

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73

[NiEn₃]CrO₄. СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ПСЕВДОМОРФИЗМ**С.П. Храненко¹, В.Ю. Комаров^{1,2}, Е.Ю. Герасимов³, А.В. Задесенец^{1,2},
Е.А. Максимовский^{1,2}, С.А. Громилов^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: grom@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 27 октября 2016 г.

Изучена кристаллическая структура [NiEn₃]CrO₄ (En — этилендиамин) — C₆H₂₄CrN₆NiO₄: $a = 9,0408(5)$, $c = 9,7466(4)$ Å, $V = 689,92(8)$ Å³, пр. гр. $P6_3/mmc$, $Z = 2$, $d_x = 1,704$ г/см³, Ni—N 2,133(9) Å, ∠N—Ni—N 82,4(5)°. Изучены термические свойства, при нагревании в атмосфере водорода образуется смесь нанокристаллических порошков Ni и Cr₂O₃ с размерами областей когерентного рассеяния 59 и 90 нм соответственно. Показано, что продукты термического разложения представлены псевдоморфными частицами, наследующими размеры и форму исходных монокристаллов [NiEn₃]CrO₄.

DOI: 10.26902/JSC20170726

Ключевые слова: комплексная соль, этилендиаминникель, хромат-анион, термические свойства, псевдоморфизм, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия.

Биметаллические комплексные соли с оксо-анионами представляют интерес как возможные предшественники композитных материалов, содержащих как оксидную, так и металлическую составляющие. Так, Cr₂O₃, обладая высокой температурой плавления и стойкостью к окислению, находит широкое применение при изготовлении катализаторов [1]. К таким носителям предъявляют определенные требования, в частности требуется большая удельная поверхность [2]. Следующая задача — нанесение на такую поверхность наноразмерных частиц активного компонента. Обычно это частицы какого-либо металла, либо сплава. В настоящей работе изучена возможность получения обеих компонент из одного предшественника — [NiEn₃]CrO₄ (En — этилендиамин). Наличие в структуре комплексных катионов, содержащих органические лиганды, позволяет существенно понизить температуру начала термического разложения. Так, в случае [NiEn₃](ReO₄)₂ заметная потеря веса в атмосфере водорода начиналась уже при 300 и заканчивалась к 550 °С [3] образованием наносплава.

Экспериментальная часть. Для синтеза [NiEn₃]CrO₄ использовали K₂CrO₄ (ХЧ) и [NiEn₃](NO₃)₂, синтезированный по следующей методике. 5 ммоль (1,455 г) Ni(NO₃)₂·6H₂O (ХЧ) растворяли в 30 мл ацетона и вносили в него при перемешивании 16,5 ммоль с 10%-м избытком этиленгидрат, растворенный в 20 мл ацетона. При смешивании растворов из реакционной смеси выпал светло-сиреневый осадок [NiEn₃](NO₃)₂. Его отфильтровали на плотном пористом фильтре, затем дважды промыли ацетоном и высушили на воздухе. Идентификацию провели методом рентгенофазового анализа по данным [4; YUXZIB05]. Далее 1 ммоль [NiEn₃](NO₃)₂ растворяли в 2 мл дистиллированной воды, подогрели раствор на водяной бане

Результаты уточнения кристаллической структуры $[\text{NiEn}_3]\text{CrO}_4$

Характеристика	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{CrN}_6\text{NiO}_4$
Вес формульной единицы, у.е.	355,02
$a, c, \text{\AA}$	9,0408(5), 9,7466(4)
$V, \text{\AA}^3$	689,9(1)
Пр. гр.	$P6_3/mmc$ (№ 194)
$Z; d_x, \text{г/см}^3$	2; 1,709
Диапазон сбора данных по θ , град.	2,60—26,73
N измер. / независ. рефлексов	2780 / 312
N независимых рефлексов [$I > 2\sigma(I)$]	267
$R_{\text{инт.}}$	0,0395
Полнота сбора данных ($2\theta = 50^\circ$), %	99,7
Число уточняемых параметров	33
S -фактор по F^2	1,416
R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0409 / 0,1313
R_1 / wR_2 (все данные)	0,0492 / 0,1330
$\text{Ni—N}, \text{N—C}, \text{C—C}, \text{\AA}$	2,133(9), 1,509(11), 1,474(18)
$\angle \text{N—Ni—N}, \text{Ni—N—C}, \text{N—C—C}, \text{град.}$	82,4(5), 105,9(5), 107,6(5)
$\Delta, \text{\AA}^*$	$\pm 0,389$
$\text{Cr—O}, \text{\AA}$	1,637(17)

* Отклонения атомов углерода от плоскости треугольника N—Ni—N .

до 40—45 °С и вносили в него при перемешивании 1 ммоль K_2CrO_4 . С растворением последнего из реакционной смеси выделялся мелкокристаллический осадок желто-коричневого цвета. Его отделяли от маточного раствора на плотном фильтре, промывали 2—3 раза минимальным объемом ледяной воды и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Для получения монокристалла, пригодного для проведения рентгеноструктурного анализа, маточный раствор оставляли на медленное испарение. Кристаллы размером до 0,5 мм образовались через 5 дней.

Рентгенодифрактометрическое исследование синтезированного продукта, а также продуктов термического разложения проведено на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией) при комнатной температуре. Образцы были приготовлены тонким слоем на полированной стороне стандартной кюветы. В качестве внешнего эталона использовали образец LaB_6 (SRM-660a), приготовленный аналогично. Дифрактограмма $[\text{NiEn}_3]\text{CrO}_4$ (рис. 1, а) первоначально была проиндексирована с использованием рентгеноструктурных данных для $[\text{NiEn}_3]\text{SO}_4$ [4; TENNIS01] (см. таблицу). Окончательное полнопрофильное уточнение (использована программа PCW [5]) проведено по данным исследования монокристалла $[\text{NiEn}_3]\text{CrO}_4$. В результате было установлено, что синтезированный продукт является однофазным. Идентификацию продуктов термического разложения проводили с использованием базы данных PDF-2 [6].

Согласно данным термогравиметрического исследования (атмосфера водорода, скорость нагрева 10 град./мин), проведенного на термовесах TG 209 F1 Iris® NETZSCH, потеря веса начинается с 200 °С и проходит в два плохо разделенных этапа. При достижении 560 °С вес составил 38,2 % от начального (потеря 61,8 %). Увеличение температуры нагревания до 800 °С (трубчатая печь SNOL 0,2/1250, скорость нагрева 10 град./мин, конечная температура 800 °С, продувка H_2 , выдерживание 2 ч) привело к потере веса 63,4 %, что немного больше теоретического значения 63,1 %, если ориентироваться на образование Ni и Cr_2O_3 . Такой состав установ-

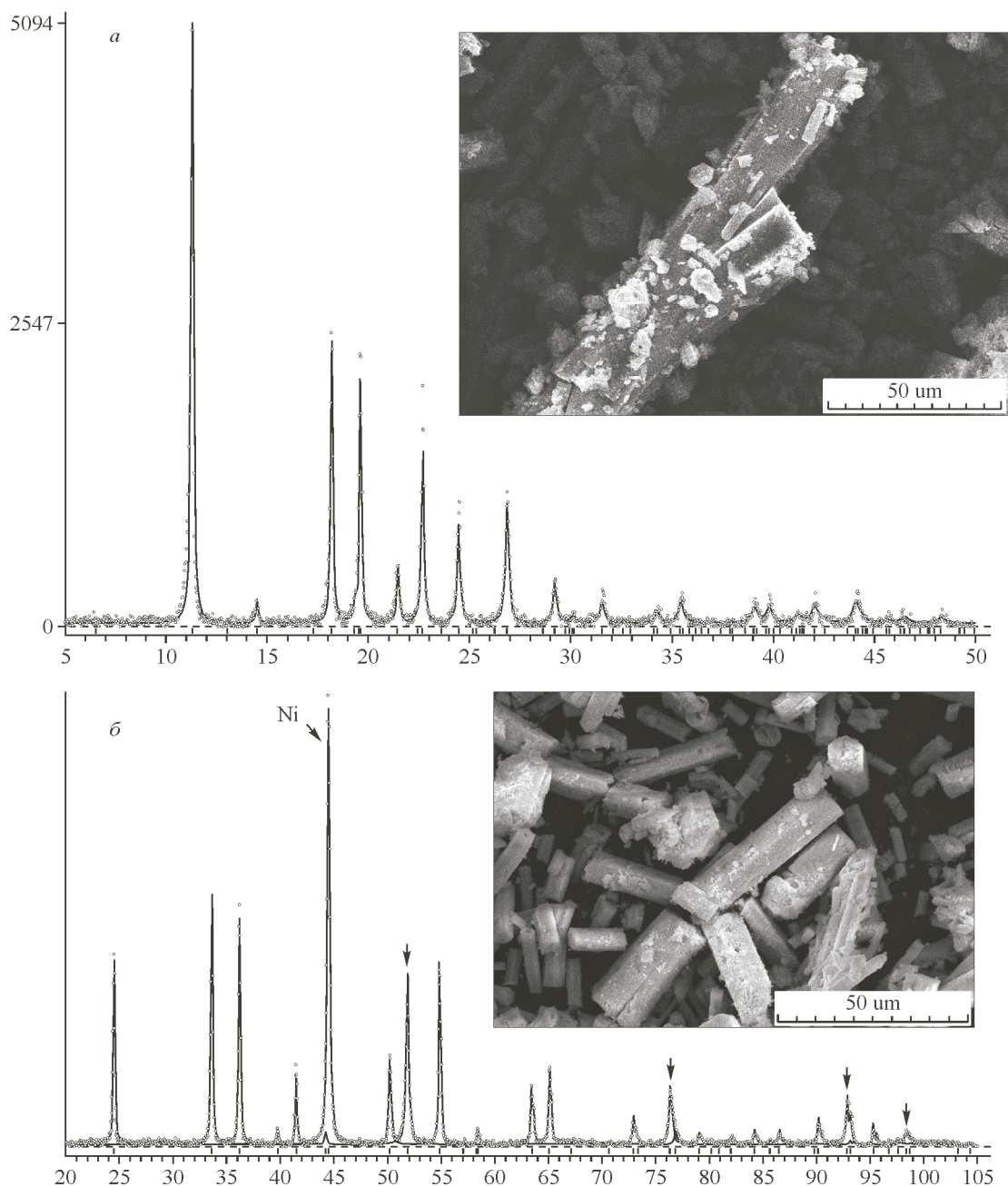


Рис. 1. Дифрактограммы $[\text{NiEn}_3]\text{CrO}_4$ (а) и продукта термолитиза (атмосфера водорода, 800 °С, выдерживание 2 ч): линии Ni отмечены стрелками, остальные отнесены к Cr_2O_3 (б).

Теоретические положения дифракционных пиков показаны штрихами возле горизонтальных осей. На вставках показаны внешний вид исходных кристаллитов $[\text{NiEn}_3]\text{CrO}_4$ (а) и частиц, полученных в результате нагревания (б). По данным рентгенофазового анализа они представляют собой смесь нанокристаллических фаз Ni и Cr_2O_3 .

лен методом рентгенофазового анализа (дифрактограмма представлена на рис. 1, б). Аналогичный эксперимент, проведенный на воздухе, привел к образованию NiCr_2O_4 ($a = 8,316 \text{ \AA}$, $Z = 8$, пр. гр. $Fd-3m$) [6, № 03-065-3105; 7, № 84376] и, по крайней мере, еще одной неидентифицируемой кристаллической фазы.

Полученные продукты термического разложения демонстрируют ярко выраженный псевдоморфизм, т.е. частицы наследуют форму исходных кристаллов (см. вставки на рис. 1). Исследование проведено на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N (ускоряющее

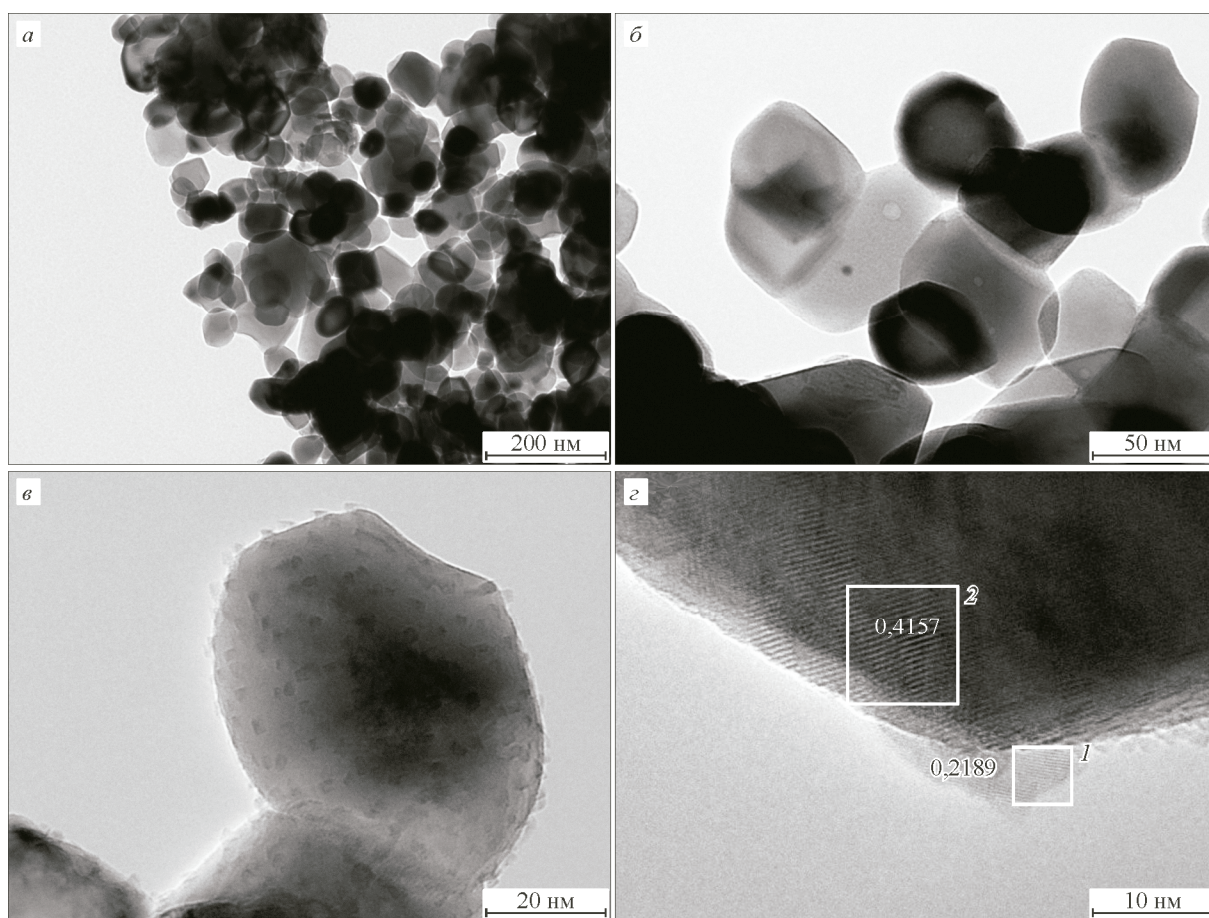


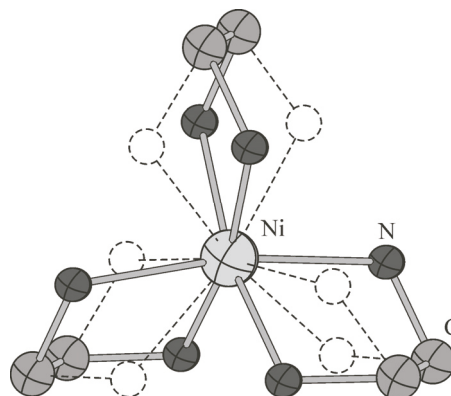
Рис. 2. Снимки ПЭМВР продукта термического разложения $[\text{NiEn}_3]\text{CrO}_4$ при 800°C в атмосфере водорода: контакты частиц, более крупные темные частицы соответствуют Cr_2O_3 (а, б); наночастицы NiO на поверхности Cr_2O_3 (в, г)

напряжение 20 КэВ, рабочее расстояние 10 мм). Микрофотографии были получены с использованием как вторичных, так и обратнорассеянных электронов в режиме композиционного контраста.

Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) были получены на приборе JEM-2010 (разрешение $1,4 \text{ \AA}$, ускоряющее напряжение 200 кВ). Образец наносили методом диспергирования ультразвуком на углеродную подложку, находящуюся на медной сеточке. С помощью Фурье изображений кристаллической решетки были оценены межплоскостные расстояния и выделены блоки, соответствующие Ni , Cr_2O_3 и NiO . На рис. 2 представлены несколько микроснимков, демонстрирующих взаимное расположение обнаруженных нанокристаллических фаз.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла — гексагональная призма с размерами $0,14 \times 0,06 \times 0,05 \text{ мм}$ — проведено на дифрактометре BRUKER APEX DUO (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор) при комнатной температуре. Кристаллографические данные, условия проведения экспериментов и характеристики уточнения кристаллической структуры приведены в таблице. Структура решена прямым методом. Параметры атомных смещений для атомов Ni , C , N и Cr уточнены в анизотропном приближении. Координаты разупорядоченных атомов кислорода уточнялись с наложением "мягких" ограничений на длины связей Cr—O $1,64(2) \text{ \AA}$ и расстояний O...O $2,68(4) \text{ \AA}$. Атомные смещения атомов кислорода, принадлежащих хромат-ионам, уточнены в изотропном приближении с использованием одного параметра (инструкция EADP). Атомы водорода заданы геометрически, их атомные смещения рассчитаны

Рис. 3. Строение разупорядоченного комплексного катиона $[\text{NiEn}_3]^{2+}$



исходя из характеристик соседних атомов. Расчет выполнен по комплексу программ SHELX-97 [8]. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC [4] (№ 1510019) и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Обсуждение результатов и выводы. Структура $[\text{NiEn}_3]\text{CrO}_4$ относится к гексагональной сингонии и построена из разупорядоченных комплексных катионов $[\text{Ni}(\text{En})_3]^{2+}$ и хромат-анионов. Схемы разупорядочения показаны на рис. 3. Разупорядочение комплексных катионов в значительной степени затрагивает лишь атомы азота и связанные с ними атомы водорода. Координационный полиэдр центрального атома представляет собой искаженный октаэдр, образованный шестью атомами азота трех бидентатных Эн-лигандов, связанных операциями симметрии. Все лиганды имеют *gouu*-конфигурацию — атомы углерода отклоняются от плоскостей треугольников N—Ni—N в разные стороны. Величины отклонений вместе с другими геометрическими характеристиками даны в таблице. Можно отметить хорошее соответствие полученных характеристик Эн-лигандов литературным данным [4]. Разупорядочение хромат-анионов в полученной модели затрагивает только атомы кислорода, при этом можно указать 12 примерно равнозначных позиций. Фрагменты структуры связаны разветвленной сетью водородных связей N—H...O и C—H...O.

Согласно данным полнопрофильного уточнения (см. рис. 1, б), продукт термического разложения $[\text{NiEn}_3]\text{CrO}_4$ в атмосфере водорода представляет собой смесь порошков Ni ($a_{\text{эксп}} = 3,526(3)$, $a_{\text{эталон}} = 3,5238 \text{ \AA}$ [6; № 00-004-0850]) и Cr_2O_3 с соотношением 40:60 % вес. Параметры элементарной гексагональной ячейки Cr_2O_3 $a = 4,962(3)$ и $c = 13,597(9) \text{ \AA}$ в пределах погрешности совпадают с эталонными [6; № 01-070-3766], тем не менее можно предполагать замещение некоторого количества атомов Cr атомами Ni, об этом свидетельствуют искажения атомных рядов и увеличенное значение межплоскостного расстояния в зоне 2 на рис. 2, з.

Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) с использованием внешнего эталона LaB_6 (SRM-660a) привела к следующим значениям: 59 нм для Ni и 90 нм для Cr_2O_3 . Микронапряжения для обеих фаз на уровне 0,15 %. Рентгенографические оценки ОКР хорошо коррелируют с результатами ПЭМВР (см. рис. 2, а, б). Кроме этого на поверхности частиц Cr_2O_3 обнаружены частицы NiO размером до 5 нм (см. рис. 2, в). Из кристаллитов таких размеров и состоят псевдоморфные частицы, представленные на вставке рис. 1, б. Если исходная плотность монокристаллов $[\text{NiEn}_3]\text{CrO}_4$ равна $1,709 \text{ г/см}^3$, то после потери элементарной ячейкой (учитываем, что $Z = 2$) шести Эн-лигандов и пяти атомов кислорода, т.е. образования Ni и Cr_2O_3 , она уменьшается до $0,65 \text{ г/см}^3$. При насыпной плотности 70 % эта величина становится еще меньше $\sim 0,45 \text{ г/см}^3$! Это позволяет рассматривать такую композицию как перспективную для различных применений: магнитных, каталитических и пр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. — М.: Химия, 1991.
2. Роде Т.В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. — М.: Изд-во АН СССР, 1962.
3. Быкова Е.А., Храненко С.П., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. — 2012. — **53**, № 1. — С. 186 — 190.
4. Allen F.H. // Acta Crystallogr. — 2002. — **B58**, N 3-1. — P. 380 — 388.
5. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. — 1996. — **29**. — P. 301 — 302.
6. Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2009. // International Centre for Diffraction Data. — USA, 2009.
7. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Release 2015. — Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2015.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. — 2008. — **A64**, N 1. — P. 112 — 122.