

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73

[ZnEn₃]CrO₄ — ПРЕДШЕСТВЕННИК ЦИНКОХРОМИТНОЙ ШПИНЕЛИ

С. А. Громилов^{1,2}, Е. Ю. Герасимов^{2,3}, С. П. Храненко¹,
В. Ю. Комаров^{1,2}, А. В. Задесенец^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: grom@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

³Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 10 октября 2016 г.

Изучена структура комплексной соли [ZnEn₃]CrO₄ (En — этилендиамин). Показано что при комнатной температуре кристаллографические характеристики: $a = 9,0942(4)$, $c = 9,7673(4)$ Å, пр. гр. $P-31c$ (№ 163). В отличие от [ZnEn₃]SO₄, в построении участвуют разупорядоченные хромат-анионы. При нагревании [ZnEn₃]CrO₄ в атмосфере водорода до 700 °C образуется цинкохромитная шпинель ($a = 8,328$ Å, пр. гр. $Fd-3m$), имеющая сложную нанокристаллическую структуру.

DOI: 10.26902/JSC20170725

Ключевые слова: комплексная соль, цинк, хромат-анион, этилендиамин, шпинель, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ.

Шпинельные твердые растворы на основе ферритов и хромитов переходных металлов обладают широким набором технологических свойств. Они используются в технике в качестве пьезоэлектрических, магнитных, изоляционных материалов, а также как катализаторы различных реакций [1]. В настоящей работе изучена возможность образования таких твердых растворов при термическом разложении комплексных солей на примере [ZnEn₃]CrO₄ (En — этилендиамин). Наличие в структуре комплексных катионов, содержащих органические лиганды, позволяет существенно понизить температуру начала термического разложения и получать фазы в нанокристаллическом состоянии. Так, в случае [PtEn₂](ReO₄)₂ заметная потеря веса в атмосфере гелия начиналась уже при 300 и заканчивалась к 880 °C образованием металлического продукта [2].

Для синтеза [ZnEn₃]CrO₄ использовали K₂CrO₄ марки ХЧ и [ZnEn₃](NO₃)₂, синтезированный по методике [3]. 1 ммоль (0,363 г) [ZnEn₃](NO₃)₂ растворяли в 2 мл дистиллированной воды комнатной температуры. В раствор вносили при перемешивании 1 ммоль (0,194 г) мелкокристаллического K₂CrO₄. После его растворения из реакционной смеси выпадал мелкокристаллический ярко-желтый осадок. Его отделяли на плотном стеклянном фильтре, промывали 2—3 раза минимальным объемом ледяной воды и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход продукта составил 92 %. Монокристаллы для проведения рентгеноструктурного исследования были получены медленным упариванием маточного раствора.

Рентгенодифрактометрическое исследование синтезированного продукта проведено на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр) при комнатной температуре. Образцы были приготовлены тонким слоем на полированной стороне стандартной кюветы. В качестве внешнего эталона использован образец стандартного LaB₆ (SRM-660a), приготов-

Таблица 1

Результаты уточнения кристаллической структуры $[ZnEn_3]CrO_4$

Характеристика	Значение
Брутто-формула	$C_6H_{24}CrN_6O_4Zn$
Вес формульной единицы, у.е.	361,68
$a, c, \text{\AA}$	9,0942(4), 9,7673(4)
$V, \text{\AA}^3; Z$	699,57(7); 2
Пр. гр.	$P\bar{3}1c$ (№ 163)
$D_x, \text{г}/\text{см}^3$	1,717
Диапазон сбора данных по θ , град.	2,59—26,74
N измер. / независ. рефлексов	4136 / 506
N независимых рефлексов [$I > 2\sigma(I)$]	450
$R_{\text{интегр.}}$	0,0228
Полнота сбора данных ($2\theta = 50^\circ$), %	100
Число уточняемых параметров	36
S -фактор по F^2	1,056
$R_1 / wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0216 / 0,0590
R_1 / wR_2 (все данные)	0,0258 / 0,0603
Zn—N, \AA	2,1883(17)
$\angle N-Zn-N$, град.	79,54(9)
$\angle Zn-N-C$, град.	108,56(13)
$\angle N-C-C$, град.	109,00(15)
N—C, C—C, \AA	1,466(3), 1,512(5)
$\Delta, \text{\AA}$	$\pm 0,358$
Cr—O, \AA	1,637(9), 1,645(9)

ленный аналогично. Дифрактограмма $[ZnEn_3]CrO_4$ первоначально проиндцирована с использованием рентгеноструктурных данных $[ZnEn_3]SO_4$: $a = 8,8941$, $c = 9,6848 \text{ \AA}$, пр. гр. $P-3$ (№ 147) [4]. Полнопрофильное уточнение выполнено по программе PCW [5]. В результате уточнения параметров ячейки установлено, что синтезированный продукт является однофазным.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла (гексагональная призма с размерами $0,15 \times 0,06 \times 0,05$ мм) проведено на дифрактометре BRUKER APEX DUO (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор) при комнатной температуре. Кристаллографические данные, условия проведения экспериментов и характеристики уточнения кристаллических структур приведены в табл. 1. Структура решена прямым методом. Параметры атомных смещений для атомов Zn, C, N и Cr уточнены в анизотропном приближении. Атомные смещения для разупорядоченных атомов кислорода, принадлежащих хромат-ионам, уточнены в изотропном приближении с использованием одного параметра (инструкция EADP). Атомы водорода заданы геометрически, их атомные смещения рассчитаны исходя из характеристик соседних атомов. Расчет выполнен по комплексу программ SHELX-97 [6]. Координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC [7] (№ 1508182) и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Структура $[ZnEn_3]CrO_4$ построена из комплексных катионов $[Zn(En)_3]^{2+}$ и хромат-анионов. Строение и взаимное расположение ионов показано на рис. 1. Установлено, что, в отличие от $[ZnEn_3]SO_4$, в хромат-анионах атомы кислорода разупорядочены по нескольким позициям и изученную структуру $[ZnEn_3]CrO_4$ следует описывать в рамках пространственной группы $P-31c$ (№ 163). Координационный полиэдр атома цинка представляет собой искаженный октаэдр, образованный шестью атомами азота трех бидентатных En-лигандов. Лиганды имеют *гоши*-конфигурацию — атомы углерода отклоняются от плоскостей треугольников N—Zn—N в разные

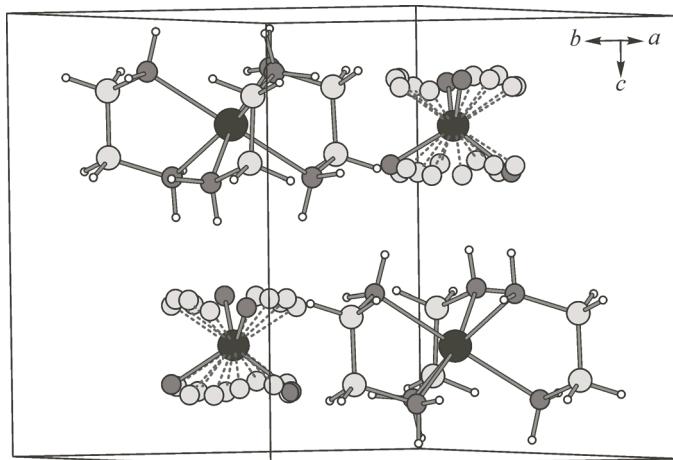


Рис. 1. Строение и взаимное расположение комплексных катионов $[Zn(En)_3]^{2+}$ и анионов $(CrO_4)^{2-}$ в кристаллической структуре $[ZnEn_3]CrO_4$.

Для разупорядоченных хромат-анионов показаны возможные позиции атомов кислорода, одна из которых выделена

стороны. Величины отклонений (Δ) вместе с другими геометрическими характеристиками даны в табл. 1.

Термическое разложение $[ZnEn_3]CrO_4$ в атмосфере водорода проводили в трубчатой печи SNOL 0,2/1250 (скорость нагрева 10 град./мин). Конечные температуры 700, 800 и 1000 °C. По окончании процесса кварцевую лодочку быстро извлекали из печи, не прекращая подачу водорода (для исключения окисления). После остывания образец исследовали *ex situ* на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр) при комнатной температуре. По данным рентгенофазового анализа продукт, полученный выдерживанием $[ZnEn_3]CrO_4$ при 700 °C в течение 9 ч (опыт № 1), представляет собой цинкохромитную шпинель $ZnCr_2O_4$. Идентификация этой фазы проведена с использованием базы данных PDF-2 [8]. При построении теоретических профилей по программе PCW [5] использованы рентгеноструктурные данные [9]. Результат полнопрофильного уточнения представлен на рис. 2. Значение параметра эле-

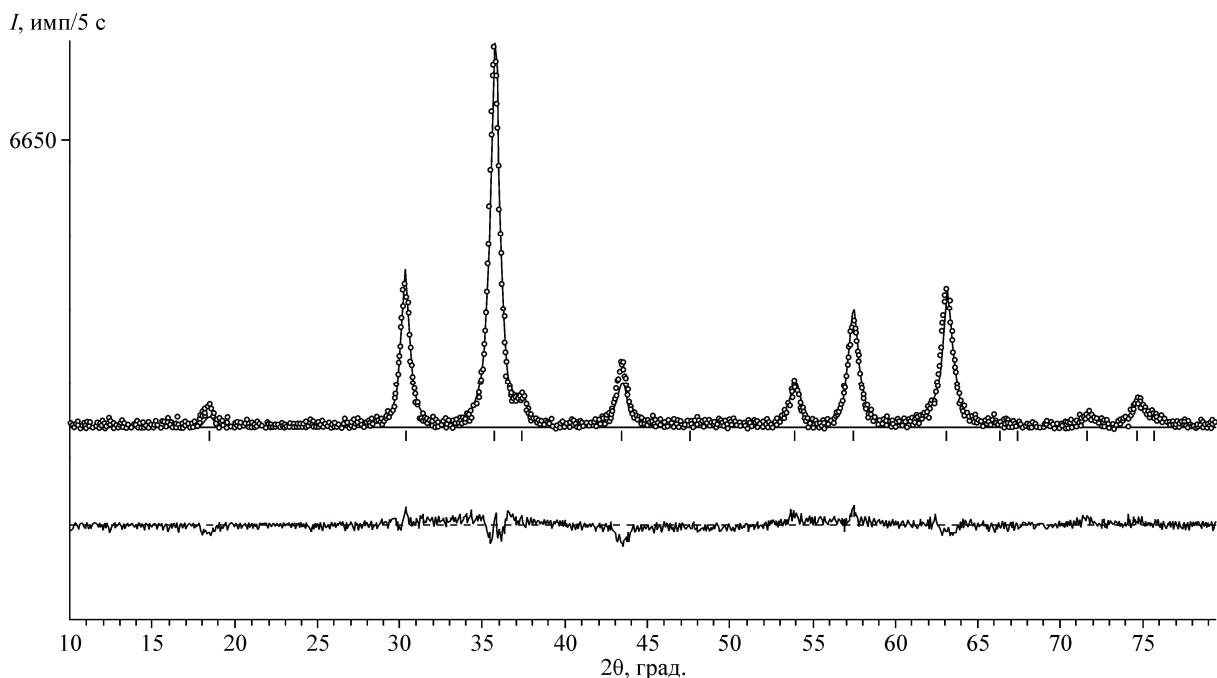


Рис. 2. Дифрактограмма (SHIMADZU XRD-7000, CuK_{α} -излучение, комнатная температура) продукта термического разложения $[ZnEn_3]CrO_4$ (700 °C, атмосфера водорода, выдерживание 7 ч, быстрое охлаждение, опыт № 1): точки — экспериментальные значения; кривая — теоретический профиль; штрихи возле горизонтальной оси — теоретические положения рефлексов; нижняя кривая — разностная кривая

Т а б л и ц а 2

Результаты рентгенофазового анализа продуктов термолиза $[ZnEn_3]CrO_4$ в атмосфере водорода

Фаза	Параметр	Опыт № 1 700 °C, 9 ч	Опыт № 2 800 °C, 2 ч	Опыт № 3 800 °C, 8 ч	Опыт № 4 1000 °C, 8 ч
$ZnCr_2O_4$	$a, \text{ \AA}$	8,331(6)*	8,328(6)	8,335(6)	—
	Кол-во, вес. %	100	100	88	—
	FWHM (220), $^{\circ}2\theta$	0,61	0,61	0,55	
Cr_2O_3	$a, \text{ \AA}$	—	—	4,964(3)*	4,961(3)
	$c, \text{ \AA}$	—	—	13,604(9)	13,602(9)
	Кол-во, вес. %	—	—	12	100
	FWHM (104), $^{\circ}2\theta$			0,10	0,10

* Литературные данные: $ZnCr_2O_4$: $a = 8,3267 \text{ \AA}$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$ [8, № 50047; 9]; Cr_2O_3 : $a = 4,9607$, $c = 13,599 \text{ \AA}$ [8, № 167365].

ментарной ячейки (ПЭЯ) дано в табл. 2 (см. опыт № 1), в пределах погрешности оно не отличается от литературного значения [9]. Вместе с тем известна фаза, в которой обе позиции металлов частично взаимно замещены — $(Zn_{0,982}Cr_{0,018})(Zn_{0,018}Cr_{1,982})O_4$ — с $a = 8,3271 \text{ \AA}$ [10]. Такая ситуация предполагает, что в нашем случае соотношение Zn/Cr в разных кристаллитах может отличаться.

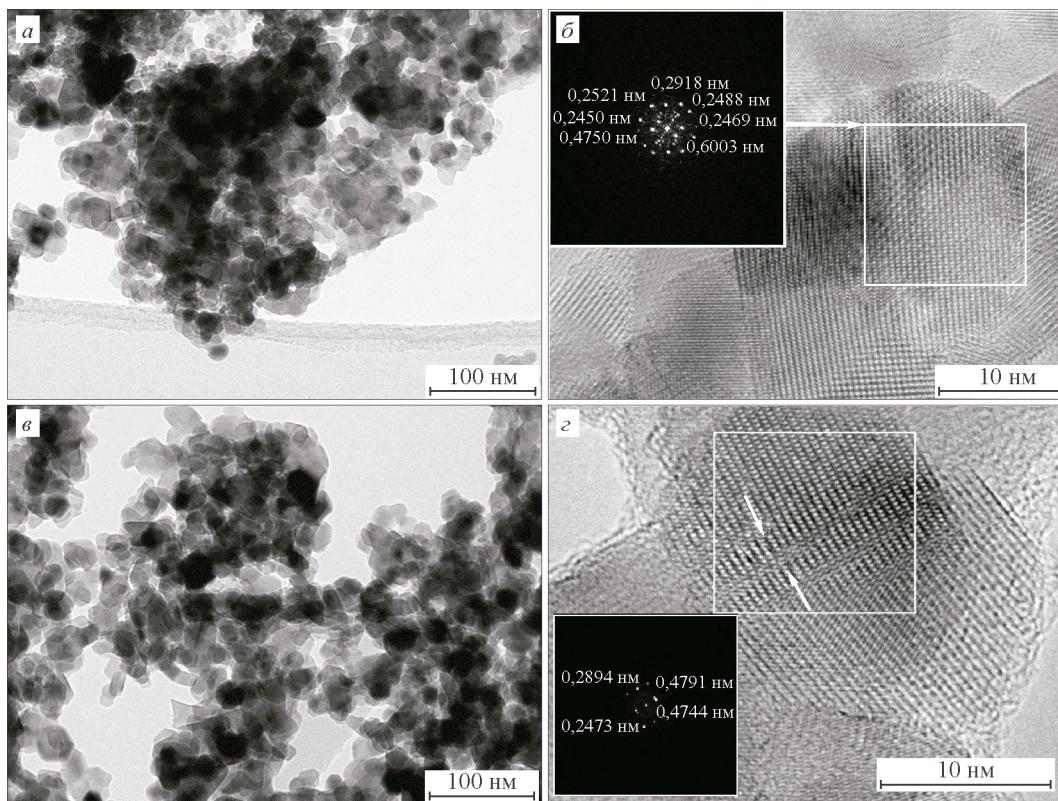


Рис. 3. Данные ПЭМВР: форма и размер частиц шпинельной фазы, полученных в опытах № 2 и 3 (а, б); микроструктура частицы $ZnCr_2O_4$ (опыт № 2) (б); микроструктура частицы $ZnCr_2O_4$ (опыт № 3) (в). Стрелками показана область микроискажений. FFT — изображения выделенных областей показаны на вставках изображений б и в

Для изучения возможности получения более совершенной шпинели температура нагрева была повышена до 800 °C (выдерживание 2 ч, опыт № 2), однако это практически никак не сказалось на полуширине отражений (FWHM) и ПЭЯ фазы ZnCr₂O₄. Исходя из уширения дифракционного отражения (220) относительно отражений LaB₆, размеры областей когерентного рассеяния (OKР) можно оценить по формуле Селякова—Шеррера как 18 нм. Это значение хорошо коррелирует с данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР, JEM-2010, разрешение 1,4 Å, ускоряющее напряжение 200 кВ). Образец был нанесен методом диспергирования ультразвуком на углеродную подложку, находящуюся на медной сеточке. Микроснимки, представленные на рис. 3 *a, b*, демонстрируют размеры и взаимное расположение блоков ZnCr₂O₄. Их идентификация проведена по значениям межплоскостных расстояний с помощью Фурье-изображений кристаллической решетки.

Увеличение времени выдерживания [ZnEn₃]CrO₄ при 800 °C до 8 ч (опыт № 3) также не привело к изменению FWHM₍₂₂₀₎ и ПЭЯ шпинели, но появились рефлексы Cr₂O₃. Очевидно, что это проявление дальнейшего обеднения продукта по цинку, связанного с его окислением и выносом из зоны реактора. Микроснимки образца № 3 представлены на рис. 3, *в, г*. После нагревания до 1000 °C (выдерживание 8 ч, опыт № 4) рефлексы ZnCr₂O₄ на дифрактограмме полностью исчезли и полученный продукт представлял собой Cr₂O₃.

Таким образом, в настоящей работе описан способ синтеза комплексной соли [ZnEn₃]CrO₄. Показано, что, в отличие от [ZnEn₃]SO₄, в ее построении участвуют разупорядоченные хроматоанионы. При нагревании [ZnEn₃]CrO₄ в атмосфере водорода до 700 °C образуется цинкохромитная шпинель, имеющая сложную нанокристаллическую структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.В., Ульянов А.К., Шабельская Н.П. Ферриты и хромиты переходных элементов: синтез, структура, свойства. – М.: Издат. дом Академия Естествознания, 2013.
2. Храненко С.П., Куратьева Н.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 2. – С. 367 – 371.
3. Храненко С.П., Быкова Е.А., Задесенец А.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2017. – **58**, № 1. – С. 96 – 102.
4. Lutz M. // Acta Cryst. Sect. C: Cryst. Structure Comm. – 2010. – **66**, N 11. – P. m330 – m335.
5. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. – 1996. – **29**. – P. 301 – 302.
6. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
7. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**, N 3-1. – P. 380 – 388.
8. Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2009. // International Centre for Diffraction Data. – USA, 2009.
9. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Release 2015, Fashinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2015.
10. Sawada H. // Mater. Res. Bull. – 1997. – **32**. – P. 873.
11. O'Neill H.St.C., Dollase W.A. // Phys. Chem. Miner. – 1994. – **20**. – P. 541 – 555.