной подложки со слоем оксида индия-олова. В качестве электролита использовали полимерный состав на основе смеси полиэтиленгликоля, пропиленкарбоната и перхлората лития (отношение количества мономерных звеньев к количеству вещества перхлората лития составляло 8 : 1). Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х

с приставкой для измерения электрохимического импеданса FRA-24M (Electrochemical Instruments), при этом пленка V_2O_5 выступала в качестве рабочего электрода, чистая стеклянная подложка со слоем прозрачного электрода на основе оксида индия-олова – в качестве вспомогательного электрода; электрод сравнения в ходе измерений не использовали. При этом сама ячейка была помещена в камеру спектрофотометра СФ-56 (ОКБ “Спектр”) для параллельной фиксации изменения оптических характеристик пленки V_2O_5 , таких как изменение коэффициента пропускания на длине волны электромагнитного излучения 450 нм и в диапазоне длин волн 200–1100 нм, при различных значениях электрического потенциала и записи циклических вольтамперограмм (ЦВА). Обработку данных, полученных в результате электрохимических измерений, в частности расчет внедренного в образец заряда (значение необходимо для расчета эффективности окрашивания), проводили с помощью программы ES8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование нанесенной оксидной пленки

В первую очередь был исследован фазовый состав образца после прокаливания при 400°C. Так, из дифрактограммы (рис. 1) видно, что сформировалась пленка орторомбического V_2O_5 (пр. гр. $Pmn21$), на это четко указывают рефлексы при 15° и 20°; в целом рефлексы соответствуют карточке ICSD #41030. В то же время все сигналы от пленки V_2O_5 имеют более низкую интенсивность, чем от подслоя на основе оксида индия-олова (структура биксбиита, пр. гр. $Ia3$, карточка PDF #01-089-4598), что наглядно указывает на тонкопленочную структуру пленки и высокую дисперсность составляющих ее частиц.

Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 2а) подтверждают формирование пентаоксида ванадия. Так, можно выделить шесть A_g -мод, относящихся к растяжениям связей V–O и колебаниям кристаллических ячеек вдоль осей a , b , c : 103,

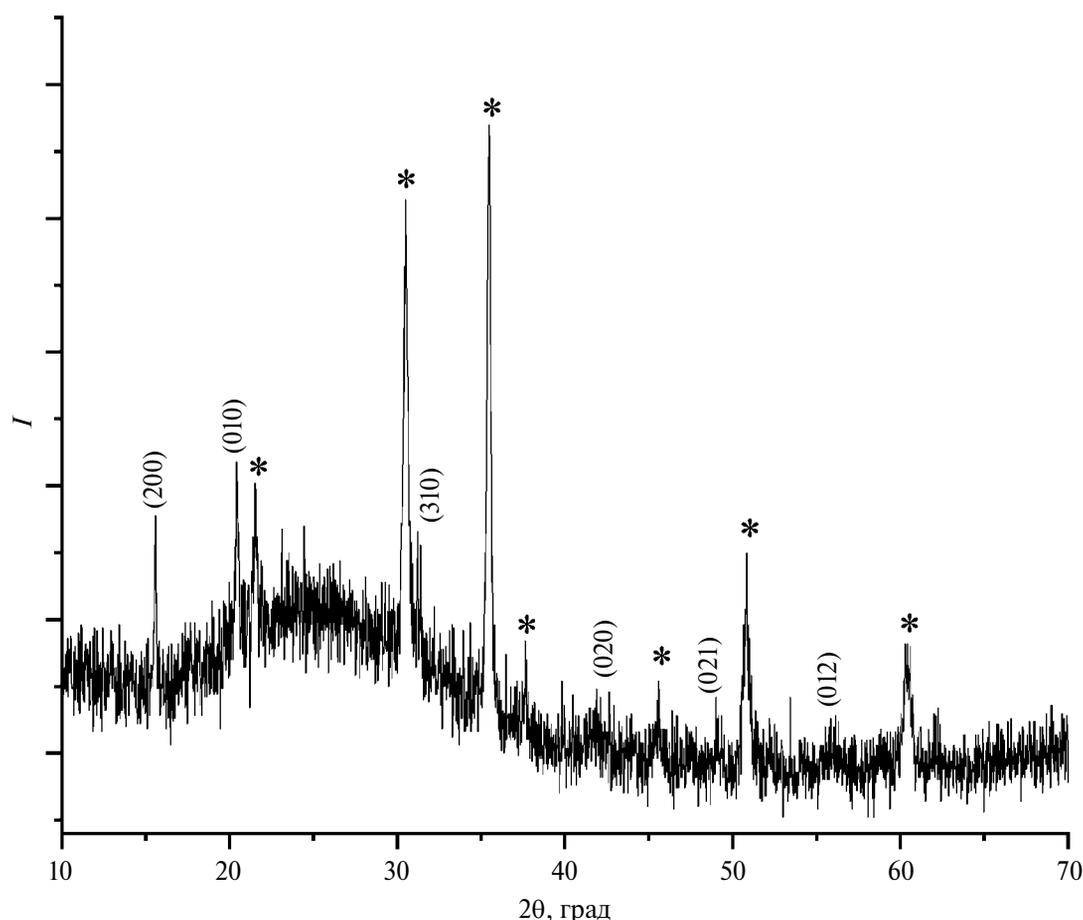


Рис. 1. Дифрактограмма сформированной пленки V_2O_5 . Звездочкой обозначены рефлексы, относящиеся к подслою прозрачного электрода на основе оксида индия-олова.

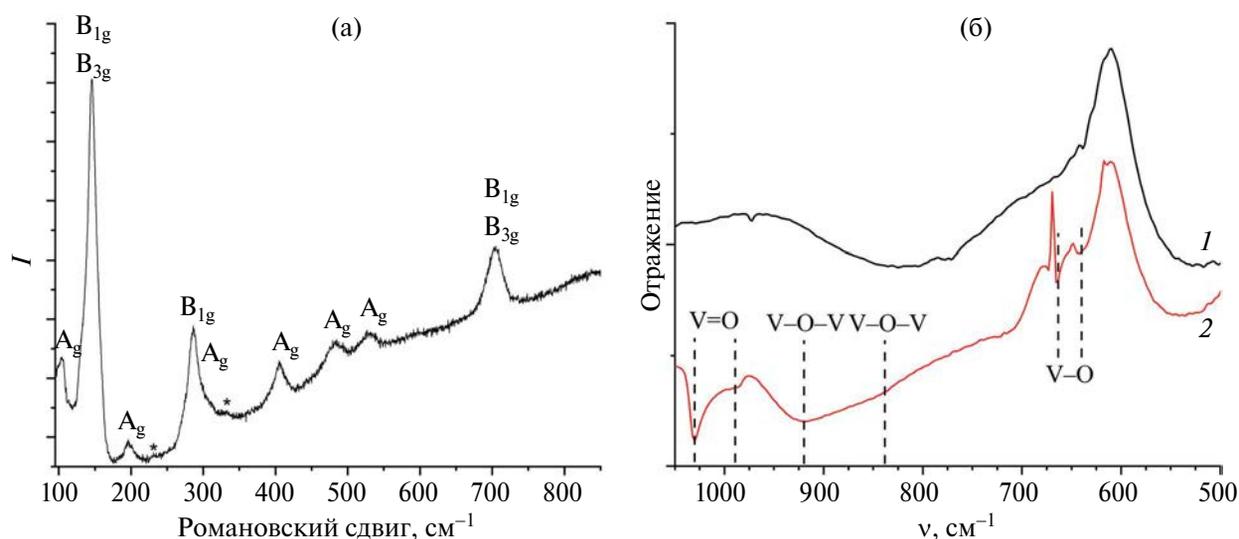


Рис. 2. Результаты КР- (а) и ИК-спектроскопии (б) сформированной пленки V_2O_5 . Звездочкой на КР-спектре обозначены моды, относящиеся к колебаниям с участием катиона V^{4+} . ИК-спектр 1 относится к чистой стеклянной подложке с подслоем прозрачного электрода, ИК-спектр 2 – к подложке с нанесенной пленкой V_2O_5 .

196, 305 (плечо при более интенсивной близкой полосе), 405, 482, 529 cm^{-1} [28–31]. Кроме того, при 145 и 703 cm^{-1} проявляются сочетающиеся моды B_{1g} и B_{3g} , которые относятся к деформациям связи $V-O$ вдоль оси b и растяжению вдоль нее связей $V-O-V$ на концах пирамид, составляющих слои пентаоксида ванадия [28, 30, 31]. Однако можно также выделить очень слабые полосы с максимумами при 232 и 332 cm^{-1} , отмеченные на рис. 2а звездочкой. Это могут быть моды A_g (232 cm^{-1}) и B_g (332 cm^{-1}), относящиеся к колебаниям связей $V^{4+}-O$ (КР-спектры моноклинных фаз VO_2 содержат интенсивные полосы с очень близким к указанному положением максимумов) [32–34]. Таким образом, результаты КР-спектроскопии свидетельствуют о том, что, возможно, сформировался пентаоксид ванадия с относительно большим количеством ионов V^{4+} . Следует также отметить, что ни одна из перечисленных мод не соотносится с модами, которые могли бы относиться к материалу подложки (стекло/оксид индия-олова).

Результаты ИК-спектроскопии отражения (рис. 2б) подтверждают предположения, сделанные ранее при описании КР-спектров. Так, характеристичным для V_2O_5 является положение максимума полосы поглощения, относящейся к колебаниям связи $V=O$, при 1050–1020 cm^{-1} [35], и в нашем случае ее максимум наблюдается при 1030 cm^{-1} . Однако рядом с этой полосой наблюдается плечо при 970–1000 cm^{-1} , которое является характеристичным для VO_2 . Кроме того, полосы поглощения с максимумами при 642, 662 и 921 cm^{-1} также можно отнести к колебаниям связей $V-O-V$

и $V-O$, характеристичных для VO_2 [35–37]. В то же время полоса с максимумом при 921 cm^{-1} начинается от ~680 cm^{-1} , и если вплоть до ~780 cm^{-1} поглощение может объясняться вкладом от подложки, в спектре которой в том же диапазоне присутствует широкая полоса, то после 780 cm^{-1} поглощение начинает расти, хотя в спектре подложки оно остается практически на одном уровне – до ~860 cm^{-1} . Подобное поведение, вероятно, объясняется присутствием широкой полосы поглощения от V_2O_5 , которая, согласно литературным данным, лежит в диапазоне 750–980 cm^{-1} с максимумом при ~828 cm^{-1} [35]. Таким образом, из результатов ИК-спектроскопии также можно сделать вывод о том, что сформированная пленка состоит из частиц V_2O_5 с относительно высоким содержанием ионов V^{4+} .

Микроструктура пленки была исследована методом атомно-силовой микроскопии. Как видно из приведенных топографических изображений (рис. 3), пленка обладает высокой сплошностью, достаточно равномерна (средняя квадратическая шероховатость составляет 11 нм на площади 225 μm^2) и состоит из чуть вытянутых частиц с большим разбросом по размерам: длина варьируется от 60 до 250 нм, а ширина – от 40 до 130 нм. Поверхностный потенциал (рис. 3г) распределен весьма равномерно по поверхности пленки, что свидетельствует о ее однородности. На основе полученных в ходе сканирования в режиме КЗСМ карт распределения поверхностного потенциала была рассчитана работа выхода электрона с поверхности пленки V_2O_5 . Значение данного параметра составило 4.35 ± 0.02 эВ.

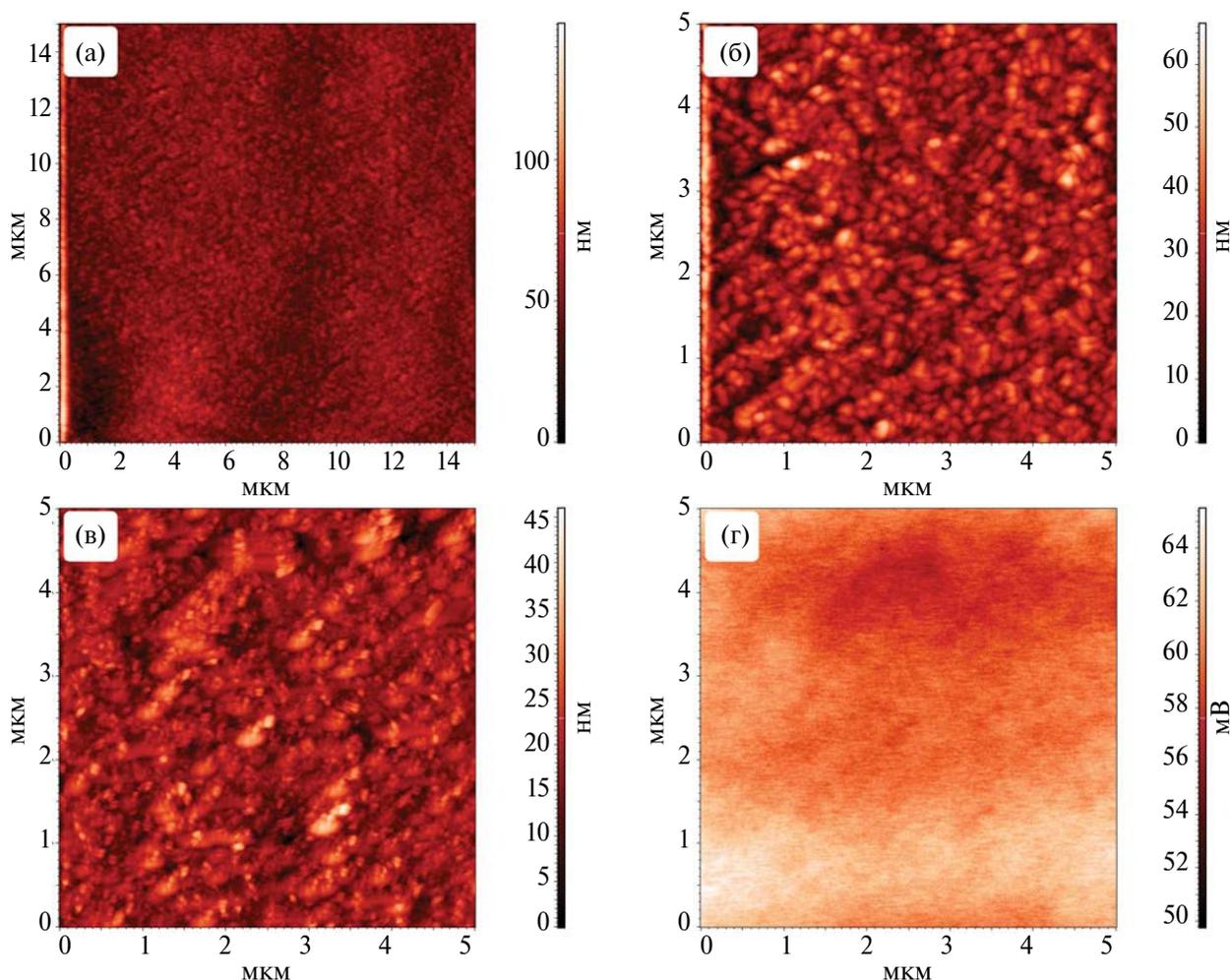


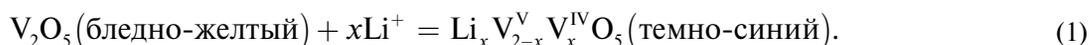
Рис. 3. Результаты АСМ полученной пленки V_2O_5 : а, б, в – топографические изображения, г – карта распределения поверхностного потенциала.

Как правило, пентаоксид ванадия на воздухе имеет значение работы выхода порядка 4.8–5.1 эВ [20, 26, 38–40]. При этом в литературе показано [25, 39], что чем выше дефектность оксида, проявляющаяся в наличии катионов V^{4+} и кислородных вакансий, тем ниже величина работы выхода. Таким образом, полученное нами значение является чрезвычайно низким. Это дополнительно подкрепляет выводы, сделанные на основании данных КР- и ИК-спектроскопии, а также РФА, согласно которым в пленке, имеющей структуру V_2O_5 , содержится заметное количество ионов V^{4+} . Это должно быть связано с использованием в качестве прекурсора бутоксиацетилацетоната ванадила, в котором ванадий находится в степени окисления +4. В результате изначально,

вероятно, получается диоксид ванадия (на что указывает зеленый оттенок пленки, как отмечено в экспериментальной части), который частично окисляется до пентаоксида лишь при термообработке. Интересно, что в ходе термообработки не формируется промежуточный оксид состава V_3O_7 , что можно было бы ожидать в нашем случае с таким высоким содержанием V^{4+} , а все-таки имеет место структура V_2O_5 .

Электрохромные свойства пленки V_2O_5

Как было отмечено во введении, индивидуальный пентаоксид ванадия, как правило, проявляет катодный электрохромизм [41–43]. Соответствующий процесс окрашивания можно описать следующим уравнением:



При этом в видимой части электромагнитного спектра (400–700 нм) происходит уменьшение коэффициента пропускания по мере восстановления ванадия и внедрения ионов лития в структуру оксида. Однако в нашем случае, как видно из результатов измерений электрохромных свойств полученной пленки (рис. 4), она становится прозрачнее в диапазоне длин волн 330–1100 нм по мере восстановления, приобретая бледно-голубой цвет, а в окисленном состоянии обладает оранжево-коричневым оттенком и пониженным пропусканием (рис. 4г). Таким образом, исследуемый материал окрашивается при окислении, а не при восстановлении и, следовательно, проявляет анодный электрохромизм. Данный факт не противоречит имеющимся в литературе сведениям

о свойствах пентаоксида ванадия, поскольку известно, что материалы на его основе способны проявлять мультиэлектрохромизм и окрашиваться как на катоде, так и на аноде [1, 16, 17, 44]. В то же время, согласно литературным данным, для окрашивания на аноде, как правило, требуется допирование V_2O_5 другими элементами [13, 16, 17, 44–48]. В работе [17] показано, что механизм окрашивания на аноде материалов на основе пентаоксида ванадия связан с тем, что имеющиеся на поверхности оксида катионы V^{4+} окисляются и реагируют с кислородом воздуха (или растворенным в электролите), образуя супероксиды оранжевого цвета, и отмечено, что допированный V_2O_5 склонен проявлять мультиэлектрохромизм с окрашиванием не только на катоде, но и на аноде

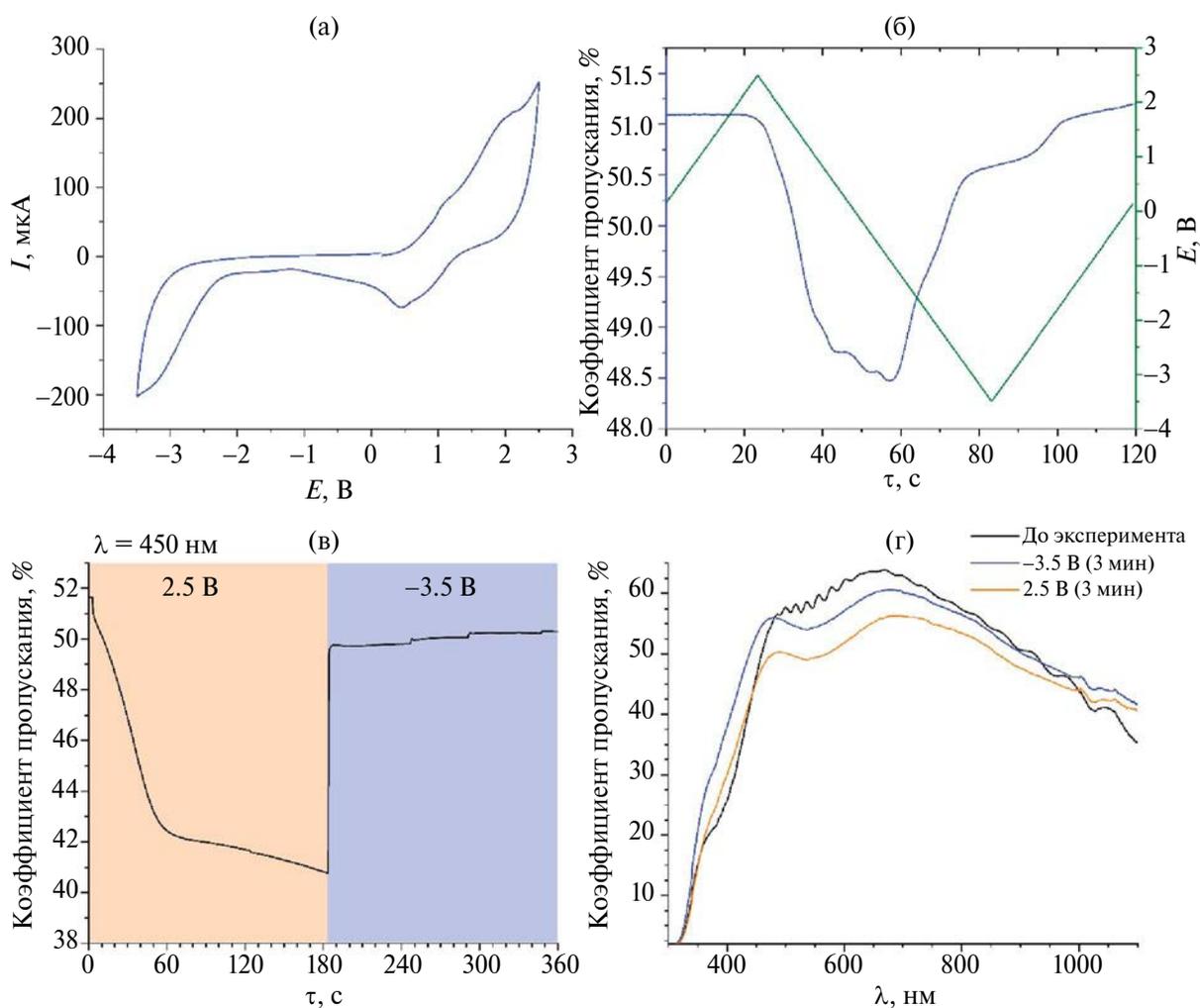


Рис. 4. Результаты измерения электрохромных свойств пленки V_2O_5 : а – ЦВА, записанная со скоростью изменения потенциала 100 мВ/с; б – изменение коэффициента пропускания электрохромной ячейки на основе пленки V_2O_5 при длине волны 450 нм и развертка потенциала во время записи ЦВА; в – изменение коэффициента пропускания ячейки при длине волны 450 нм и выдержке в течение 3 мин при 2.5 и –3.5 В; г – спектры пропускания ячейки в видимом и ближнем ИК-диапазонах до начала измерений и после 3 мин выдержки при различных значениях потенциала.

именно при допировании, так как введение допанта приводит к появлению дефектов. Анодный электрохромизм полученной нами оксидной пленки можно объяснить высоким содержанием в нем катионов V^{4+} , что подтверждают результаты ИК- и КР-спектроскопии, а также низкое значение работы выхода электрона. Только в нашем случае, как отмечено в предыдущем разделе, удалось добиться высокого содержания V^{4+} в структуре V_2O_5 не за счет допирования, а за счет использования соединения ванадия(IV) в качестве прекурсора и выбранного режима термообработки пленки.

При рассмотрении циклической вольтамперограммы (рис. 4а) можно выделить два пика на анодной ветви ЦВА (с максимумами при 1.06 В и ~2.2 В) и два на катодной (с максимумами при 0.45 В и около -3.5 В). Рассматривая пики на анодной ветви, необходимо отметить, что окрашивание начинается только при достижении потенциала 2.2 В. Вероятно, оба пика относятся к окислению V^{4+} до V^{5+} , но формирование супероксидов происходит только при ~2.2 В. Далее на катодной ветви окрашивание некоторое время продолжается. В ходе этого процесса можно выделить несколько точек перегиба на кривой изменения коэффициента пропускания пленки при 450 нм (рис. 4б): около 1, 0.8, 0.1 и -0.6 В. Указанные точки находятся в начале (1, 0.8 В) и в конце (0.1, -0.6 В) пика с максимумом при 0.45 В. Можно предположить, что при данных значениях потенциала пленка, находясь на катоде, темнеет в результате частичного восстановления V^{5+} до V^{4+} и интеркаляции ионов лития в структуру материала по аналогии с обычным механизмом катодного окрашивания V_2O_5 . Однако при -0.96 В начинается процесс обесцвечивания пленки, причем на соответствующей кривой на рис. 4б можно наблюдать точки перегиба около -2 В на катодной ветви и около -2.41 В на анодной. При этом на ЦВА около -1 В начинается широкий малоинтенсивный эффект, постепенно переходящий в значительно более интенсивный по силе тока с максимумом около -3.5 В. Оба отмеченных эффекта можно отнести к процессам интеркаляции ионов лития между слоями оксида и восстановлению V^{5+} до V^{4+} .

Оптический контраст материала (разность в коэффициенте пропускания между окрашенным и бесцветным состояниями) зависит от многих факторов, таких как его микроструктура, состав электролита, кинетика окрашивания/обесцвечивания, приложенная разность потенциалов и т.д. В нашем случае максимальный

оптический контраст на длине волны 450 нм был получен в ходе выдержки образца в течение 180 с при постоянных значениях потенциала (2.5 В для окрашивания и -3.5 В для обесцвечивания, рис. 4в) и составил ~10%. В литературе встречается мало данных по оптическому контрасту в случае анодного электрохромизма V_2O_5 , и в основном они приводятся для допированного оксида. Так, при допировании литием оптический контраст между “оранжевым” и “синим” состояниями составляет 2.5% [17]; при допировании молибденом он равен уже ~35% [16], однако в обоих случаях “оранжевое” состояние более прозрачное, чем “синее”, в отличие от результатов нашего исследования. Из рис. 4в также можно заметить, что процессы окрашивания и обесцвечивания несимметричны – обесцвечивается пленка гораздо быстрее. Так, время окрашивания, за которое достигается 80% от общей величины оптического контраста при окрашивании, составляет 50 с, а время обесцвечивания – всего 1 с. Такая большая разница в кинетике двух процессов может объясняться различными факторами, которые требуют дополнительного изучения. Если скорость обесцвечивания, безусловно, очень высокая для электрохромного материала на основе оксида металла, то скорость окрашивания является относительно низкой. Чтобы убедиться в этом, можно сравнить полученные результаты с данными работы [17], где время окрашивания и обесцвечивания составляло 11.2 и 3.7 с соответственно, или работы [49] (5.6 и 6 с). Тем не менее следует подчеркнуть, что в работе [17] достигается меньший оптический контраст, и материал, скорее, склонен к катодному электрохромизму, чем к анодному, а в [49] исследуется композит V_2O_5 /графен, в котором присутствие графена оказывает большое влияние на кинетику протекающих процессов. Кроме того, в процитированных работах, как и в подавляющем большинстве других исследований, электрохромные свойства исследуются при использовании жидкого электролита, например, раствора перхлората лития в пропиленкарбонате. Такой электролит обеспечивает более быстрое протекание процессов окрашивания и обесцвечивания, а также влияет на глубину и эффективность окрашивания, но его использование в реальных устройствах затруднено вследствие более строгих требований к герметичности электрохромного элемента, чем в случае использованного нами полимерного электролита.

С помощью полученных данных нами проведен расчет эффективности окрашивания материала по формуле:

$$\eta = \frac{\lg\left(\frac{T_{\text{обесцв}}}{T_{\text{окр}}}\right)}{Q}, \quad (2)$$

где η – эффективность окрашивания, $T_{\text{обесцв}}$ – коэффициент пропускания при длине волны 450 нм в обесцвеченном состоянии, $T_{\text{окр}}$ – коэффициент пропускания при длине волны 450 нм в окрашенном состоянии, Q – плотность заряда (величина внедренного в пленку заряда, деленная на единицу площади). В итоге эффективность окрашивания в нашем случае составляет 12.36 см²/Кл. Этот показатель выше, чем для ряда материалов на основе V₂O₅ (в работе [50] эффективность окрашивания составила всего 4.2 см²/Кл), но находится вблизи нижней границы диапазона значений, которые считаются приемлемыми для электрохромных материалов.

Таким образом, на основании результатов изучения функциональных свойств можно сделать вывод, что полученная нами пленка V₂O₅ демонстрирует анодный электрохромизм благодаря высокому содержанию V⁴⁺ и после оптимизации используемой методики ее формирования может быть востребована для применения в различных электрохромных устройствах, например в “умных” окнах. Представляется перспективным дальнейшее исследование влияния различных факторов (от условий синтеза до химического состава) на электрохромные свойства материалов на основе V₂O₅, получаемых с применением в качестве прекурсора алкоксоацетилацетонатов ванадила.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования изучен процесс формирования пленки V₂O₅ с использованием алкоксоацетилацетоната ванадила в качестве прекурсора. В качестве прекурсора оксида использовали бутоксиацетилацетонат ванадила. Методами РФА, ИК- и КР-спектроскопии установлено, что полученная пленка имеет структуру V₂O₅ в орторомбической модификации с заметным содержанием катионов V⁴⁺. Достаточно низкое значение работы выхода электрона (4.35 ± 0.02 эВ) также указывает на высокую дефектность пленки, подтверждая выводы спектральных методов анализа. С точки зрения микроструктуры материал состоит из чуть вытянутых частиц длиной 60–250 нм и шириной 40–130 нм. Измерение электрохромных свойств

образца позволило установить, что пленка становится прозрачнее на катоде и окрашивается на аноде ввиду достаточно высокого содержания катионов V⁴⁺. Величина оптического контраста при длине волны 450 нм составила ~10%, а эффективность окрашивания – 12.36 см²/Кл. Показано, что материал проявляет высокую скорость обесцвечивания (время обесцвечивания составляет 1 с). Таким образом, дальнейшее исследование процесса получения пленок на основе V₂O₅ с использованием алкоксоацетилацетонатов ванадила представляется перспективным с точки зрения создания новых электрохромных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-01249), <https://rscf.ru/project/23-73-01249/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Granqvist C.G.* // *Thin Solid Films*. 2014. V. 564. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002>
2. *Mortimer R.J.* // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. V. 41. № 1. P. 241. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100344>
3. *Gu C., Jia A.B., Zhang Y.M. et al.* // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 18. P. 14679. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c01055>
4. *Mortimer R.J., Dyer A.L., Reynolds J.R.* // *Displays*. 2006. V. 27. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.1016/j.displa.2005.03.003>
5. *Ataalla M., Afify A.S., Hassan M. et al.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 491. P. 43. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.050>
6. *Wojcik P.J., Santos L., Pereira L. et al.* // *Nanoscale*. 2015. V. 7. № 5. P. 1696. <https://doi.org/10.1039/c4nr05765a>
7. *Wen R.T., Niklasson G.A., Granqvist C.G.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. № 18. P. 9319. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01715>
8. *Liu Q., Chen Q., Zhang Q. et al.* // *J. Mater. Chem. C: Mater.* 2018. V. 6. № 3. P. 646. <https://doi.org/10.1039/c7tc04696k>
9. *Avendaño E., Berggren L., Niklasson G.A. et al.* // *Thin Solid Films*. 2006. V. 496. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.183>

10. Xiong C., Aliev A.E., Gnade B. et al. // ACS Nano. 2008. V. 2. № 2. P. 293.
<https://doi.org/10.1021/nn700261c>
11. Scherer M.R.J., Li L., Cunha P.M.S. et al. // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 9. P. 1217.
<https://doi.org/10.1002/adma.201104272>
12. Costa C., Pinheiro C., Henriques I. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 10. P. 5266.
<https://doi.org/10.1021/am301213b>
13. Mjejri I., Gaudon M., Rougier A. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2019. V. 198. № December 2018. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.04.010>
14. Kozlov D.A., Kozlova T.O., Shcherbakov A.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1088.
<https://doi.org/10.1134/S003602362007013X>
15. Parshina L.S., Novodvorsky O.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1234.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621080209>
16. Jin A., Chen W., Zhu Q. et al. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 22. P. 6408.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.047>
17. Zanarini S., Di Lupo F., Bedini A. et al. // J. Mater. Chem. C: Mater. 2014. V. 2. № 42. P. 8854.
<https://doi.org/10.1039/c4tc01123f>
18. Gorobtsov F.Yu., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 1094.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070105>
19. Liu Q., Li Z.F., Liu Y. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 6127.
<https://doi.org/10.1038/ncomms7127>
20. Meyer J., Zilberberg K., Riedl T. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. № 3. P. 033710.
<https://doi.org/10.1063/1.361139>
21. Chen C.P., Chen Y.D., Chuang S.C. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 33. P. 3859.
<https://doi.org/10.1002/adma.201102142>
22. Matamura Y., Ikenoue T., Miyake M. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2021. V. 230. P. 111287.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111287>
23. Piccirillo C., Binions R., Parkin I.P. // Chem. Vap. Deposition. 2007. V. 13. № 4. P. 145.
<https://doi.org/10.1002/cvde.200606540>
24. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1416.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090138>
25. Gorobtsov P.Yu., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // Colloids Interfaces. 2023. V. 7. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.3390/colloids7010020>
26. Gorobtsov P.Yu., Mokrushin A.S., Simonenko T.L. et al. // Materials. 2022. V. 15. № 21. P. 7837.
<https://doi.org/10.3390/ma15217837>
27. Gorobtsov P.Y., Fisenko N.A., Solovey V.R. et al. // Colloids Interface Sci. Commun. 2021. V. 43. P. 100452.
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100452>
28. Zhou B., He D. // J. Raman Spectrosc. 2008. V. 39. № 10. P. 1475.
<https://doi.org/10.1002/jrs.2025>
29. Baddour-Hadjean R., Marzouk A., Pereira-Ramos J.P. // J. Raman Spectrosc. 2012. V. 43. № 1. P. 153.
<https://doi.org/10.1002/jrs.2984>
30. Clauws P., Broeckx J., Vennik J. // Phys. Status Solidi B. 1985. V. 131. № 2. P. 459.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221310207>
31. Abello L., Husson E., Repelin Y. et al. // Spectrochim. Acta. 1983. V. 39A. № 7. P. 641.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(83\)80040-3](https://doi.org/10.1016/0584-8539(83)80040-3)
32. Schilbe P. // Physica B. 2002. V. 316-317. P. 600.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00584-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00584-7)
33. Wei J., Ji H., Guo W. et al. // Nat. Nanotechnol. 2012. V. 7. № 6. P. 357.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2012.70>
34. Ji Y., Zhang Y., Gao M. et al. // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 4854.
<https://doi.org/10.1038/srep04854>
35. Botto I.L., Vassallo M.B., Baran E.J. et al. // Mater. Chem. Phys. 1997. V. 50. P. 267.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)01940-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)01940-8)
36. Bodurov G., Ivanova T., Abrashev M. et al. // Phys. Procedia. 2013. V. 46. P. 127.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.07.054>
37. Vedeanu N., Cozar O., Stanescu R. et al. // J. Mol. Struct. 2013. V. 1044. P. 323.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.01.078>
38. Zhang H., Wang S., Sun X. et al. // J. Mater. Chem. C: Mater. 2017. V. 5. № 4. P. 817.
<https://doi.org/10.1039/c6tc04050k>
39. Choi S.G., Seok H.J., Rhee S. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 878. P. 160303.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160303>
40. Peng H., Sun W., Li Y. et al. // Nano Res. 2016. V. 9. № 10. P. 2960.
<https://doi.org/10.1007/s12274-016-1181-z>
41. Vernardou D. // Coatings. 2017. V. 7. № 2. P. 24.
<https://doi.org/10.3390/coatings7020024>
42. Iida Y., Kaneko Y., Kanno Y. // J. Mater. Process. Technol. 2008. V. 197. № 1-3. P. 261.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.06.032>
43. Tong Z., Hao J., Zhang K. et al. // J. Mater. Chem. C: Mater. 2014. V. 2. № 18. P. 3651.
<https://doi.org/10.1039/c3tc32417f>
44. Jin A., Chen W., Zhu Q. et al. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. № 6. P. 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.10.001>
45. Cholant C.M., Westphal T.M., Balboni R.D.C. et al. // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. № 5. P. 1509.
<https://doi.org/10.1007/s10008-016-3491-1>
46. Patil C.E., Tarwal N.L., Jadhav P.R. et al. // Curr. Appl. Phys. 2014. V. 14. № 3. P. 389.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.12.014>

47. Panagopoulou M., Vernardou D., Koudoumas E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 1. P. 70.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09018>
48. Panagopoulou M., Vernardou D., Koudoumas E. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 321. P. 134743.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134743>
49. Koo B.R., Bae J.W., Ahn H.J. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 9. P. 12325.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.148>
50. Surca A.K., Dražić G., Mihelčič M. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2019. V. 196. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.03.017>

APPLICATION OF VANADYL ALKOXOACETYLACETONATE IN FORMATION OF V₂O₅ ELECTROCHROMIC FILMS

P. Y. Gorobtsov^{a, *}, A. S. Mokrushin^a,
N. P. Simonenko^a, E. P. Simonenko^a, N. T. Kuznetsov^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia

*e-mail: phigoros@gmail.com

Crystal structure, morphology and electrochromic properties of V₂O₅ film, prepared using vanadyl alkoxyacetylacetonate as precursor, were studied. We have shown that the obtained vanadium pentoxide contains significant amount of V⁴⁺ cations, which is indicated by low electron work function among other things. This results in material possessing anodic electrochromism – coloring upon oxidation – with rapid bleaching process (1 s upon necessary potential application). Anodic coloration is observed in the whole visible light spectrum, as well as in near IR region up to 1100 nm. Obtained data show high prospects for approach to formation of V₂O₅-based films using vanadyl acetylacetonate as precursor and application of such films as components of smart windows and displays, optical properties of which could be controlled by electrical current application.

Keywords: vanadium oxide, vanadium pentoxide, electrochromism, alkoxyacetylacetonate, electrochromic materials

УДК 546.261:28+546.832:27

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$

© 2024 г. Е. П. Симоненко^{a, *}, А. С. Мокрушин^a, И. А. Нагорнов^a,
В. М. Сапронова^{a, b}, Ю. М. Горбань^{a, b}, Ф. Ю. Горобцов^a,
Т. Л. Симоненко^a, Н. П. Симоненко^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

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

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 11.01.2024 г.

Принята к публикации 12.01.2024 г.

Разработан метод получения нанокompозита, содержащего максеновое ядро $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ и поверхностные слои оксида ванадия, допированного титаном, путем относительно низкотемпературного частичного окисления многослойного максена – двумерного карбида ванадия-титана. Показано, что в ходе окисления в воздушной атмосфере исходного $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ при температуре 250°C сохраняется микроструктура аккордеоноподобных агрегатов с некоторым повышением пористости составляющих их слоев и увеличением их толщины за счет образования V_2O_5 . При этом отмечено сохранение структуры максена с уменьшением межплоскостного расстояния от 10.3 (исходный порошок $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$) до 7.3 Å. Рамановская спектроскопия подтвердила образование оксида ванадия. Методом Кельвин-зондовой силовой микроскопии установлено, что при образовании нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$ происходит уменьшение работы выхода электрона с 4.88 ($Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$) до 4.68 эВ. Для слоев $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$, нанесенных с применением метода микроплоттерной печати, комплексно изучены хемосенсорные свойства по отношению к ряду газообразных аналитов (H_2 , CO, NH_3 , NO_2 , C_6H_6 , C_3H_6O , CH_4 , C_2H_5OH и O_2). При повышенных температурах детектирования (125–200°C) зафиксирована высокая чувствительность на кислород (10% O_2) и NO_2 (100 ppm); во всем интервале температур (25–200°C) имеются заметные отклики на влажность (50% RH). При комнатной температуре детектирования отмечена хорошая чувствительность по отношению к ацетону, этанолу и аммиаку.

Ключевые слова: максен, хеморезистивный газовый сенсор, микроплоттерная печать, V_2ST_x , Ti_2ST_x , V_2O_5 , VO_2 , TiO_2

DOI: 10.31857/S0044457X24040185, EDN: ZWWMGX

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие газовой сенсорики из-за вновь возникающих задач или усугубления существующих проблем требует перехода к мультисенсорным системам для анализа сложных газовых сред, в том числе при повышенной влажности [1–9], что является критически важным при неинвазивной диагностики по экспресс-анализу выдоха [10–14]. Это обусловлено недостаточной селективностью наиболее распространенных рецепторных материалов. В связи с этим стоит острая задача создания максимально широкой библиотеки газочувствительных материалов со значительно различающейся селективностью по отношению к широкому кругу веществ [15]. Поэтому синтез и изучение новых

рецепторных материалов являются чрезвычайно актуальной задачей.

Еще одной целью в области химической газовой сенсорики является миниатюризация сенсорных элементов для их интеграции в устройства портативной электроники [16, 17]. Это ставит несколько задач, а именно: адресное и высокоточное нанесение рецепторного материала с минимальным размером “пикселя” и снижение температуры детектирования с целью экономии энергопотребления.

Первая проблема может быть эффективно решена с помощью современных печатных технологий [18–22], которые за счет управления свойствами так называемых функциональных чернил могут

регулировать размер отдельных элементов печати и минимизировать их до уровня единиц и десятков микрометров [23, 24].

Решение второго вопроса связано с применением некоторых 2D-наноматериалов, например, слоистых халькогенидов металлов (MoS_2 , SnS , WSe_2 и др.), графена и нового класса наноматериалов – максенов, для которых отмечена возможность использования низких рабочих температур (вплоть до комнатной) [25–30].

Так, в литературных источниках имеются сведения о перспективности применения максенов для детектирования аммиака, летучих органических веществ (этанола, ацетона, толуола и др.) при комнатной температуре [31–33]. Основная часть публикаций по данной тематике описывает поведение титансодержащих двумерных карбидов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ и Ti_2CT_x [34–39]. Однако имеются и единичные исследования, в которых показана возможность применения в качестве газочувствительного материала и ванадийсодержащего максена V_2CT_x [40–44]. Так, в работе [45] для V_2CT_x обнаружено влияние на сенсорные свойства травящей системы: в результате применения системы $\text{LiF}-\text{HCl}$ для продукта наблюдалась повышенная чувствительность к метану, а при использовании плавиковой кислоты – к ацетону и метанолу. В исследовании [44] показана чувствительность V_2CT_x к неполярным газам (включая водород и метан) с низким пределом обнаружения (до 2 и 25 ppm). Эффект интеркаляции катионов натрия при пропитке максена V_2CT_x раствором NaOH , положительно влияющий на низкотемпературное детектирование NO_2 , описан в работе [43].

В еще меньшем количестве работ были исследованы сенсорные свойства сложных ванадий- и титансодержащих максенов. Для сложного двумерного карбида TiVCT_x в литературе описано только применение в составе литий-ионных аккумуляторов [46–50]. Что касается хемосенсорного применения, то имеется лишь наша предыдущая статья [51], посвященная изучению газовой чувствительности максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ по отношению к влажности, аммиаку и некоторым летучим органическим соединениям.

При интересных преимуществах индивидуальных максенов неоспоримыми являются и их недостатки, прежде всего низкие отклики (часто доли процентов) и плохие кинетические свойства. Решение этих проблем представляется в сочетании положительных свойств максенов и полупроводниковых свойств оксидов металлов, являющихся

классическими чувствительными материалами газовых сенсоров [39, 52–57]. Так, в нашем предыдущем исследовании [53] для композиционного материала $\text{V}_2\text{CT}_x/\text{V}_3\text{O}_7$, полученного в результате частичного окисления максена V_2CT_x при температуре 250°C , отмечена повышенная более чем на порядок чувствительность при детектировании ряда аналитов, включая аммиак, диоксид азота и влажность. В работе [41] для нанокompозита $\text{V}_2\text{CT}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ с микроструктурой, подобной ежу, установлена повышенная чувствительность и селективность детектирования ацетона при комнатной температуре с пределом обнаружения 250 ppb.

Цель настоящей работы – получение нанокompозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ в результате относительно низкотемпературного частичного окисления максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ и исследование его сенсорных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Для синтеза МАХ-фазы $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$ использовали порошки титана (>99%, ООО “Снабтехмет”), ванадия (99.9%, 0.5–100 мкм, ООО “РусХим”), алюминия ($\geq 98\%$, ООО “РусХим”), графита (>99.99%, ООО “Особо чистые вещества”), KBr (х. ч., ООО “РусХим”), для селективного травления атомов алюминия в составе МАХ-фазы $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$ – плавиковую кислоту (50%, ч., Microgr ULSI) и соляную кислоту (х. ч., ООО “РусХим”).

Базовая методика получения исходной МАХ-фазы $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$ подробно описана в статьях [53, 58, 59]. Использована модификация синтеза в защитном расплаве солей [60–64] при избытке алюминия и недостатке углерода во избежание образования примесей карбида титана, т.е. соотношение компонентов $n(\text{Ti}) : n(\text{V}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 0.2 : 1.8 : 1.2 : 1.8$. К полученной смеси порошков добавляли предварительно осушенный порошок бромида калия KBr в массовом соотношении $m(\text{Ti} + \text{M} + \text{Al} + \text{C}) : m(\text{KBr}) = 1 : 1$. Температура синтеза составляла 1100°C , длительность выдержки – 5 ч.

Для получения максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ использовали смесь концентрированных плавиковой и соляной кислот в объемном соотношении 3 : 2. В 20 мл раствора кислот вводили МАХ-фазу в количестве 1 г, температура синтеза составляла $90 \pm 2^\circ\text{C}$, длительность – 5 сут [53, 65]. Полученные порошки многослойных максенов отделяли центрифугированием, образцы промывали дистиллированной водой до pH ~6–7. После промывки максенов и удаления с использованием

центрифугирования твердых примесей (неотравленной МАХ-фазы и примесных карбидов ванадия и титана) образцы многослойных $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ выделяли и сушили в вакууме при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$.

С целью получения функциональных чернил для микроплоттерной печати рецепторных слоев на специализированных датчиках [18, 58] порошок максена диспергировали в 1-бутаноле (ч. д. а., ХимМед) в ультразвуковой бане. Сушку нанесенных покрытий выполняли при температуре 100°C в вакууме, далее образец датчика хранили на воздухе при обычной влажности.

Для увеличения сенсорных откликов рецепторного слоя максена выполняли его частичное окисление в атмосфере воздуха в течение 5 ч при температуре 250°C , выбранной в результате анализа термического поведения $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ в токе воздуха.

Рентгенограммы образцов записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_α , разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database (COD).

Раман-спектры регистрировали на рамановском спектрометре SOL Instruments Confotec NR500 (объектив $20\times$, лазер 633 нм). Во избежание окислительных процессов, характерных для максенов при локальном повышении температуры под действием лазера, мощность на образцах не превышала 1.6 мВт. Решетка: 600, время накопления сигнала составляло 60 с. Для *in situ* эксперимента с нагревом использовали столик Linkam THMS600, температурный шаг составлял 25 или 50°C , скорость нагрева – 10 град/мин, в каждой точке образец выдерживали в течение 10 мин, после чего проводили запись Раман-спектра.

Термическое поведение синтезированного порошка максена в токе воздуха и аргона (скорость потока 250 мл/мин) изучено с применением синхронного ДСК–ДТА–ТГА-анализатора SDT-Q600 (TA Instruments) в алюминиевых тиглях со скоростью нагрева 10 град/мин в диапазоне температур 25– 600°C .

Работу выхода электронов с поверхности материалов определяли с помощью Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ), которую выполняли на атомно-силовом микроскопе NT-MDT Solver Pro-M (NT-MDT, Россия). Измерения проводили

на воздухе. Применяли зонд серии ETALON NA-HR с проводящим покрытием на основе W_2C .

Исследование особенностей микроструктуры образцов исходного максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ и полученного нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$ осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью двухлучевого сканирующего электронно-ионного микроскопа FIB-SEM TESCAN AMBER (Tescan s.r.o., Чехия), ускоряющее напряжение 2 кВ, а также просвечивающего сканирующего микроскопа JEM-1011 (JEOL, Япония).

Измерения газочувствительных свойств нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$ проводили на специализированной прецизионной установке [66–68]. Газовую среду в кварцевой ячейке создавали с помощью контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 50, 100 и 200 мл/мин. Температуру сенсорного элемента регулировали с использованием встроенного платинового микронагревателя, предварительно откалиброванного с помощью тепловизора Testo 868. Полученные покрытия рецепторных материалов изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам (поверочные газовые смеси в воздухе): H_2 , CO, NH_3 , NO_2 , бензолу (C_6H_6), ацетону (C_3H_6O), метану (CH_4), этанолу (C_2H_5OH) и кислороду (O_2). Для построения базовой линии газов применяли синтетический воздух, а при детектировании кислорода – азот высокой чистоты (марка 6.0, чистота 99.9999%). Электрическое сопротивление пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм. Некоторая часть измерений выполнена при комнатной температуре ($23 \pm 1^\circ\text{C}$).

Отклик на все газы рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{|R_{BL} - R_g|}{R_{BL}} \times 100\%, \quad (1)$$

где R_{BL} – сопротивление базовой линии (для определения кислорода в качестве базовой линии использовали азот, для других газов – синтетический воздух), R_g – сопротивление при заданной концентрации газа-аналита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование полученного максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ и его термического поведения на воздухе

На рентгенограмме полученного черного порошка максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ (рис. 1, рентгенограмма 2)

наблюдается смещение рефлекса (002) с 13.6° до 8.6° , связанное с увеличением межплоскостного расстояния с 6.5 до 10.3 \AA в результате удаления связывающих слоев атомов алюминия. При этом

полностью отсутствуют примеси кубических карбидов ванадия и титана [69], примесь же исходной МАХ-фазы $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$, по структуре близкой к V_2AlC [70], минимальна.

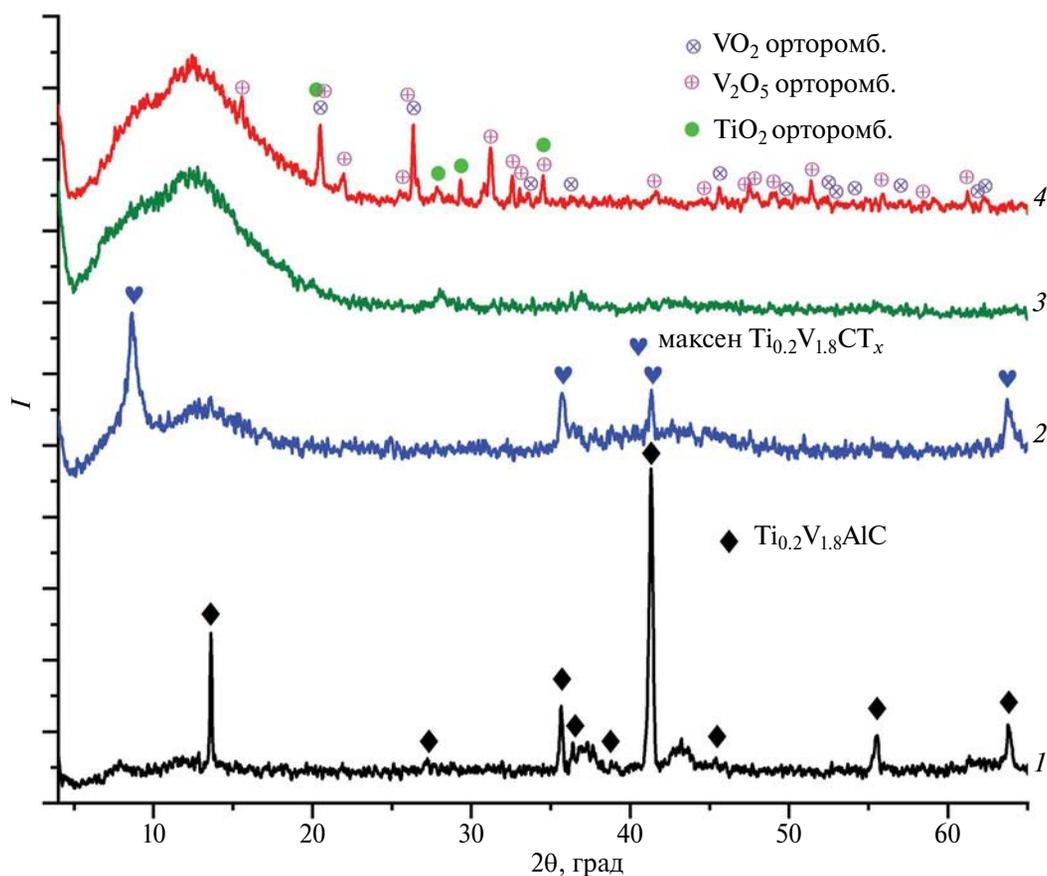


Рис. 1. Рентгенограммы исходного порошка МАХ-фазы $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{AlC}$ (1), полученного многослойного максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ (2), а также продуктов, образовавшихся в результате нагрева до температуры 600°C в режиме термического анализа в токе аргона (3) и воздуха (4).

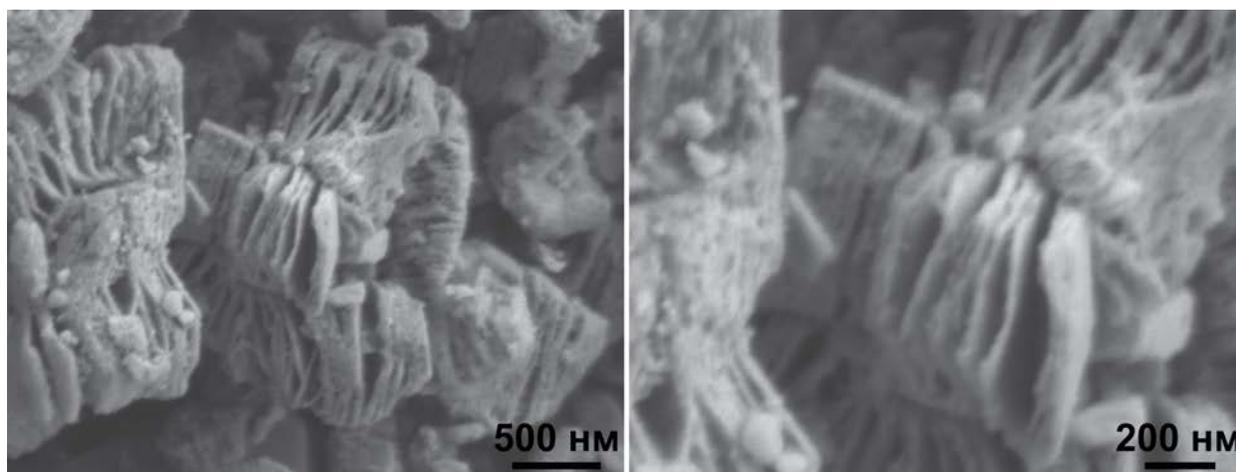


Рис. 2. Микроструктура агрегатов максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ по данным РЭМ.

Микроструктура полученного порошка (рис. 2, 3) является типичной для недезаминированного максена и представляет собой достаточно крупные аккордеоноподобные агрегаты длиной до 1.2–1.5 мкм и диаметром 500–1000 нм. При этом составляющие их малослойные стопки максенов толщиной преимущественно 20–62 нм (минимальная измеренная толщина ~8–12 нм), несмотря на достаточно осязаемое расслоение, связаны за счет межмолекулярных взаимодействий.

Работа выхода для индивидуального $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ составила 4.88 ± 0.07 эВ, что очень близко к рассчитанному *ab initio* значению работы выхода для максена V_2C , лишенного функциональных групп [71]. Однако очевидно, что в этом случае максен должен содержать достаточно большое количество концевых групп F и Cl, присутствие которых должно приводить

к росту работы выхода до ~5.2 эВ (только фтор) или ~6.6 эВ (только хлор) [71]. Пониженное по сравнению с теоретическим значение работы выхода можно объяснить условиями измерений. КЗСМ проводили на воздухе, из-за чего на поверхности материала присутствует слой адсорбированной воды, которая может снизить значение работы выхода.

Исследование термического поведения полученного порошка максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ при нагреве в токе аргона и воздуха выполнено в интервале 25–600°C (рис. 4). Согласно ДСК/ТГА в токе аргона (рис. 4а), в указанном температурном интервале без окисления наблюдается ступенчатая потеря массы на 9.8%, связанная с удалением сорбированных молекул, прежде всего воды, а также с отщеплением поверхностных функциональных групп [72]. РФА продукта, полученного после термической обработки

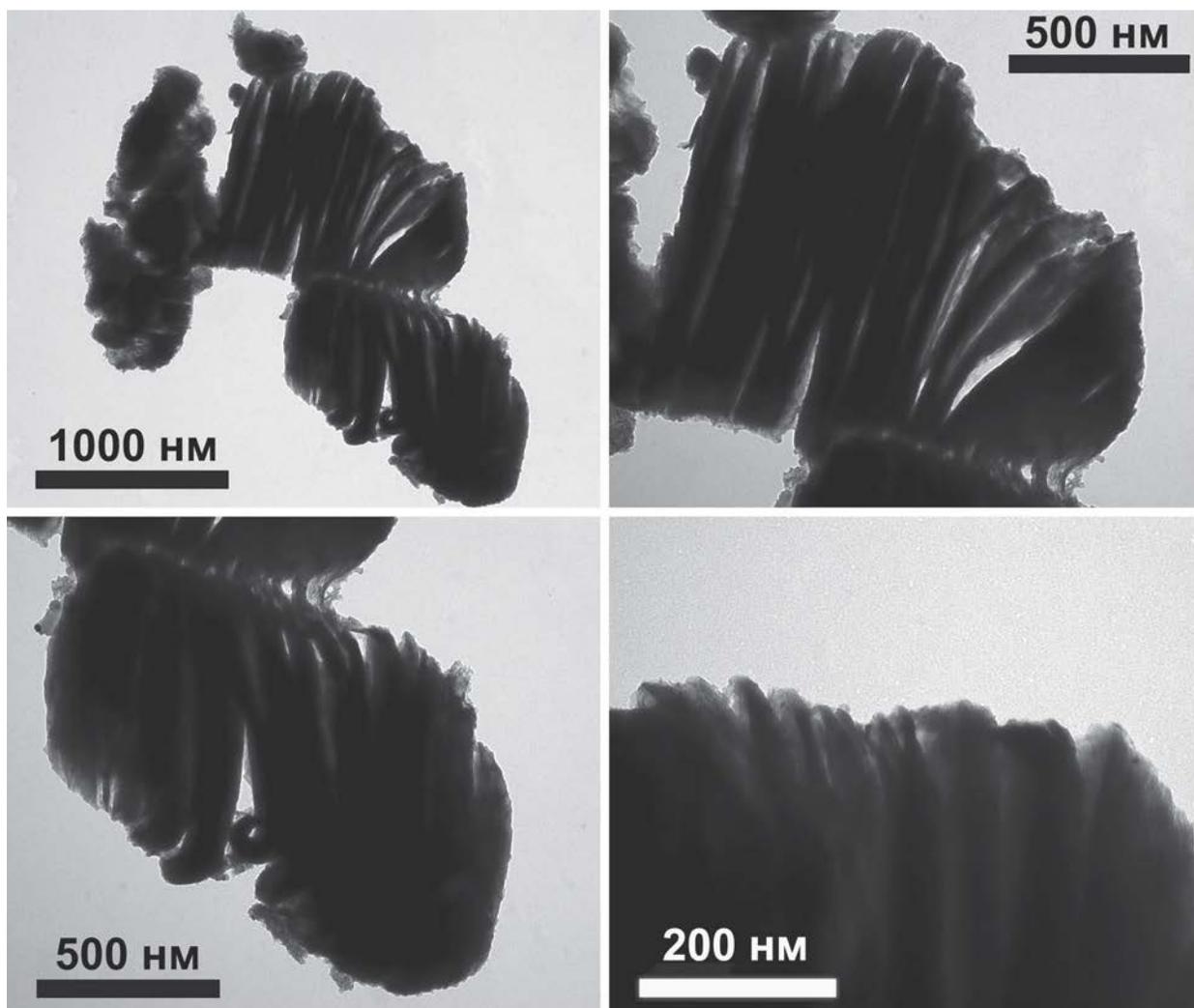


Рис. 3. Микроструктура аккордеоноподобного максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$, по данным ПЭМ.

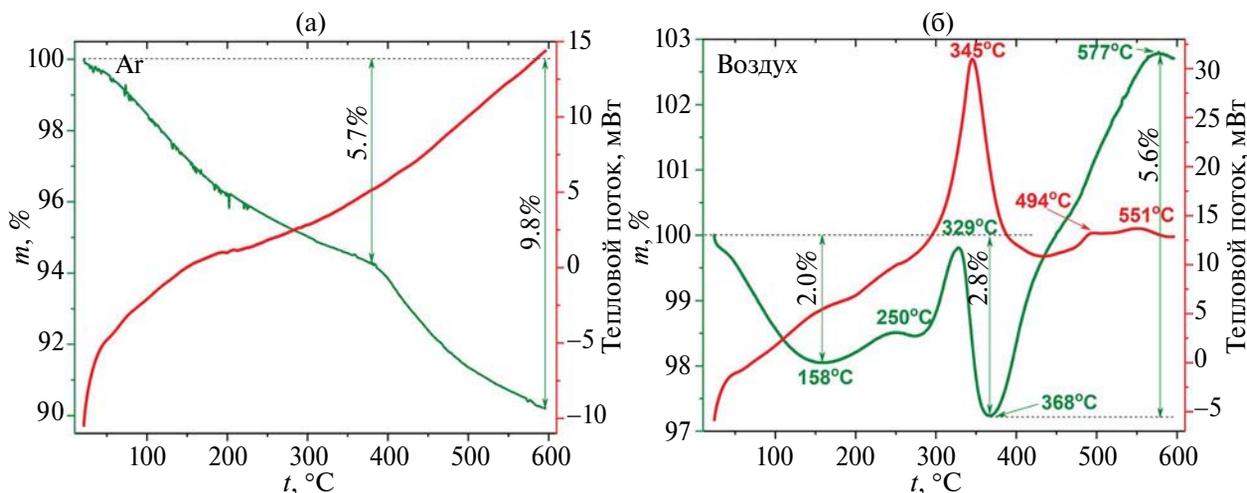


Рис. 4. Кривые ДСК (красные) и ТГА (зеленые) образца максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$, полученные в результате термического анализа в токе аргона (а) и воздуха (б).

$Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ в аргоне (рис. 1, рентгенограмма 3), показал, что в результате этого процесса происходит деструкция максена с образованием рентгеноаморфного продукта с широкими гало, свидетельствующими о невысокой степени структурированности. При этом расхождение в кривых потери массы для образцов, нагретых в различных газовых средах (аргон и воздух), наблюдается уже при температурах 90–100°C, что свидетельствует о высокой реакционной способности полученных порошков многослойных максенов, которую отмечали и ранее [58, 73]. Так, на воздухе прирост массы образца может быть связан лишь с окислением двумерных карбидов с образованием оксидов ванадия и титана, являющимся экзотермическим процессом. Наиболее активно прирост массы происходит при температурах >300°C. Однако и при более низкой температуре (250°C) отмечается выраженный прирост массы. Так, в аргоне при 250°C Δm составляет 4.4%, а в токе воздуха – всего 1.5%, разница почти в 3% связана с образованием оксидов ванадия и титана. Следует отметить, что при температуре >550–580°C (рис. 4б) намечается тенденция к стабилизации и, возможно, к некоторой потере массы, которая может быть вызвана иносом током воздуха нанодисперсных и слабосвязанных продуктов окисления. РФА продукта окисления $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ в интервале температуры 25–600°C показал (рис. 1, рентгенограмма 4) образование смеси оксидных фаз – орторомбических VO_2 [74] и V_2O_5 [75] и смеси орторомбических фаз TiO_2 [76–78], вероятно, стабилизированных примесью ванадия.

Для более подробного изучения процесса преобразования максена при его нагревании на воздухе

выполнен *in situ* эксперимент по записи Раман-спектров при заданных температурах в открытой системе (рис. 5). Как видно из рис. 5, при комнатной температуре исходный порошок максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$ имеет три собственные моды: интенсивную ω_{M3} при 341 cm^{-1} и менее интенсивные ω_{M1} и ω_{M2} при 157 и 269 cm^{-1} соответственно. Полученный набор полос хорошо соотносится как с близкой по составу МАХ-фазой V_2AlC [79], так и с максеном V_2ST_x [80]. Набор и форма полос ω_{M1} – ω_{M3} сохраняются вплоть до температуры 250°C. Начиная с 275°C увеличивается интенсивность плеча при ~130–170 cm^{-1} , что может говорить о начале структурных и химических преобразований. При температуре 350°C интенсивность новой полосы с максимумом при ~145 cm^{-1} становится более заметной, что может свидетельствовать о формировании новой фазы. Спектр образца при температуре 375°C значительно отличается от спектров, полученных при более низких температурах. В нем присутствует новый набор полос: интенсивная ω_{V1} при 145 cm^{-1} и менее интенсивные ω_{V2} – ω_{V6} при 206, 289, 419, 691, 998 cm^{-1} соответственно. Данный набор полос хорошо соотносится с фазой V_2O_5 [81]. Отдельные титансодержащие фазы не обнаружены, это может быть связано как с низким содержанием титана в исходном максене $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$, так и с тем, что наиболее интенсивная мода E_g -фазы анатаза TiO_2 находится при ~145 cm^{-1} [82] и может перекрываться полосой ω_{V1} фазы V_2O_5 , максимум которой находится в этом же диапазоне.

При последующем охлаждении частично окисленного образца до комнатной температуры вид

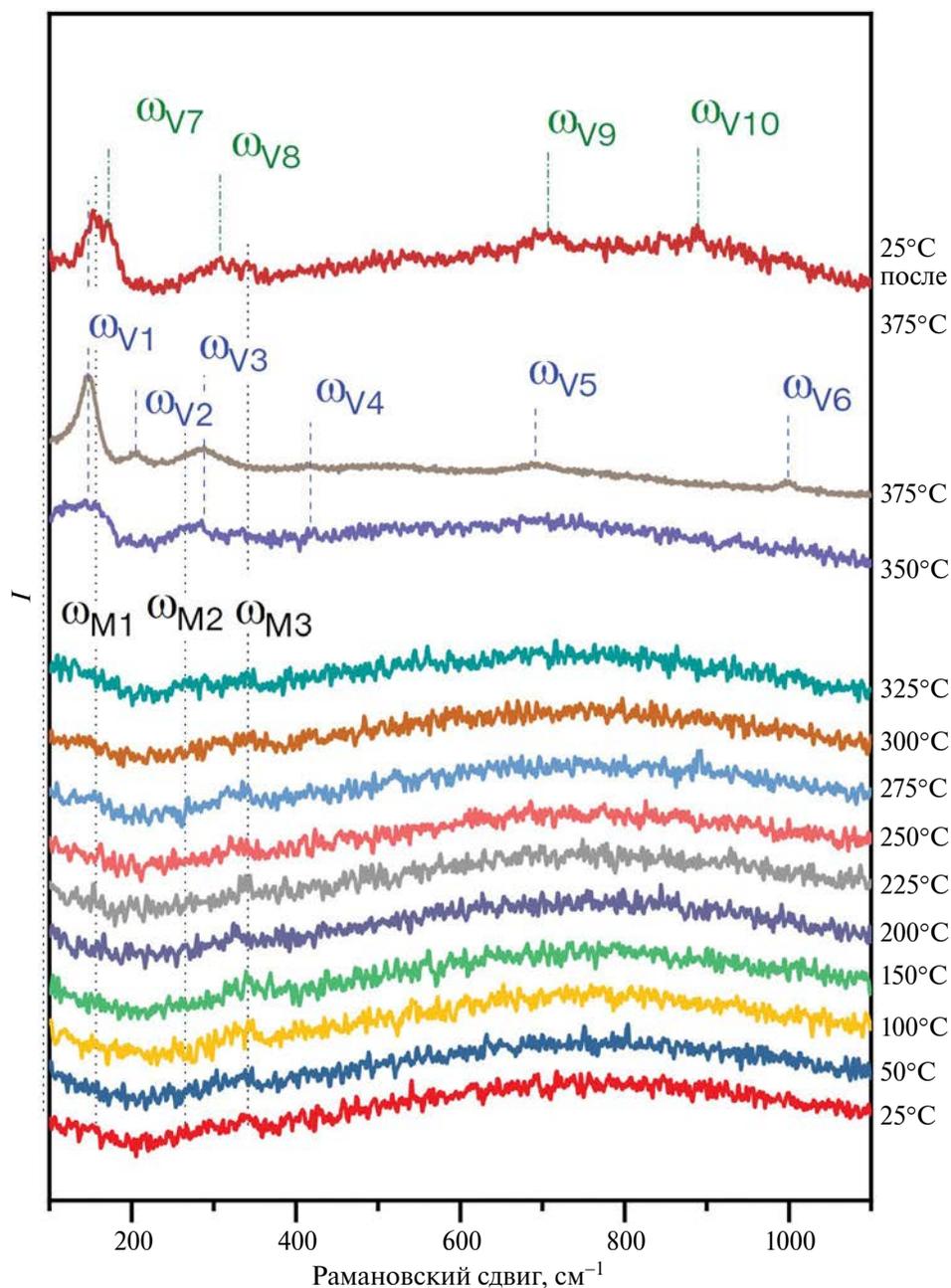


Рис. 5. Раман-спектры максена $T_{0.2}V_{1.8}CT_x$, записанные *in situ* при нагреве до заданных температур в воздушной атмосфере.

спектра вновь изменяется: присутствуют моды $\omega_{V7}-\omega_{V10}$ при 171, 306, 705 и 892 cm^{-1} соответственно. Данный набор полос хорошо соотносится с фазой V_3O_7 [83, 84]. Эффект образования при частичном окислении ванадийсодержащего максена непосредственно при динамическом нагреве до относительно высокой температуры фазы V_2O_5 , которая при охлаждении до комнатной температуры превращается в фазу V_3O_7 , ранее уже наблюдался нашей группой

при похожем *in situ* эксперименте в ходе изучения термического поведения максена V_2CT_x [53].

Необходимо отметить, что интенсивная мода максена ω_{M3} сохраняется в спектрах во всем температурном интервале, что говорит о сохранении структуры максена. Особенностью проведенного *in situ* эксперимента является небольшое время (≤ 10 мин) выдержки образца при конкретных температурах, поэтому при длительной выдержке

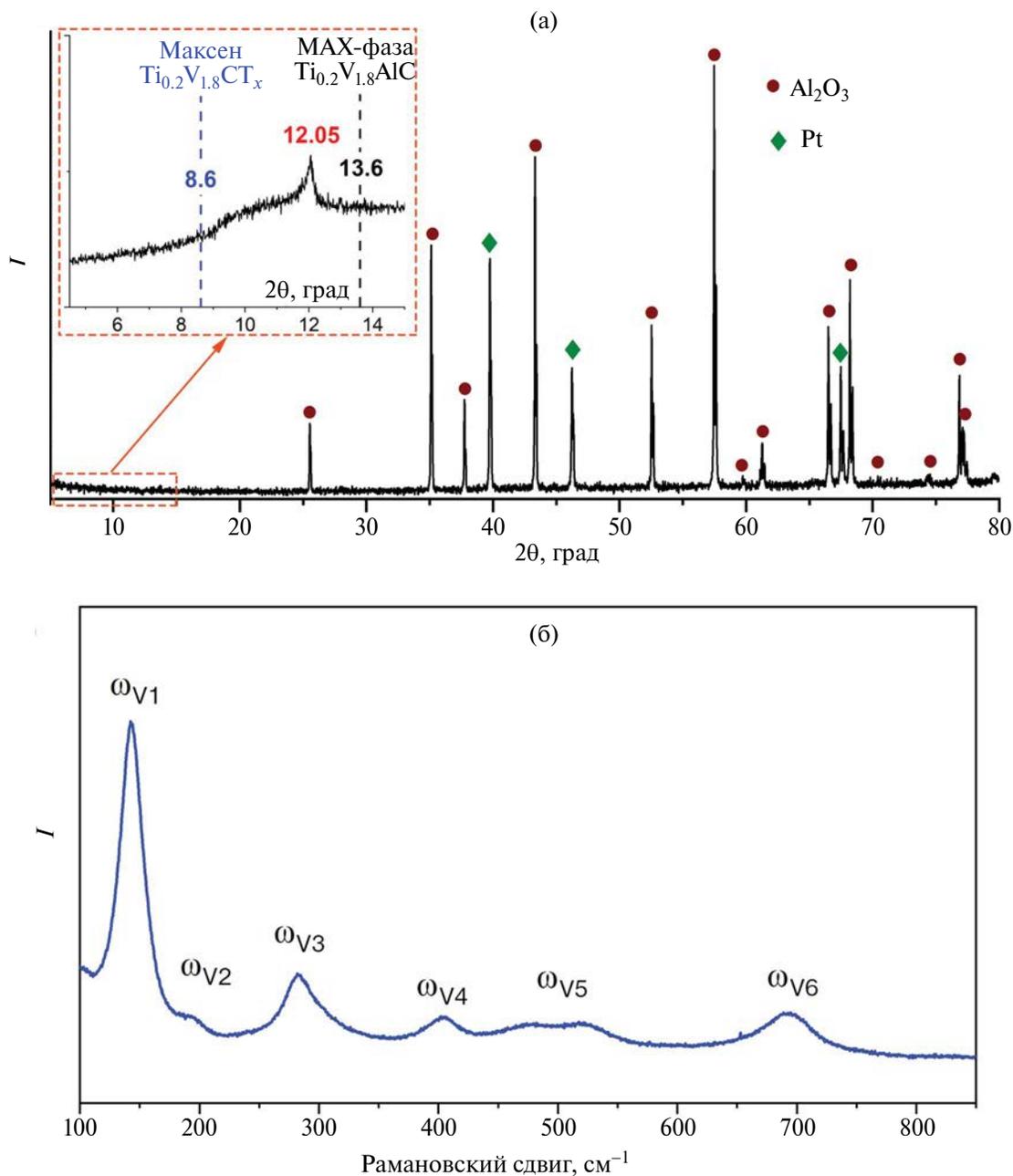


Рис. 6. Рентгенограмма (а) и Раман-спектр (б) частично окисленного рецепторного материала с образованием нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$; на врезке показана область $2\theta = 4.5^\circ - 15^\circ$.

образцов на воздухе при повышенных температурах можно прогнозировать более низкотемпературную стабилизацию высшего оксида ванадия.

Газочувствительные свойства слоев нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$

После частичного окисления на воздухе при температуре $250^\circ C$ рецепторного слоя сложного максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$, нанесенного методом

микроплоттерной печати на специализированную подложку из оксида алюминия с нанесенными платиновыми встречно-штыревыми электродами [58, 66, 85], видно (рис. 6а), что из-за удаления поверхностных функциональных групп и интеркалированных в межслоевое пространство молекул воды происходит смещение рефлекса (002) многослойного максена с 8.6° до 12.05° , что соответствует уменьшению межплоскостного

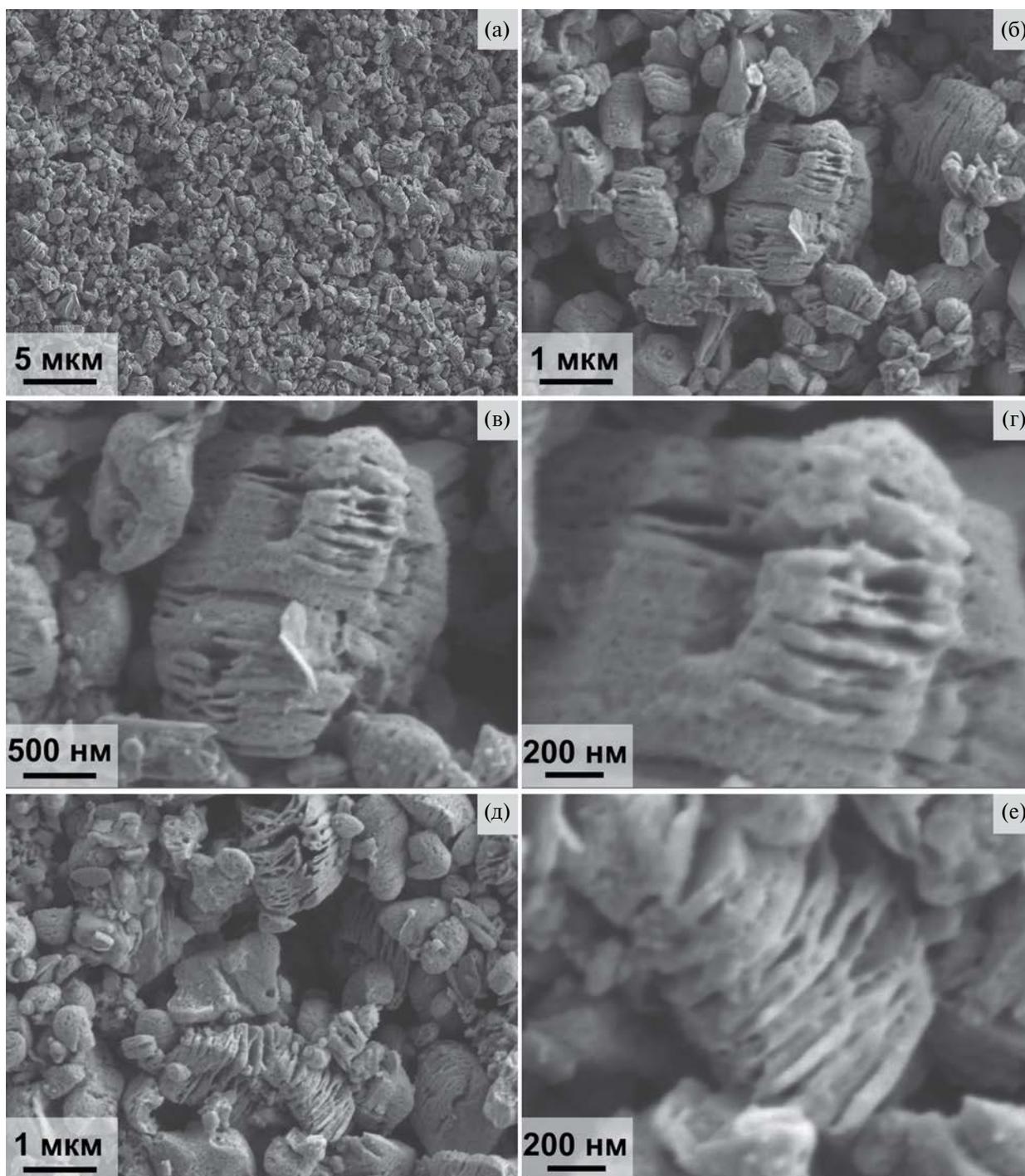


Рис. 7. Микроструктура нанокompозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$, полученного в результате частичного окисления максена $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x$.

расстояния с 10.3 до 7.3 Å (для индивидуальной МАХ-фазы оно составляет 6.5 Å). Тем не менее следует констатировать сохранение максеновой слоистой структуры несмотря на частичное окисление. При этом выделение отдельных фаз оксидов ванадия или титана на рентгенограмме

не отмечается, что может быть следствием аморфного состояния или их низкого количества.

Анализ Раман-спектра частично окисленного слоя на сенсорном датчике показал, что в данном случае присутствуют моды $\omega_{\text{V1}}-\omega_{\text{V6}}$ при 145, 206,

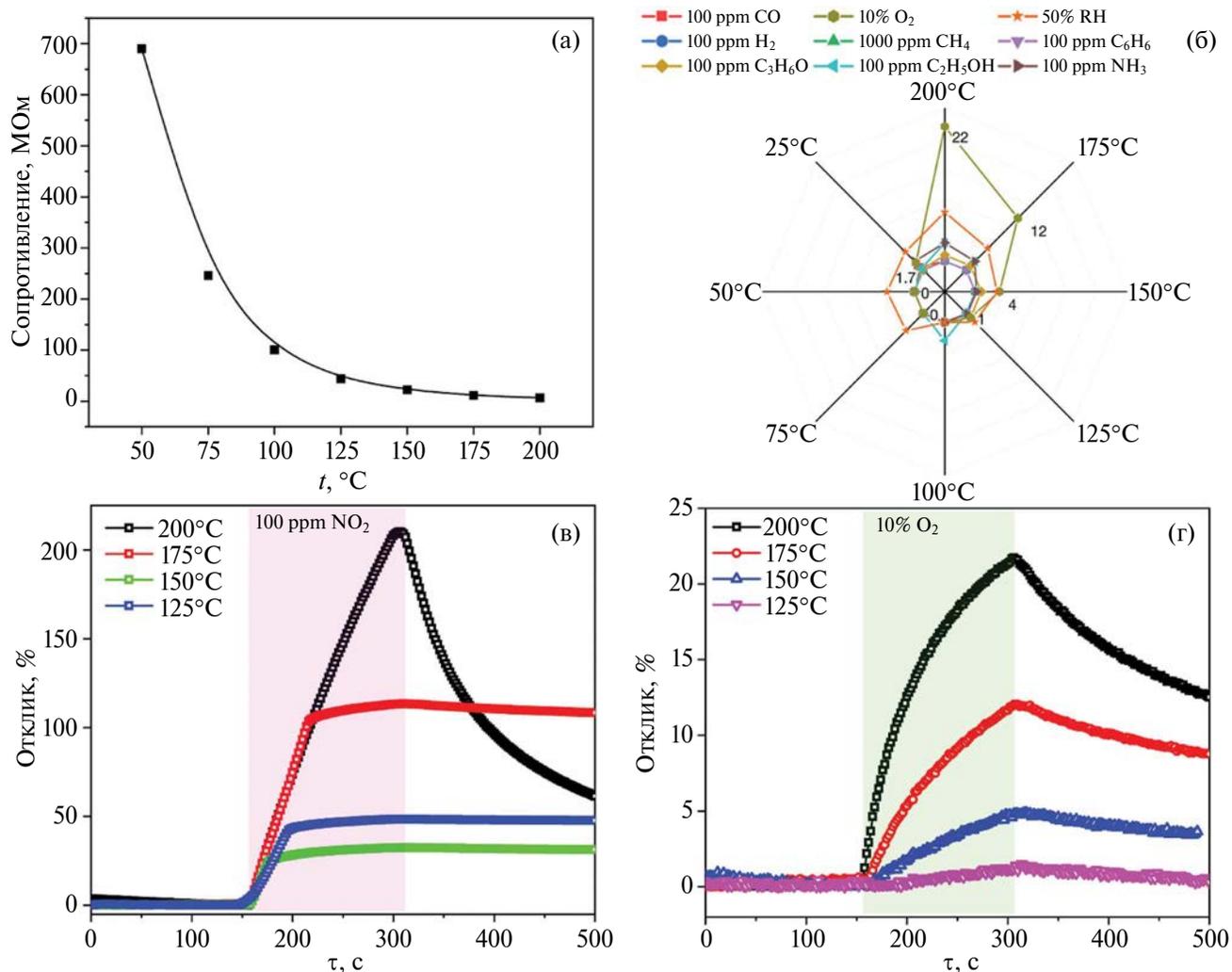


Рис. 8. Зависимость электрического сопротивления нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$ от температуры (а), а также его диаграмма селективности на различные газы при указанных рабочих температурах (б), динамический отклик при детектировании 100 ppm NO_2 (в) и 10% O_2 (г) при температурах детектирования 125–200°C.

289, 419, 691 и 998 cm^{-1} соответственно. Этот набор полос совпадает с литературными данными для V_2O_5 [81] и хорошо согласуется с данными для образца максена $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x$, ступенчато нагретого до температуры 375°C. Вероятно, длительная (в течение 5 ч) выдержка хоть и при меньшей температуре (250°C) позволяет не только реализовать процесс окисления, но и стабилизирует фазу V_2O_5 . В настоящем эксперименте формирование метастабильной фазы V_3O_7 не установлено. Отсутствие мод, связанных с фазами оксидов титана, может быть вызвано частичным наложением с модами V_2O_5 , низким содержанием TiO_x или растворением в оксиде ванадия.

Исследование микроструктуры сформировавшегося нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$, по данным

РЭМ (рис. 7), свидетельствует о сохранении общего вида аккордеоноподобных агрегатов. Однако, как это отмечалось и при частичном окислении индивидуального максена V_2ST_x [73], наблюдается некоторое утолщение отдельных чешуек максена за счет образования оксидных продуктов. Кроме того, наблюдается более высокая пористость отдельных слоев нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$.

Работа выхода для частично окисленного максена – нанокompозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$ заметно ниже, чем для неокисленного материала, и составляет 4.68 ± 0.07 эВ. При этом работа выхода для оксида ванадия(IV) и оксида ванадия(V) на воздухе в основном составляет 4.7–5.1 эВ, и чем ближе состав соответствующего оксида к стехиометрическому, тем выше значение работы выхода [86–88].

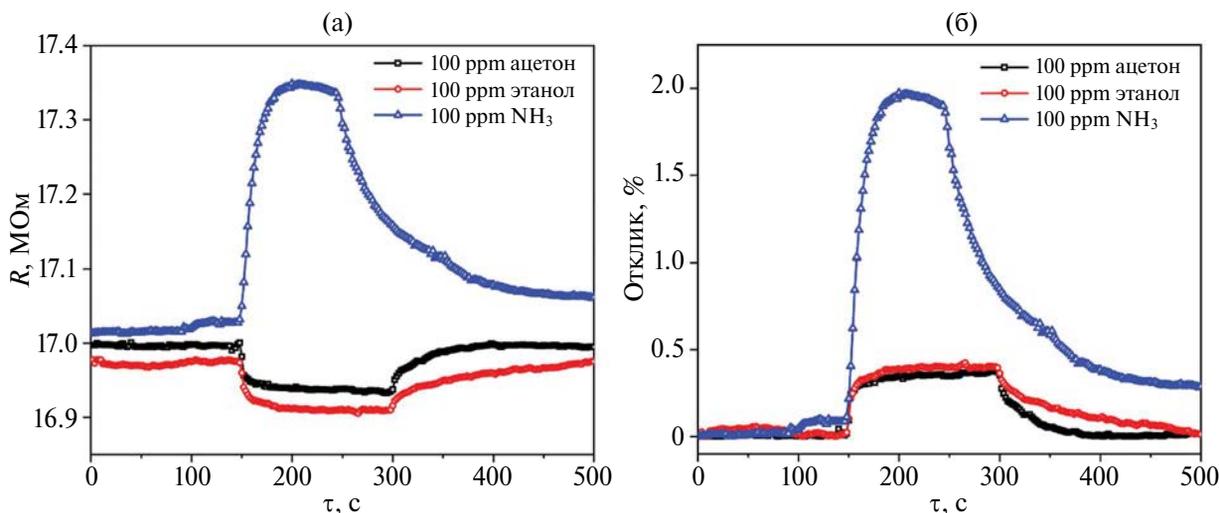


Рис. 9. Изменение сопротивления покрытия $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$ при напуске 100 ppm ацетона, этанола и аммиака (а) и соответствующие динамические отклики при комнатной температуре детектирования (б).

В диапазоне 4.8–5.0 эВ находится и значение работы выхода различных фаз TiO_2 [89], т.е. работа выхода не должна сильно отличаться от измеренной для индивидуального максена. Таким образом, образующиеся оксиды с большой вероятностью обладают высоким содержанием кислородных вакансий, наличие донорных уровней от которых и приводит к заметному уменьшению работы выхода. В то же время вклад в понижение работы выхода может вносить и уменьшение числа концевых групп на поверхности неокисленного максена, а также уменьшение расстояния между слоями, которое наблюдается в результате РФА.

Для полученного рецепторного слоя нанокомпозита $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$ комплексно изучены электрофизические и хеморезистивные характеристики в различных температурных интервалах. На рис. 8а представлена зависимость электрического сопротивления (R) чувствительного слоя от температуры. Так, при 200°C значение R составляет ~6.5 МОм, при уменьшении температуры наблюдается увеличение R до ~690 МОм (50°C).

Необходимо отметить, что в процессе изменений наблюдалось систематическое снижение электрического сопротивления рецепторного материала, которое в итоге уменьшилось до значения ~17 МОм при 25°C, в то время как в начале исследований оно превышало 1 ГОм. Такое поведение может говорить о постепенном образовании более электропроводящей фазы или об изменении структуры и, соответственно, свойств максена, например, при сокращении межплоскостных

расстояний между отдельными чешуйками в аккордеоноподобном агрегате.

На рис. 8б приведена диаграмма селективности, составленная из откликов на различные газы (100 ppm CO, NH₃, C₆H₆, C₃H₆O; 1000 ppm CH₄, H₂; 10% O₂ и 50% RH). Наибольший отклик наблюдается при повышенных температурах на 10%O₂: при 200, 175, 150 и 125°C отклик составляет 22, 12, 4 и 1% соответственно (рис. 8г). При уменьшении рабочей температуры ниже 125°C чувствительность к кислороду практически полностью исчезает. Помимо этого для образца $Ti_{0.2}V_{1.8}ST_x/V_2O_5$ наблюдается заметный отклик (2–8%) на влажность (50% RH) во всем температурном интервале. Отклик на другие газы, за исключением NO₂, не превышает 3% при всех рабочих температурах.

Наибольшая чувствительность из всех анализируемых газов наблюдалась на 100 ppm NO₂, что отмечалось и для других нанокомпозитов, содержащих V_2ST_x [43, 53]. Величина отклика при температуре 200°C составила 200%, с уменьшением рабочей температуры отклик уменьшался до 106, 27 и 47% при температурах детектирования 175, 150 и 125°C соответственно (рис. 8в). Даже при комнатной температуре отклик на 100 ppm NO₂ составил 11.5%. Тем не менее после напуска газа не наблюдается быстрого возвращения на базовую линию (рис. 8в), что может говорить о необратимых процессах на поверхности чувствительного слоя или очень высокой энергии адсорбции. Ожидается быстрое возвращение сопротивления после десорбции NO₂ наблюдается лишь при рабочей температуре 200°C.

На рис. 9 представлены динамические отклики на 100 ppm ацетона, этанола и NH_3 , измеренные при комнатной температуре. Отклик на 10% O_2 составил 1.5%, однако он имел необратимый характер. На остальные газы-аналиты при комнатной температуре чувствительности полученного наноконкомпозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ на наблюдалось. При этом видно, что отклик на 100 ppm ацетона, этанола сопровождается уменьшением электрического сопротивления, а NH_3 – увеличением (рис. 9а). Можно предположить, что детектирование газов при комнатной температуре происходит по смешанному механизму, в который вклад вносит и максеновое ядро, и сформировавшиеся нанокластеры допированного титаном оксида ванадия, который является полупроводником *n*-типа. Форма откликов свидетельствует об удовлетворительном времени детектирования и восстановления рецепторного материала, особенно с учетом низкой рабочей температуры. Так, среди изученных газов наибольший отклик наблюдался на NH_3 (1.96%), на ацетон и этанол отклик составил 0.35 и 0.39% соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследований разработан метод получения наноконкомпозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ путем относительно низкотемпературного (температура 250°C, время выдержки 5 ч, воздушная атмосфера) частичного окисления многослойного максена. Температура окисления выбрана на основании анализа данных ДСК/ТГА в токе воздуха и аргона. Методом *in situ* рамановской спектроскопии выявлено, что при нагреве на воздухе в динамическом режиме при температуре 275°C наблюдаются изменения формы моды при 130–170 cm^{-1} , что свидетельствует об изменении структуры и химического состава образца, а при температуре 375°C уже присутствует набор мод, характерных для оксида ванадия V_2O_5 . Однако при охлаждении образца после завершения *in situ* эксперимента происходит преобразование V_2O_5 в V_3O_7 , как было отмечено нами для индивидуального максена V_2ST_x [53].

Метод РЭМ показал, что микроструктура образующегося материала в целом соответствует таковой для исходного порошка $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x$: сохраняются размеры и форма аккордеоноподобных агрегатов, но несколько увеличивается пористость составляющих их слоев, а также их толщина за счет образования оксида ванадия, допированного оксидом титана. При этом отмечено сохранение структуры максена с уменьшением межплоскостного расстояния от 10.3 (исходный порошок $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x$)

до 7.3 Å. Рамановская спектроскопия подтвердила образование оксида ванадия V_2O_5 , вероятно, стабилизированного за счет длительности термической обработки. По данным Кельвин-зондовой силовой микроскопии, при образовании наноконкомпозита $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ происходит уменьшение работы выхода электрона с 4.88 ($\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x$) до 4.68 эВ.

Для рецепторных покрытий $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$, нанесенных методом микроплоттерной печати, комплексно изучены хемосенсорные свойства по отношению к ряду газообразных аналитов. При повышенных температурах детектирования (125–200°C) наблюдается высокая чувствительность к кислороду. Наибольшие отклики в данном температурном интервале получены при детектировании 100 ppm NO_2 , однако отмечается необратимость поверхностных реакций, вследствие чего после напуска воздуха сопротивление не возвращается к предыдущему значению. Заметное снижение сопротивления после удаления из ячейки NO_2 наблюдается при максимальной температуре 200°C. Кроме того, в интервале температур 25–200°C для полученного материала $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ заметные отклики (2–8%) имеются на влажность (50% RH).

Установлено, что при проведении сенсорных экспериментов наблюдалось существенное снижение сопротивления покрытий, вероятно, вследствие удаления из межслоевого пространства молекул при пропускании сухих газообразных смесей, в результате стало возможно определение газочувствительности материала при комнатной температуре. Установлено, что для слоя $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{ST}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ характерна хорошая селективная чувствительность при определении ацетона (0.35%), этанола (0.39%) и аммиака (1.96%). При этом при напуске аммиака наблюдается увеличение сопротивления, что свойственно для индивидуальных максенов, а при напуске ацетона и этанола – снижение, что характерно для датчиков на основе полупроводников *n*-типа.

Таким образом, можно сделать вывод о перспективности применения наноконкомпозитов, содержащих максен и полупроводниковый оксид, например V_2O_5 , допированный оксидом титана, в качестве рецепторных материалов хеморезистивных газовых сенсоров. Однако следует отметить необходимость дополнительных комплексных исследований в данной области с целью повышения стабильности сигнала, улучшения кинетических характеристик материала и долговременной стабильности датчиков.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10251), <https://rscf.ru/en/project/21-73-10251/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kang H., Cho S., Ryu J. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 27. <https://doi.org/10.1002/adfm.202002486>
2. Goschnick J. // *Microelectron. Eng.* 2001. V. 57–58. P. 693. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(01\)00553-6](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(01)00553-6)
3. Pazniak H., Plugin I.A., Loes M.J. et al. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3. № 4. P. 3195. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b02223>
4. Mao Z., Wang J., Gong Y. et al. // *Micromachines.* 2018. V. 9. № 11. P. 606. <https://doi.org/10.3390/mi9110606>
5. Khorramifar A., Karami H., Lvova L. et al. // *Sensors.* 2023. V. 23. № 12. P. 5716. <https://doi.org/10.3390/s23125716>
6. Persaud K., Dodd G. // *Nature.* 1982. V. 299. № 5881. P. 352. <https://doi.org/10.1038/299352a0>
7. Yang B., Myung N.V., Tran T. // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. № 9. P. 2100271. <https://doi.org/10.1002/aelm.202100271>
8. Schroeder V., Evans E.D., Wu Y.-C.M. et al. // *ACS Sensors.* 2019. V. 4. № 8. P. 2101. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00825>
9. Fedorov F.S., Simonenko N.P., Trouillet V. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 50. P. 56135. <https://doi.org/10.1021/acsam.0c14055>
10. Li G., Zhu X., Liu J. et al. // *Chemosensors.* 2023. V. 11. № 4. P. 251. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11040251>
11. Germanese D., D'Acunto M., Magrini M. et al. // *Sensors & Transducers.* 2017. V. 215. № 8. P. 19.
12. Wilson A. // *Metabolites.* 2015. V. 5. № 1. P. 140. <https://doi.org/10.3390/metabo5010140>
13. van der Sar I.G., Wijbenga N., Nakshbandi G. et al. // *Respir. Res.* 2021. V. 22. № 1. P. 246. <https://doi.org/10.1186/s12931-021-01835-4>
14. Güntner A.T., Koren V., Chikkadi K. et al. // *ACS Sensors.* 2016. V. 1. № 5. P. 528. <https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00008>
15. Jeong S.Y., Kim J.S., Lee J.H. // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. Is. 51. <https://doi.org/10.1002/adma.202002075>
16. Wei Z., Xiao X., Wang J. et al. // *Sensors.* 2017. V. 17. № 11. P. 2500. <https://doi.org/10.3390/s17112500>
17. Nake A., Dubreuil B., Raynaud C. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2005. V. 106. № 1. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.05.034>
18. Simonenko N.P., Fisenko N.A., Fedorov F.S. et al. // *Sensors (Switzerland).* 2022. V. 22. № 3247. P. 1. <https://doi.org/10.3390/s22093473>
19. Bax C., Bernasconi R., Massironi F. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2021. V. 168. № 4. P. 047513. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf7e7>
20. Alshammari A.S., Alenzi M.R., Lai K.T. et al. // *Mater. Lett.* 2017. V. 189. P. 299. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.033>
21. Zhu Y., Yu L., Wu D. et al. // *Sens. Actuators, A: Phys.* 2021. V. 318. P. 112434. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112434>
22. Dai Y., Huang J., Zhang H. et al. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2019. V. 281. P. 746. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.014>
23. Zazoum B., Bachri A., Nayfeh J. // *Materials (Basel).* 2021. V. 14. № 21. P. 6603. <https://doi.org/10.3390/ma14216603>
24. Li N., Jiang Y., Xiao Y. et al. // *Nanoscale.* 2019. V. 11. № 44. P. 21522. <https://doi.org/10.1039/C9NR06751E>
25. Ravi Kumar Y., Deshmukh K., Kovářík T. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 461. P. 214502. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214502>
26. Sett A., Rana T., Rajaji U. et al. // *Sens. Actuators, A: Phys.* 2022. V. 338. P. 113507. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113507>
27. Tan W.C., Ang K. // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. № 7. <https://doi.org/10.1002/aelm.202001071>
28. Lazanas A.C., Prodromidis M.I. // *Microchim. Acta.* 2021. V. 188. № 1. P. 6. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04674-0>
29. Gómez I.J., Alegret N., Dominguez-Alfaro A. et al. // *Chemistry (Easton).* 2021. V. 3. № 4. P. 1314. <https://doi.org/10.3390/chemistry3040095>
30. Cao J., Chen Q., Wang X. et al. // *Research.* 2021. V. 2021. <https://doi.org/10.34133/2021/9863038>
31. Choi S.-J., Kim I.-D. // *Electron. Mater. Lett.* 2018. V. 14. № 3. P. 221. <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0044-z>
32. Wu M., He M., Hu Q. et al. // *ACS Sensors.* 2019. V. 4. № 10. P. 2763. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b01308>
33. Lee E., VahidMohammadi A., Prorok B.C. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 42. P. 37184. <https://doi.org/10.1021/acsam.7b11055>
34. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // *Nanomaterials.* 2023. V. 13. № 5. P. 850. <https://doi.org/10.3390/nano13050850>

35. Kim S.J., Koh H.J., Ren C.E. et al. // ACS Nano. 2018. V. 12. № 2. P. 986.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b07460>
36. Shuvo S.N., Ulloa Gomez A.M., Mishra A. et al. // ACS Sensors. 2020. V. 5. № 9. P. 2915.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01287>
37. Li X., An Z., Lu Y. et al. // Adv. Mater. Technol. 2022. V. 7. № 3. P. 2100872.
<https://doi.org/10.1002/admt.202100872>
38. Majhi S.M., Ali A., Greish Y.E. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2022. V. 4. № 8. P. 4094.
<https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00717>
39. Sun Q., Wang J., Wang X. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 32. P. 16987.
<https://doi.org/10.1039/C9NR08350B>
40. Wu M., An Y., Yang R. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. № 6. P. 6257.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01059>
41. Majhi S.M., Ali A., Greish Y.E. et al. // Sci. Rep. 2023. V. 13. № 1. P. 3114.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-30002-6>
42. Guo L., Han H., Li Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 123. № 1. P. 013901.
<https://doi.org/10.1063/5.0156402>
43. Zhang Y., Jiang Y., Duan Z. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2021. V. 344. № 2. P. 130150.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130150>
44. Lee E., VahidMohammadi A., Yoon Y.S. et al. // ACS Sensors. 2019. V. 4. № 6. P. 1603.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00303>
45. Wu M., An Y., Yang R. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. № 6. P. 6257.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01059>
46. Liu P., Xu H., Wang X. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2024. V. 655. P. 364.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.11.027>
47. Chen K., Guan Y., Tan L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 617. P. 156575.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156575>
48. Feng K., Li Y., Xu C. et al. // Electrochim. Acta. 2023. V. 444. P. 142022.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142022>
49. Zhao W., Yang Y., Deng Q. et al. // Adv. Funct. Mater. 2023. V. 33. № 5.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202210037>
50. Zhang Y., Cao J., Yuan Z. et al. // Small. 2022. V. 18. № 30. P. 2202313.
<https://doi.org/10.1002/smll.202202313>
51. Simonenko N.P., Glukhova O.E., Plugin I.A. et al. // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010007>
52. Wang X., Gong L., Li Z. et al. // J. Mater. Chem. A. 2023. V. 11. № 14. P. 7690.
<https://doi.org/10.1039/D2TA07917H>
53. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al. // Chemosensors. 2023. V. 11. № 2. P. 142.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11020142>
54. Kuang D., Wang L., Guo X. et al. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 416. P. 126171.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126171>
55. Liang D., Song P., Liu M. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 7. P. 9059.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.089>
56. Fan C., Shi J., Zhang Y. et al. // Nanoscale. 2022. V. 14. № 9. P. 3441.
<https://doi.org/10.1039/D1NR06838E>
57. Gasso S., Mahajan A. // ACS Sensors. 2022. V. 7. № 8. P. 2454.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.2c01213>
58. Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al. // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 13. P. 4506.
<https://doi.org/10.3390/ma16134506>
59. Simonenko N.P., Glukhova O.E., Plugin I.A. et al. // Chemosensors. 2022. V. 11. № 1. P. 7.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11010007>
60. Badie S., Dash A., Sohn Y.J. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 4. P. 1669.
<https://doi.org/10.1111/jace.17582>
61. Roy C., Banerjee P., Bhattacharyya S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 3. P. 923.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.020>
62. Luo W., Liu Y., Wang C. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 24. P. 7697.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01338F>
63. Liu A., Yang Q., Ren X. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 6934.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.008>
64. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 705.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>
65. Matthews K., Zhang T., Shuck C.E. et al. // Chem. Mater. 2022. V. 34. № 2. P. 499.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03508>
66. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Averin A.A. et al. // Biosensors. 2023. V. 13. № 4. P. 445.
<https://doi.org/10.3390/bios13040445>
67. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2099.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601520>
68. Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 4. P. 539.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622040143>
69. Wyckoff R.W.G. // Cryst. Struct. 1963. V. 1. P. 85.
70. Etzkorn J., Ade M., Hillebrecht H. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 18. P. 7646.
<https://doi.org/10.1021/ic700382y>
71. Yusupov K., Björk J., Rosen J. // Nanoscale Adv. 2023. V. 5. № 15. P. 3976.
<https://doi.org/10.1039/D2NA00830K>

72. Hart J.L., Hantanasirisakul K., Lang A.C. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. № 1. P. 522.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-08169-8>
73. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Averin A.A. et al. // Chemosensors. 2023. V. 11. № 2. P. 142.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11020142>
74. Evans H.T., Mrose M.E. // Am. Mineral. 1955. V. 40. № 9–10. P. 861.
75. Enjalbert R., Galy J. // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1986. V. 42. № 11. P. 1467.
<https://doi.org/10.1107/S0108270186091825>
76. Pauling L., Sturdivant J.H. // Z. Krist. - Cryst. Mater. 1928. V. 68. № 1–6. P. 239.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1928.68.1.239>
77. Grey I.E., Li C., Madsen I.C. et al. // Mater. Res. Bull. 1988. V. 23. № 5. P. 743.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90040-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90040-2)
78. Meagher E.P., Lager G.A. // Can. Mineral. 1979. V. 17. P. 77.
79. Kim Y., Gkountaras A., Chaix-Pluchery O. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 42. P. 25266.
<https://doi.org/10.1039/d0ra00842g>
80. Champagne A., Shi L., Ouisse T. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 11. P. 1.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.115439>
81. Ureña-Begara F., Crunteanu A., Raskin J.P. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 403. P. 717.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.160>
82. Frank O., Zukalova M., Laskova B. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 42. P. 14567.
<https://doi.org/10.1039/c2cp42763j>
83. Shvets P., Dikaya O., Maksimova K. et al. // J. Raman Spectrosc. 2019. V. 50. № 8. P. 1226.
<https://doi.org/10.1002/jrs.5616>
84. Tolosa A., Fleischmann S., Grobelsek I. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2018. V. 1. № 8. P. 3790.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00572>
85. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1850.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601222>
86. Gorobtsov P.Y., Mokrushin A.S., Simonenko T.L. et al. // Materials. 2022. V. 15. № 7837. P. 1.
<https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ma15217837>
87. Meyer J., Zilberberg K., Riedl T. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. № 3.
<https://doi.org/10.1063/1.3611392>
88. Gorobtsov P.Y., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. // Colloids Interfaces. 2023. V. 7. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.3390/colloids7010020>
89. Mansfeldova V., Zlamalova M., Tarabkova H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 3. P. 1902.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10519>

GAS SENSING PROPERTIES OF $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ NANOCOMPOSITE

E. P. Simonenko^{a, *}, A. S. Mokrushin^a, I. A. Nagornov^a,
 V. M. Sapronova^{a, b}, Yu. M. Gorban^{a, b}, Ph. Y. Gorobtsov^a,
 T. L. Simonenko^a, N. P. Simonenko^a, N. T. Kuznetsov^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
 Moscow, 119991 Russia

^bMendeleev Russian University of Chemical Technology. D.I. Mendeleev Russian Chemical and Technological University,
 Moscow, 125047 Russia

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

A method for the preparation of nanocomposite containing $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ MXene core and titanium-doped vanadium oxide surface layers as a result of relatively low-temperature partial oxidation of MXene multilayer - two-dimensional vanadium-titanium carbide has been developed. It is shown that during oxidation in air atmosphere of initial $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$ at temperature 250°C, in general, the microstructure of accordion-like aggregates with some increase in porosity of their constituent layers and increase in their thickness due to the formation of V_2O_5 is preserved. At the same time, preservation of the MXene structure with a decrease in the interplanar spacing from 10.3 (initial powder $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$) to 7.3 Å was observed. Raman spectroscopy confirmed the formation of vanadium oxide. Kelvin-probe force microscopy data revealed that the formation of $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ nanocomposite results in a decrease in the work function from 4.88 ($\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x$) to 4.68 eV. The chemosensor properties towards a range of gaseous analytes (H_2 , CO, NH_3 , NO_2 , C_6H_6 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and O_2) have been comprehensively studied for $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{CT}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ layers coated using the microplotter printing. At increased detection temperatures (125–200°C), high sensitivity to oxygen (10% O_2) and NO_2 (100 ppm) is observed; there are notable responses to humidity (50% RH) throughout the 25–200°C temperature range. At room temperature, good response to acetone, ethanol and ammonia is observed.

Keywords: MXene, chemoresistive gas sensor, microplotter printing, V_2CT_x , Ti_2CT_x , V_2O_5 , VO_2 , TiO_2

УДК 546.05

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ И КЕРАМИКИ НА ЕГО ОСНОВЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

© 2024 г. О. О. Шичалин^{а, *}, Е. К. Папынов^а, А. А. Белов^а, К. А. Перваков^а,
С. С. Грибанова^а, С. М. Писарев^а, А. Н. Федорец^а, А. В. Погодаев^а, А. О. Лембиков^а,
Я. Г. Зернов^а, П. А. Мармаза^а, О. В. Капустина^а, Е. А. Гридасова^а, И. Ю. Буравлев^а

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

*e-mail: oleg_shich@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 27.12.2023 г.

Принята к публикации 28.12.2023 г.

Применение керамики в качестве матриц для иммобилизации радионуклидов с целью безопасного долговременного их захоронения или полезного использования изучается с акцентом на фазовую устойчивость, структурную целостность, гидролитическую стойкость и др. В настоящей работе исследован комбинированный подход, основанный на цитратном золь-гель синтезе наноразмерного порошка $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и его последующем искровом плазменном спекании с получением плотной керамики. Методами РФА и РЭМ изучен фазовый состав и структура наноразмерного порошка $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и образцов керамики на его основе, полученных в интервале температур 900–1300°C. Показано, что условия синтеза порошка обеспечивают формирование наноразмерного зерна кристаллического $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, консолидация которого в условиях искрового плазменного разогрева протекает с изменением фазового состава от монофазы $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ моноклинной структуры до орторомбической с примесью LaTiO_3 при температуре >1200°C. Выявлено, что изменение структуры керамики сопровождается формированием непористых и бездефектных монолитных образцов. Установлено, что подобное изменение приводит к повышению относительной плотности (81.3–95.7%) и прочности при сжатии (78–566 МПа) образцов керамики. Однако происходит снижение гидролитической стойкости керамики, на что указывает увеличение скорости выщелачивания La^{3+} от 10^{-7} до 10^{-5} г/(см² сут). Полученные данные полезны для системного исследования материалов, пригодных для технологий иммобилизации радиоактивных отходов в керамику.

Ключевые слова: керамика, радионуклиды, обращение с радиоактивными отходами, золь-гель синтез, ИПС

DOI: 10.31857/S0044457X24040198, EDN: ZWWKGM

ВВЕДЕНИЕ

Для решения проблем обращения с радиоактивными отходами (РАО) в части их эффективно кондиционирования наряду с боросиликатным стеклом активно исследуется кристаллическая керамика ввиду ее химической, гидролитической, радиационной и механической стойкости [1]. В последние десятилетия рассмотрено множество высокостабильных и долговечных матриц на основе монофазных или сборных керамик, среди которых в качестве потенциальной матрицы для иммобилизации РАО перспективу представляет керамика типичной стехиометрии пироклора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [2, 3]. Рассматривается титанатный пироклор составов $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ благодаря его хорошим характеристикам по устойчивости к выщелачиванию

радионуклидов, высоким термодинамическим и механическим характеристикам, а также устойчивости к радиационному воздействию [4–6]. Кроме того, гибкая кристаллическая структура пироклора способна удерживать широкий спектр редкоземельных элементов, что позволяет фиксировать сложные радионуклиды [7, 8]. Пироклор обладает способностью размещать элементы ряда лантаноидов и актиноидов в восьмикоординатном А-сайте и шестикоординатном В-сайте. Известны исследования, где моделируемая радиоактивная загрязненная почва (моделируемый нуклид Ce^{3+}) была успешно иммобилизована в течение 5 мин с помощью серии форм отходов на основе $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [9], а также

исследование, где моделируемый радионуклид Sr^{2+} включен в ту же матрицу [10]. Кроме того, в ряде работ [11–14] сообщается, что матрицы на основе пирохлора $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ обладают не только высокой степенью химической стойкости, но и достаточной радиационной устойчивостью. Причина различных величин рассмотренных в работах параметров кроется в размерности полученных материалов, которая зависит как от метода подготовки реакционной смеси, так и от метода консолидации ее в керамику.

В настоящее время встает вопрос о необходимости найти простой и быстрый способ иммобилизации сложных ядерных отходов в стабильную керамическую матрицу. Иммобилизация сложных отходов с многовалентными нуклидами путем смешивания их оксидов с порошками Gd_2O_3 перед традиционным спеканием проводилась во многих работах [15, 16]. Однако в этом случае требуется тщательная и сложная проработка с учетом валентности и радиуса как собственных, так и чужеродных ионов, что достаточно сложно, поскольку приходится иметь дело с комплексными компонентами отходов. Более того, это лишает технологию иммобилизации возможности практического применения, поскольку речь идет о различных типах отходов без учета изменчивости компонентов. Поэтому представляется целесообразным найти прямой путь иммобилизации нуклидов в материалах типа пирохлора.

В качестве альтернативы твердофазному синтезу появился ряд сольватных методов, включая золь-гель химию, обладающих особыми преимуществами, которые заключаются в возможности получения твердого материала из химически однородного прекурсора [17]. Таким способом можно получить ряд сложных соединений, в том числе сложные оксиды, при более низких температурах синтеза и меньшем времени процесса. Кроме того, золь-гель метод обеспечивает высокий контроль за морфологией и размером частиц. Следует учесть, что обычно радиоактивные отходы, содержащие лантаноиды, находятся в жидкой фазе, использование золь-гель метода приближает нас к реальному практическому применению рассматриваемой методики.

В нашей предыдущей работе исследован золь-гель синтез минералоподобной керамики на основе SrTiO_3 со структурой перовскита, перспективной для иммобилизации радионуклидов Sr-90, с применением технологии искрового плазменного спекания (ИПС) [18]. В данной работе показано, что полученный композитный материал имеет высокие параметры химической стойкости, а также высокие эксплуатационные физико-механические

характеристики, несмотря на то что исходный порошок имеет наноразмерную структуру.

Цель настоящей работы – золь-гель синтез наноразмерного порошка $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ структуры пирохлора для его эффективной консолидации в высокоплотную керамику по технологии искрового плазменного спекания, включая изучение физико-химических и механических характеристик керамики, а также ее гидролитической стойкости с целью выявления перспективы для возможного использования в качестве матриц для иммобилизации радионуклидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Для синтеза использовали следующие реактивы: нитрат лантана ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 99.9%), хлорид титаната (TiCl_3 , раствор 15%).

Синтез порошков оксидов по модифицированному методу Печини (стехиометрия $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). В 15 мл воды растворяли 7.65 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и добавляли 18.2 г 15%-ного раствора TiCl_3 . Раствор нагревали до 90°C и упаривали. Спустя 30 мин от начала синтеза при перемешивании на магнитной мешалке добавляли 16.89 г лимонной кислоты и 5.41 мл моноэтиленгликоля. Полученную смесь упаривали при перемешивании в течение 1 ч при температуре 90°C до образования вязкого геля. Далее гель отжигали на воздухе в течение 2 ч при температуре 400°C для удаления органической части, а затем прокаливали на воздухе 2 ч при 800°C для удаления остаточного углерода.

Получение керамических материалов на основе $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Синтез керамики проводили методом ИПС путем консолидации порошков на установке SPS-515S фирмы Dr.Sinter LABTM (Япония). Навеску 3 г порошка помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 15.3 мм), подпрессовывали (давление 20.7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (10^{-5} атм) и спекали. Разогрев спекаемого материала осуществляли униполярным низковольтным импульсным током в режиме On/Off с периодичностью 12 импульсов/2 паузы, т.е. длительность пакета импульсов составляла 39.6 мс, пауза – 6.6 мс. Температуру процесса ИПС контролировали с помощью оптического пирометра (нижний предел определения 650°C), сфокусированного на отверстие, расположенное на середине плоскости внешней стенки пресс-формы глубиной 5.5 мм. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжеру, а также для беспрепятственного извлечения полученного образца использовали графитовую

фольгу толщиной 200 мкм. Пресс-форму обрачивали в теплоизолирующую ткань для снижения потерь тепла при разогреве. Геометрические размеры полученных образцов матриц цилиндрического типа: диаметр 15 мм, высота 4–10 мм (в зависимости от режимов спекания).

ИПС-консолидацию порошков проводили при температурах 900, 1000, 1100, 1200 и 1300°C. Скорость разогрева определялась стадиями: в диапазоне температур от 0 до 650°C она составляла 300 град/мин, от 650°C и выше (рабочая область пирометра) – 50 град/мин. Образец выдерживали при максимальной температуре 5 мин и далее охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин. Давление прессования составляло 25 МПа.

Подготовка керамики перед исследованием. Для удаления графитовой фольги с поверхности образцов керамики первоначально проводили грубую полировку с использованием наждачной бумаги из карбида кремния с зернистостью US CAMI 80, 120 и 240 (производство Allied High Tech Products, Inc., Compton, CA, США). Затем осуществляли тонкое полирование наждачной бумагой из карбида кремния с размерами зерен US CAMI 400, 600, 800 и 1200. На завершающей стадии образцы полировали с использованием коллоидной алмазной суспензии с размером абразивных частиц 9, 3, 1 м и 0.04 мкм (производство Allied High Tech Products, Inc., Compton, CA, США) на полировальном станке Presi Mecatech 234 (Eybens, Франция).

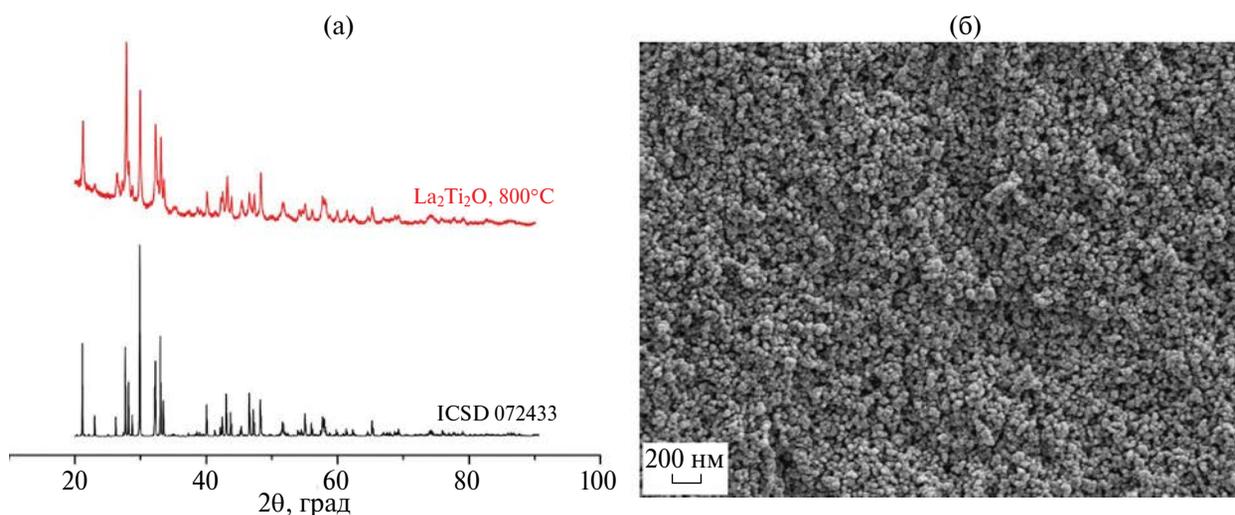


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и РЭМ-изображение (б) исходного порошка.

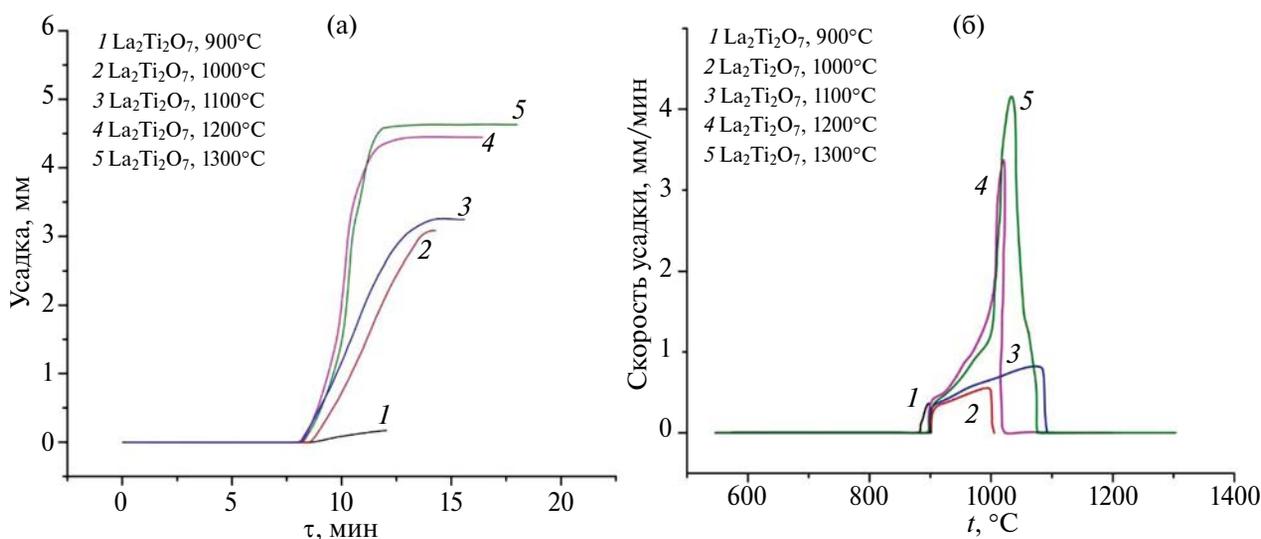


Рис. 2. Динамика консолидации порошка $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в виде зависимости усадки от времени (а) и температуры (б).

Методы исследования. Концентрацию лантана в фильтратных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 8800 (Agilent Techn., США). Растровую электронную микроскопию (РЭМ) проводили на микроскопе CrossBeam 1540 XВ Carl Zeiss (Jena, Германия), оснащенном приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии фирмы Bruker (Mannheim, Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Colibri (Москва, Россия). Экспериментальную плотность ($\rho_{\text{эксп}}$) измеряли методом гидростатического взвешивания на весах Adventurer TM компании OHAUS Corporation (Parsippany, New Jersey, США). Относительную плотность ($\rho_{\text{отн}}$) рассчитывали как отношение экспериментальной плотности ($\rho_{\text{эксп}}$) к теоретической плотности ($\rho_{\text{теор}}$). Прочность при сжатии ($\sigma_{\text{сж}}$) оценивали на разрывной машине Autograph AG-X 100 кН (Shimadzu, Япония).

Оценка гидrolитической стабильности матриц $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Гидролитическую устойчивость оценивали путем контроля скорости выщелачивания лантана при длительном контакте (30 сут) образцов керамики с дистиллированной водой (рН 6.8) при 25°C в статических условиях по ГОСТ Р 52126–2003 “Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных

отходов методом длительного выщелачивания” (международный аналог ANSI/ANS 16.1). В частности, образец керамики в форме цилиндра (диаметр 15 мм, высота 4 мм) помещали в 55 мл дистиллированной воды и через определенный промежуток времени (1–30 сут) измеряли концентрацию La в надосадочной жидкости, а образец извлекали, промывали дистиллированной водой и помещали в свежую порцию дистиллированной воды. Скорость выщелачивания рассчитывали по следующему уравнению:

$$R_n^{\text{La}} = \frac{m_n^{\text{La}}}{M_0^{\text{La}} t_n S},$$

где R_n^{La} – скорость выщелачивания La, г/(см² сут); m_n^{La} – масса La, вымытого за n -ый интервал времени, г; M_0^{La} – массовая концентрация La в матрице, г/г; S – площадь поверхности образца, см²; t_n – время n -ного интервала, сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом РФА (рис. 1а) установлено, что полученный в результате золь-гель синтеза порошок представляет собой монофазный $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1$ (карточка ICSD 072433). Параметры решетки: $a = 7.812$,

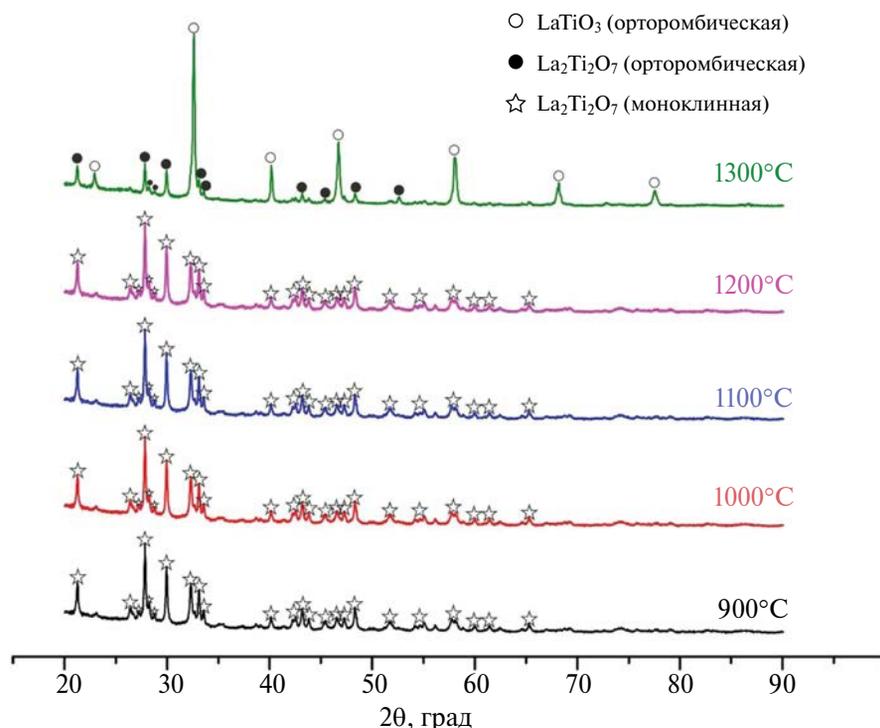


Рис. 3. Дифрактограммы образцов керамики, полученных при различных температурах ИПС.

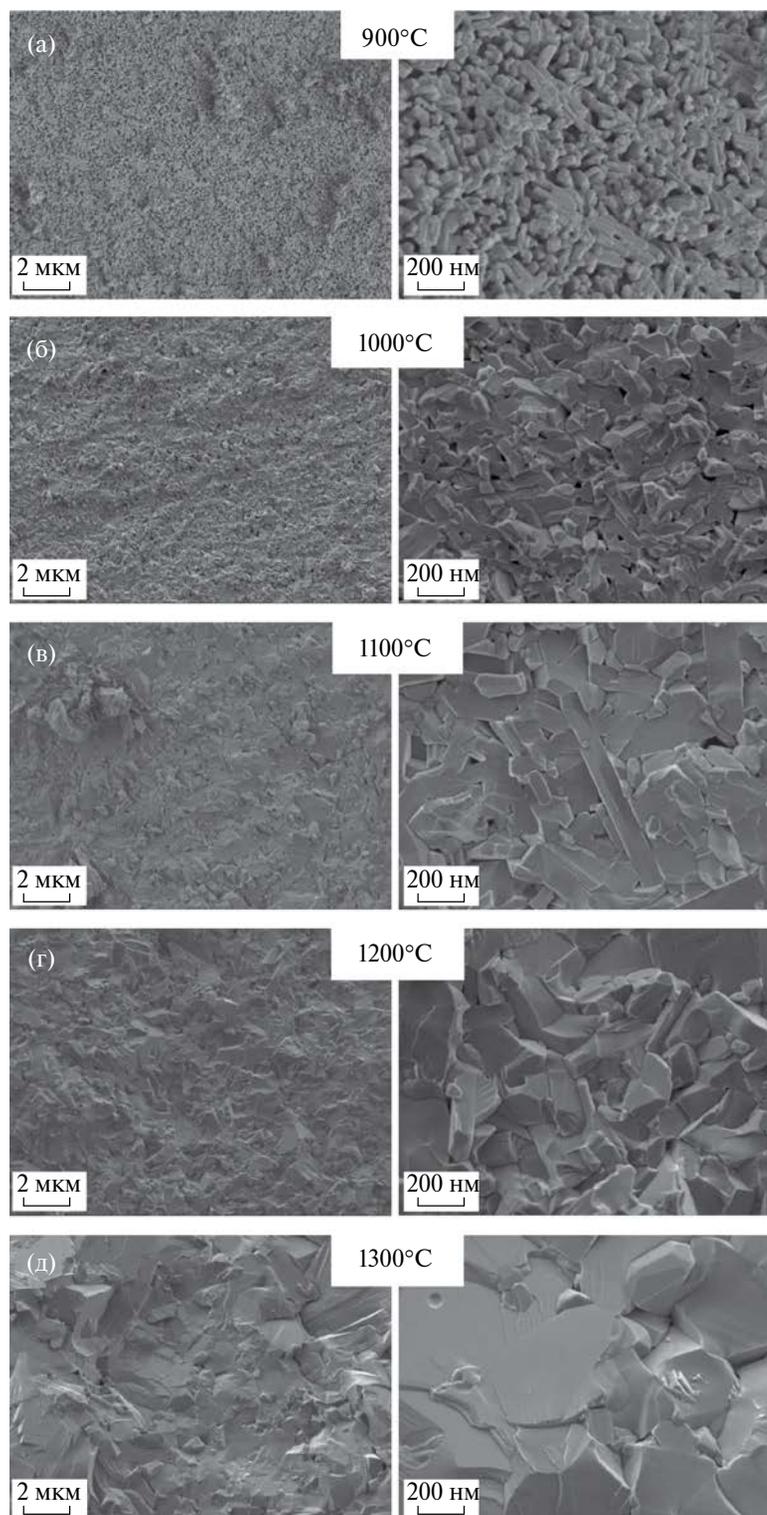


Рис. 4. РЭМ-изображения образцов $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, полученных при различных температурах ИПС.

$b = 5.544$, $c = 13.01$ Å. Объем элементарной ячейки $V = 563.46$ Å³. РЭМ-изображение исходного порошка (рис. 1б) указывает на гомогенное наноразмерное распределение частиц.

Полученные при консолидации порошка dilatометрические зависимости представлены на рис. 2. Установлено, что усадка полученного золь-гель синтезом порошка протекает в одну

стадию и с ростом температуры спекания величина усадки возрастает (рис. 2а). Основная усадка протекает в диапазоне температур 900–1100°C, и скорость усадки возрастает с повышением температуры спекания (рис. 2б). Выявлено, что увеличение температуры спекания выше 1100°C не приводит к изменению скорости усадки. Максимальные значения усадки и скорости консолидации достигаются для образца, полученного при 1300°C (рис. 2, кривая 5). Однако разница в значениях между образцами, полученными при 1200 и 1300°C (рис. 2, кривые 4, 5), незначительная.

Результаты XRD-анализа представлены на рис. 3, из которого видно, что в диапазоне температур 900–1200°C образцы представлены монофазным составом моноклинной сингонии (пр. гр. *P21*). Дальнейшее повышение температуры сопровождается переходом на орторомбический $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (пр. гр. *Pna21*) и орторомбический LaTiO_3 (пр. гр. *Pbnm*). Высокая интенсивность пиков образца, полученного при 1300°C, говорит о высокой степени кристалличности фазы LaTiO_3 . По-видимому, изменения в дилатометрических зависимостях для образца, полученного при 1300°C (рис. 2), связаны с изменением фазового состава, поскольку не наблюдается значительной разницы в значениях усадки между кривыми 4 и 5, в отличие, например, от кривых 4 и 3.

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения сколов образцов $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, полученных при различных температурах ИПС. Морфология поверхности образца керамики, полученной при 900°C, представлена консолидированными наноразмерными частицами с высокой межзеренной пористостью, в том числе наблюдаются крупные агломераты частиц (рис. 4а). Это указывает на начальную стадию спекания частиц, при которой не достигается максимальная плотность их упаковки. Пористость в керамике сохраняется также в структуре образца, полученного при 1000°C, однако количество пор значительно снижается (рис. 4б). Дальнейшее повышение температуры до 1300°C сопровождается активным спеканием и формированием монолитной структуры керамики (рис. 4в–4д). На поверхности сколов образцов отсутствуют видимые дефекты (поры и трещины).

Результаты физико-механических исследований приведены в табл. 1. Согласно представленным данным, плотность и механическая прочность образцов керамики коррелируют с ростом температуры, достигая максимальных значений при высокой температуре спекания – 95.67% и 566.17 МПа соответственно.

Таблица 1. Физико-механические параметры образцов керамики, полученных при различных температурах ИПС. $T_{\text{ИПС}}$ – температура искрового плазменного спекания; $\rho_{\text{эксп}}$ – экспериментальная плотность; $\sigma_{\text{сж}}$ – прочность при сжатии; $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность

$T_{\text{ИПС}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{эксп}}, \text{г/см}^3$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{МПа}$	$\rho_{\text{отн}}, \%$
900	4.7	78	81.3
1000	5.3	405	91.3
1100	5.5	267	95.5
1200	5.5	566	95.7
1300	5.5	566	95.2

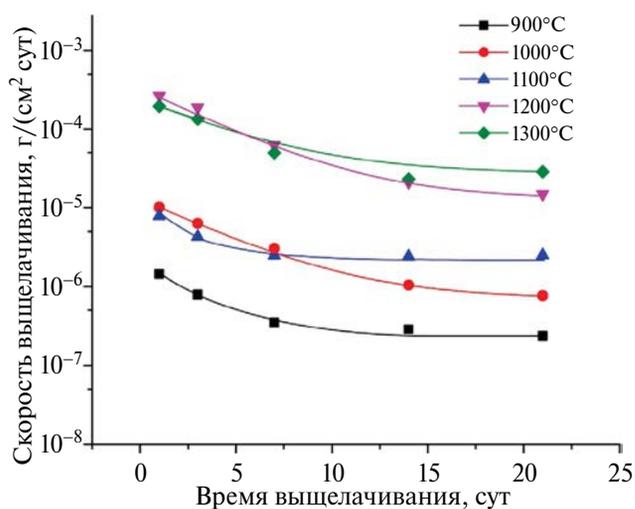


Рис. 5. Кривые скорости выщелачивания лантана из объема образцов керамики, полученных при различных температурах ИПС, в раствор дистиллированной воды в течение 30 сут.

Результаты определения химической устойчивости представлены на рис. 5. Согласно экспериментальным данным, наибольшей гидролитической стойкостью обладает образец, полученный при 900°C, так как скорость выщелачивания лантана составляет 10^{-7} г/(см² сут). Установлено, что с повышением температуры спекания химическая устойчивость образцов падает до значений 10^{-5} г/(см² сут). Такая корреляция объясняется изменением фазового состава образцов с повышением температуры, это свидетельствует о том, что наибольший вклад в гидролитическую стойкость образцов вносит химическое связывание лантана в структуре, несмотря на морфологические особенности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом цитратного золь-гель синтеза получен наноразмерный порошок кристаллического $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ с размером зерна не более 0.2 мкм. Исследован способ консолидации наноразмерного $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ по технологии ИПС с получением образцов высокоплотной керамики. Методами РФА и РЭМ изучен фазовый состав и структура образцов керамики, полученных в интервале температур 900–1300°C. Установлено, что фазовый состав керамики претерпевает изменения с ростом температуры. При повышении температуры >1200°C происходит частичная трансформация моноклинной структуры $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в орторомбическую, а также формируется фаза LaTiO_3 . При этом выявлено изменение структуры керамики, сопровождаемое формированием непористых и бездефектных монолитных образцов. Подобное изменение приводит к повышению относительной плотности (81.3–95.7%) и прочности при сжатии (78–566 МПа) образцов керамики, однако характеризуется снижением гидролитической стойкости керамики, на что указывает увеличение скорости выщелачивания La^{3+} с 10^{-7} до 10^{-5} г/(см² сут).

Полученные результаты полезны для системного исследования материалов, пригодных для технологий иммобилизации радиоактивных отходов в керамику. Результаты однозначно указывают, что золь-гель синтез может представлять целесообразность для предварительной подготовки радиоактивной шихты, которая за счет высокой дисперсности подвергается эффективному спеканию в одну стадию при относительно низких температурах с достижением высокого эксплуатационного качества керамики.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема FZNS-2023-0003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Orlova A.I., Ojovan M.I. // *Materials (Basel)*. 2019. V. 12. № 16. P. 2638. <https://doi.org/10.3390/ma12162638>
2. Wang Z., Zhou G., Jiang D. et al. // *J. Adv. Ceram.* 2018. V. 7. № 4. P. 289. <https://doi.org/10.1007/s40145-018-0287-z>
3. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // *Prog. Solid State Chem.* 1983. V. 15. № 2. P. 55. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
4. Shrivastava O.P., Kumar N., Sharma I.B. // *Bull. Mater. Sci.* 2004. V. 27. № 2. P. 121. <https://doi.org/10.1007/BF02708493>
5. Wang J., Ghosh D.B., Zhang Z. // *Materials (Basel)*. 2023. V. 16. № 14. P. 4985. <https://doi.org/10.3390/ma16144985>
6. Papynov E.K., Belov A.A., Shichalin O.O. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 5. P. 645. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050132>
7. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. № 11. P. 5949. <https://doi.org/10.1063/1.1707213>
8. Lutique S., Staicu D., Konings R.J.M. et al. // *J. Nucl. Mater.* 2003. V. 319. P. 59. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00134-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00134-X)
9. Xue J., Zhang K., He Z. et al. // *Materials (Basel)*. 2019. V. 12. № 7. P. 1163. <https://doi.org/10.3390/ma12071163>
10. Patwe S.J., Tyagi A.K. // *Ceram. Int.* 2006. V. 32. № 5. P. 545. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.04.009>
11. Panghal A., Kumar Y., Singh F. et al. // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 8. P. 12191. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.071>
12. Mandal B.P., Pandey M., Tyagi A.K. // *J. Nucl. Mater.* 2010. V. 406. № 2. P. 238. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.08.042>
13. Liu K., Zhang K., Deng T. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 10. P. 13363. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.193>
14. Liu K., Zhang K., Deng T. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 10. P. 16987. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.283>
15. Fan L., Shu X., Lu X. et al. // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 9. P. 11741. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.140>
16. Fan L., Shu X., Ding Y. et al. // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 456. P. 467. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.10.025>
17. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. // *Mater. Horizons*. 2016. V. 3. № 2. P. 91. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>
18. Belov A.A., Shichalin O.O., Papynov E.K. et al. // *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. № 10. P. 421. <https://doi.org/10.3390/jcs7100421>

SYNTHESIS OF $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ NANOSCALE POWDER AND CERAMICS BASED ON IT BY SOL-GEL AND SPARK PLASMA SINTERING

O. O. Shichalin^{a, *}, E. K. Papynov^a, A. A. Belov^a, K. A. Pervakov^a,
S. S. Griбанова^a, S. M. Pisarev^a, A. N. Fedorets^a, A. V. Pogodaev^a, A. O. Lembikov^a,
Y. G. Zernov^a, P. A. Marmaza^a, O. V. Kapustina^a, E. A. Gridasova^a, I. Yu. Buravlev^a

^aFar Eastern Federal University, p. Ajax, 10, Russky Island, Vladivostok, 690922 Russian

*e-mail: oleg_shich@mail.ru

The application of ceramics as matrices for the immobilization of radionuclides for the purpose of their safe long-term disposal or beneficial use is being studied with an emphasis on phase stability, structural integrity, hydrolytic stability, etc. In this work, a combined approach was investigated, based on the sol-gel citrate synthesis of nanosized $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ powder and its subsequent spark plasma sintering to produce dense ceramics. The phase composition and structure of the nanosized $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ powder and ceramic samples based on it, obtained in the temperature range of 900–1300 °C, were studied by XRD and SEM. It has been shown that the powder synthesis conditions ensure the formation of nanosized crystalline $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ grains, whose consolidation under spark plasma heating conditions proceeds with a change in the phase composition from single-phase $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ of monoclinic structure to orthorhombic with an admixture of LaTiO_3 at temperatures above 1200 °C. It was revealed that the change in the ceramic structure is accompanied by the formation of non-porous and defect-free monolithic samples. It was determined that such a change leads to an increase in relative density (81.3–95.7%) and compressive strength (78–566 MPa) of the ceramic samples. However, the hydrolytic stability of the ceramics decreases, as indicated by an increase in the leaching rate of La^{3+} from 10^{-7} to 10^{-5} g/cm²·day. The obtained results are useful for the systematic study of materials suitable for immobilization technologies of radioactive waste in ceramics.

Keywords: ceramics, radionuclides, radioactive waste management, sol-gel synthesis, SPS