

Н.И. Стеблевская
М.А. Медков
С.Б. Ярусова

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук

Владивостокский государственный университет
экономики и сервиса (ВГУЭС)

Н.И. Стеблевская
М.А. Медков
С.Б. Ярусова

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ**

Монография

Владивосток
Издательство ВГУЭС
2021

УДК 620.2:669.85/86

ББК 30.377-19

С79

Рецензенты:

Н.И. Шапкин, д-р хим. наук, профессор, кафедра общей, неорганической и элементоорганической химии, Школа естественных наук ДВФУ;

А.А. Юдаков, д-р тех. наук, руководитель инженерно-технологического центра Института химии ДВО РАН

Стеблевская, Надежда Ивановна

С79 Получение и свойства функциональных материалов на основе оксидов редкоземельных и редких металлов : монография / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, С.Б. Ярусова ; Владивостокский государственный университет экономики и сервиса. – Владивосток : Изд-во ВГУЭС, 2021. – 348 с.

ISBN 978-5-9736-0636-7

В монографии рассмотрены закономерности комплексообразования преимущественно редкоземельных и некоторых других металлов при экстракции анионообменными, нейтральными и хелатообразующими экстрагентами, показаны перспективность использования экстракционных систем для синтеза разнолигандных комплексных соединений редкоземельных металлов с полидентатными лигандами, экстрагирующихся разнолигандных координационных соединений металлов в качестве предшественников функциональных материалов в экстракционно-пиролитическом методе; перспективность формирования экстракционно-пиролитическим методом покрытий оксидных и сложнооксидных защитных, люминесцирующих и магнитных нанокompозитов металлов на подложках различной природы, а также биомедицинских материалов: порошков и покрытий из гидроксипатита, биостекло-керамики и покрытий из них.. Низкотемпературным пиролизом экстрактов синтезируются материалы, в том числе их нанотубулярные формы, обладающие практически полезными функциональными свойствами: магнитными, оптическими, каталитическими, биомедицинскими. Оценка функциональных характеристик материалов выявила их зависимость от размерного фактора, температуры пиролиза прекурсоров и состава экстрактов.

Для специалистов, работающих в различных областях химической технологии, научных работников, аспирантов и студентов, занимающихся проблемами получения и исследования свойств функциональных материалов и покрытий.

УДК 620.2:669.85/86

ББК 30.377-19

ISBN 978-5-9736-0636-7

© Стеблевская Н.И., Медков М.А., Ярусова С.Б., текст, 2021

© ФГБОУ ВО «Владивостокский государственный университет экономики и сервиса», оформление, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	8
1.1. Экстракция комплексных соединений РЗЭ с различными лигандами анионообменными и нейтральными экстрагентами.....	12
1.2. Экстракционные системы некоторых металлов для синтеза композитов.....	71
Глава 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ	111
2.1. Синтез смешаннолигандных координационных соединений РЗЭ с β - дикетонами, ацидо-, анионообменными и нейтральными лигандами.....	111
2.2. Аддукты β -дикетонатов РЗЭ с аминокислотами.....	132
2.3. Синтез полихелатов европия с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой и нейтральными лигандами.....	142
Глава 3. ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	151
3.1. Характеристика экстракционно-пиролитического метода.....	151
3.2. Получение люминофоров.....	165
3.3. Катализаторы на основе оксидов РЗЭ и благородных металлов.....	208
3.4. Покрытия из диоксида циркония на волокнах из карбида кремния.....	217
3.5. Магнитные материалы.....	221
3.6. Биомедицинские материалы.....	244
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	305
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	308

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

РЗЭ – редкоземельные элементы	РО – фосфиноксиды
БМ – благородные металлы	ТБФ – трибутилфосфат
D – коэффициент распределения	ТИБФ – триизобутилфосфат
КЧ – координационное число	ТФФО – трифенилфосфиноксид
β – β-дикетонат-ион	ТБФО – трибутилфосфиноксид
ТТА – теноилтрифторацетон	ТОФО – триоктилфосфиноксид
АА – ацетилацетон	ДМСО – диметилсульфоксид
ДБМ – дибензоилметан	ДМФА – диметилформамид
БА – бензоилацетон	ФЕН – 1,10-фенантролин
БТФА – бензоилтрифторацетон	ДП – 2,2'-дипиридил
ГФАА – гексафторацетилацетон	П – пиридин
ТФАА – трифторацетилацетон	ДМП – диметилпиридин
ДПМ – дипивалоилметан	ДФГА – дифенилгуанидин
ААм – акриламид	МГК – метилгексилкетон
ДФТМ – N,N'-дифенилтиомочевина	ОС (РОН) – октиловый спирт
Thio – тиокарбамид (тиомочевина)	АНТ – антраниловая кислота
Am – аминокислота	КК – капроновая кислота
БК – бензойная кислота	ТОА – (R₃N) – три-н-октиламин
ЧАО – (R₄N) – четвертичные аммониевые основания	
ТАБАХ – хлорид триалкилбензиламмония	
ТАБАР – роданид триалкилбензиламмония	
ТАБАН – нитрат триалкилбензиламмония	
ТОБДА – тетраоктилбутилендиамин	
ТОГДА – тетраоктилгексилендиамин	
ТГМАМ – трис-(гидроксиметил)-аминометан	
ТОЭДА – тетраоктилэтилендиамин	
ПМ – 1,2,4,5 – бензолтетракарбоновая (пиромеллитовая) кислота	
ГА – гидроксиапатит	
СЗГА – стронцийзамещенный гидроксиапатит	

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основной целью научных разработок последних десятилетий является изучение функциональных и полифункциональных материалов. Развитие техники выдвинуло в разряд актуальных проблем совершенствование известных и создание новых материалов, в том числе наноразмерных, с определенными магнитными, электрическими, оптическими, теплофизическими, пьезоэлектрическими, сверхпроводящими, биомедицинскими и другими свойствами или комплексами свойств. Создание функциональных материалов с необходимым набором свойств неразрывно связано с совершенствованием и разработкой технологий их получения. Следует принять во внимание, что приоритетным научным направлением в последнее время стало развитие технологий, позволяющих получать наноматериалы, функциональные свойства которых определяются наноструктурой, то есть ее упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм. Особый интерес представляет исследование взаимосвязи функциональных свойств, фазового и химического состава, морфологии, структуры и способа получения материала. Тем более, во многих случаях метод получения материала определяет его функциональные свойства. Одним из эффективных способов получения функциональных материалов, в том числе в виде различных нанотрубчатых форм и тонкопленочных покрытий, является предложенный академиком А.И. Холькиным экстракционно-пиролитический метод.

Монография состоит из трех частей. При использовании экстракционных систем для получения функциональных материалов и композитов различного назначения, как и при синтезе координационных соединений, одним из основных вопросов является выбор эффективных экстрагентов, обеспечивающих насыщение органических фаз металлом. Поэтому в первой части монографии систематизированы данные экстракции разнолигандных координационных соединений некоторых редкоземельных (РЗЭ), редких, переходных, непереходных и благородных металлов с нейтральными, анионообменными, катионообменными и хелатообразующими экстрагентами. Примеры использования экстракционных процессов для синтеза обладающих люминесцентными свойствами разнолигандных комплексных соединений РЗЭ продемонстрированы во второй части монографии. В третьей части показана перспективность использования экстрактов разнолигандных соединений металлов в экстракционно-пиролитическом методе получения покрытий и объемных порошков материалов, в том числе и наноразмерных, обладающих важными в практическом отношении функциональными свойствами: магнитными, оптическими, каталитическими, биомедицинскими.

ВВЕДЕНИЕ

Экстракция соединений металлов используется для их концентрирования и разделения, извлечения соединений из смешанных растворов в фазу экстрагента или кристаллическую фазу, то есть в препаративной химии и технологии получения простых и разнолигандных комплексных соединений элементов при использовании в первом случае экстракции с последующей реэкстракцией, во-втором – кристаллизации из органической фазы экстракционной системы экстрагирующегося комплекса, а также в экстракционно-пиролитическом методе для синтеза функциональных материалов различного назначения.

С учетом того, что разнолигандным комплексным соединениям европия и тербия с ацидо- и нейтральными лигандами, обладающими уникальными люминесцентными, термохромными и фотохимическими свойствами, уделяется большое внимание в связи с возможностью получения различных новых электролюминесцентных и оптических материалов, в данной работе представлены некоторые закономерности химии экстракции указанных разнолигандных комплексов и продемонстрирована возможность использования экстракционных процессов для их синтеза. Использование экстракции для синтеза разнолигандных комплексных соединений РЗЭ может быть в некоторых случаях предпочтительнее традиционных методик. При этом достигается сокращение числа стадий процесса синтеза и улучшается воспроизводимость условий синтеза того или иного комплексного соединения.

Исследование комплексообразования РЗЭ с полидентатными лигандами в многокомпонентных экстракционных системах представляет не только практический, но и теоретический интерес. Помимо возможности использования таких систем для эффективного извлечения и выделения металлов или синтеза разнолигандных комплексов с полезными свойствами, полученные сведения о строении и типах связывания полидентатных лигандов в комплексных соединениях с металлами дают новый импульс для развития представлений координационной химии.

Одним из важных направлений современных исследований в области получения функциональных материалов, в том числе и их нанотрубчатых форм, является разработка и совершенствование конкретных методик синтеза, установление общих закономерностей образования определенных микроструктур и выявление наиболее эффективных методов. Выбор методов синтеза функциональных материалов различного назначения в

виде тонких пленок на подложках или объемных керамических образцов влияет на состав, структуру, размеры частиц и определяет технологичность процесса их получения.

В этом отношении перспективными по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза являются так называемые методы «мягкой химии», в частности экстракционно-пиролитический. По сравнению с твердофазным методом синтеза, экстракционно-пиролитический метод позволяет снизить длительность и температуру процесса получения материала. Экстракционно-пиролитический метод создает возможности наряду с объемными образцами, в том числе наноразмерными, получать пленочные материалы и покрытия на различных носителях. Именно при нанесении слоев заданного химического состава на поверхности подложек различной природы наиболее полно проявляются возможности данного метода. Кроме того, экстракционно-пиролитический метод оказывается наиболее эффективным при введении в композиционный материал модифицирующих добавок в любых количествах.

В данной монографии дана характеристика экстракционно-пиролитического метода и описаны процессы получения функциональных материалов (объемных порошков, в том числе наноразмерных, композитов и многослойных покрытий) различного назначения – люминофоров на основе оксидов, оксисульфидов, фосфатов, политанталатов и полиниобатов, ортоборатов и метаборатов европия и тербия; катализаторов на основе оксидов РЗЭ; мультиферроиков, биостекол и биостеклокерамики.

Глава 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Экстракция соединений металлов – исключительно гибкий метод и, помимо концентрирования и разделения элементов, может успешно использоваться для разработки процессов извлечения соединений из смешанных растворов в фазу экстрагента или кристаллическую фазу, то есть в препаративной химии и технологии получения простых и смешанолигандных комплексных соединений редкоземельных и других элементов при использовании, в первом случае, экстракции с последующей реэкстракцией, во втором, – кристаллизации из органической фазы экстракционной системы экстрагирующегося комплекса. Изучение экстракции металлов направлено на решение вопросов экстракционного отделения и группового разделения, например, как в случае с редкоземельными элементами в технологических схемах их получения, так и в ядерной энергетике, или аналитической химии для повышения чувствительности люминесцентного определения микроколичеств РЗЭ в различных объектах [1–7]. Возможности использования экстракционных систем в препаративной химии и технологии получения простых и разнолигандных комплексных соединений металлов [7–10], а также функциональных материалов на основе оксидов металлов пиролизом экстрактов [10–12], диктуют несколько иные критерии, которым в этом случае должны соответствовать экстракционные системы.

Несмотря на кажущуюся простоту традиционных методик синтеза комплексных соединений РЗЭ взаимодействием солей лантанидов и органических лигандов из водных или водно-органических растворов, в реакционной смеси одновременно протекают процессы гидратации, гидролиза, комплексообразования. Для получения воспроизводимых результатов и выделения из реакционной смеси комплексных соединений определенного состава необходимо строго поддерживать концентрацию раствора, порядок и скорость смешения реагентов, их соотношение, pH, учитывать природу растворителя, температуру и другие параметры. Использование экстракции для синтеза разнолигандных комплексных соединений РЗЭ может быть в некоторых случаях предпочтительнее традиционных методик. При этом достигается сокращение числа стадий процесса синтеза, улучшается воспроизводимость условий его проведения и появляется

возможность выделения индивидуальных комплексных соединений, получение которых затруднено, например, из-за плохой растворимости органического комплексобразующего лиганда или преждевременного гидролиза соли РЗЭ.

Одним из важных направлений современных исследований в области синтеза функциональных материалов, в том числе и их нанотубулярных форм, является разработка и совершенствование конкретных методик их синтеза, установление общих закономерностей образования определенных наноструктур и выявление наиболее эффективных методов получения. Выбор методов синтеза функциональных материалов различного назначения в виде тонких пленок на различных подложках или объемных керамических образцов влияет на состав, структуру, размеры частиц и определяет технологичность процесса их получения. В этом отношении перспективными по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза являются так называемые методы «мягкой химии» или растворные методы, в частности, экстракционно-пиролитический [9–11]. В этом случае проводится экстракция целевых компонентов в требуемых соотношениях из одного и того же или разных водных растворов и разложение полученных после удаления избытка экстрагента паст или нанесенных на подложку экстрактов путем лазерной, плазменной или термической обработки. При этом из-за однородности прекурсоров и относительной легкости удаления органического растворителя при низкотемпературном пиролизе экстрактов возможно получение различных форм простых и сложных оксидов редкоземельных, переходных, благородных, непереходных металлов и материалов на их основе, в том числе и наноразмерных. Кроме того, при использовании смешанных экстрагентов, в том числе имеющих в своем составе кроме атомов углерода, водорода и кислорода, атомы фосфора, серы и другие, могут быть получены не только смешанные оксидные, но и другие материалы, например, на основе фосфатов, сульфидов и т.п. из соответствующих экстрактов.

При получении функциональных материалов и композитов различного назначения, как и при синтезе координационных соединений с использованием экстракционных систем, одним из основных вопросов является выбор эффективных экстрагентов, обеспечивающих насыщение органических фаз металлом, устойчивость к образованию осадков при смешении экстрактов и их совместимость, возможность синтеза однородных продуктов. Состав и морфология получаемых из экстрактов соединений напрямую связаны с составом водных и органических фаз. При этом концентрация основных элементов в органической фазе должна быть достаточной для эффективного синтеза композитов и не должна содержать мешающих элементов.

Экстракция РЗЭ нейтральными, анионообменными, катионообменными и хелатообразующими экстрагентами определяется процессами комплексообразования как в органической, так и в водной фазе. Поэтому

для лучшего понимания механизма экстракции РЗЭ необходимо рассмотреть состояние их ионов в водных растворах. Для изучения строения акваионов, КЧ и межатомных расстояний между Ln(III) и молекулами воды в водных растворах лантанидов в настоящее время используются квантовохимические методы, а также методы ЯМР, EXAFS, люминесцентной спектроскопии, нейтронной и рентгеновской дифракции. Однозначно установлено, что в водных растворах солей ионы трехзарядных редкоземельных элементов не образуют анионных комплексов, а сольватируются с образованием акваионов $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ [15–27]. Исчерпывающая интерпретация экспериментальных результатов изучения структуры акваионов $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ приведена в обзоре [15]. С учетом радиуса атома кислорода в молекуле воды, равным 1.339\AA , стандартных ионных радиусов лантанидов для КЧ = 8, 9 и 10, неопределенности в значениях измеренных экспериментально расстояний $R \pm 0.01\text{\AA}$ и неопределенности КЧ ± 1.5 , показано хорошее соответствие предложенных КЧ акваионов лантанидов и измеренных межатомных расстояний. В этом случае для акваионов от La^{3+} до Nd^{3+} КЧ = 9, для Yb^{3+} КЧ = 8 и изменение $8 < \text{КЧ} > 9$ в середине ряда лантанидов. Для аквакомплексов Eu^{3+} в литературе принимают $8 < \text{КЧ} > 9$ [27]. Анализ структурных свойств различных ионов в растворе, в том числе и Ln^{3+} , показал [15, 19], что нет существенной разницы в строении акваионов в растворе и кристаллическом состоянии, если такие существуют.

В водных растворах хлоридов, роданидов, сульфатов и нитратов в первую и вторую координационную сферы Ln^{3+} могут входить как анионы солей, так и молекулы растворителя. В растворе возможность вхождения анионов в первую или вторую координационные сферы редкоземельного иона определяется их конкуренцией с молекулами растворителя. В сильно разбавленных водных растворах солей неорганических кислот в первой координационной сфере Ln^{3+} нет соответствующих анионов. Спектры таких растворов с различными анионами полностью совпадают для одного и того же иона Ln(III) [19, 21]. При увеличении концентрации Cl^- -ионов преимущественно образуются монохлоридные комплексы Ln(III) состава $\text{LnCl}(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}$. При этом молекулы H_2O вытесняются из внутренней координационной сферы иона Ln^{3+} с образованием хлоридных комплексов, в которых Cl^- -ионы непосредственно связаны с центральным атомом [19], или комплекс LnCl^{2+} является ионным ассоциатом, в котором ион хлора присоединен внешнесферно [15, 27]. Об этом свидетельствует неизменность спектров люминесценции иона Eu^{3+} даже в насыщенных по ионам хлора растворах [27]. В то же время даже при 77 К спектры люминесценции иона Eu^{3+} в водных растворах хлорида, нитрата, фосфата и ацетата при высоких концентрациях анионов более диффузны по сравнению со спектрами акваионов [27], что говорит о наличии вариаций строения центров люминесценции.

Известно [27], что в водных растворах нитратов лантанидов в первой координационной сфере иона Ln^{3+} нет анионов NO_3^- . Хотя при этом не исключается возможность обмена молекул H_2O на NO_3^- -ионы. Тем более, что в литературе имеются данные, указывающие на вхождение в концентрированных нитратных растворах нитрат-ионов во внутреннюю координационную сферу иона Ln^{3+} с моно- или бидентатной координацией [16, 20, 27] и образованием анионного комплекса $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4]^-$.

Трехвалентные ионы РЗЭ образуют с роданид-ионом положительно и отрицательно заряженные комплексы $\text{Ln}(\text{SCN})_n^{3-n}$, где n принимает значения от 1 до 6 в зависимости от концентрации SCN^- -ионов в водном растворе [17, 26, 28, 29]. Очевидно, что в водных роданидных растворах указанные комплексы гидратированы. Гидратная оболочка иона Ln^{3+} может содержать от девяти до трех молекул воды по мере увеличения концентрации роданид-иона в растворе [26, 28, 29].

С образованием анионных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ в концентрированных по аниону водных растворах связывают их экстракцию аминами [1]. Степень извлечения РЗЭ возрастает с повышением концентрации в водном растворе Cl^- , SCN^- , SO_4^{2-} и NO_3^- – ионов, что, по-видимому, является следствием увеличения содержания и анионных комплексов лантанидов. В зависимости от концентрации соответствующего аниона (L) в водном растворе установлено образование анионных комплексов $\text{Ln}(\text{III})$ – LnL_n^{3-n} , где n принимает значения 4, чаще 5 и 6 [1, 19, 22, 26, 28, 29].

Рассматривая состояние редкоземельных ионов в водных растворах, следует отметить еще два аспекта. Присутствие в водных растворах солей акцепторов протонов (например, аммиака или гидроксильных ионов) приводит к отрыву катиона H^+ от аквакомплексного иона с образованием гидроксокомплексов $\text{Ln}(\text{III})$. Вода в гидратированных ионах РЗЭ может частично или полностью замещаться молекулами или ионами других присутствующих растворителей. В водно-ацетоновых и водно-спиртовых растворах обнаружено образование нитратных и хлоридных комплексов указанного выше состава LnL_n^{3-n} при более низких концентрациях нитрат- и хлорид-ионов, чем в водных растворах [20, 30].

В присутствии растворителей с высокой диэлектрической постоянной, таких, как ТБФ, ДМСО, ДМФА и других, происходит постепенное замещение молекул воды на молекулы соответствующего растворителя до полного вытеснения молекул H_2O из координационного окружения ионов Ln^{3+} [1, 26, 29–32]. При этом небольшие по размерам неорганические ионы, такие как Cl^- , могут занять место в первой координационной сфере образующегося сольвата, чему способствуют пространственные свойства молекул указанных выше растворителей: им трудно разместиться вокруг маленького иона $\text{Ln}(\text{III})$. Все эти особенности поведения ионов Ln^{3+} в водных растворах необходимо учитывать как при экстракции лантанидов теми или иными экстрагентами, так и при синтезе координации-

онных соединений из водных растворов и экстракционных систем и получении материалов пиролизом экстрактов.

1.1. Экстракция комплексных соединений РЗЭ с различными лигандами анионообменными и нейтральными экстрагентами

Экстракция металлов может протекать по сольватному, катионообменному, хелатосольватному и анионообменному механизмам в зависимости от состава водных и органических фаз, а в некоторых случаях возможны и более сложные разновидности этих процессов. Экстракция металлов, существующих в водных растворах в виде комплексных ацидоанионов, обычно эффективно осуществляется анионообменными экстрагентами. К таким металлам относятся железо, индий, марганец, благородные и другие металлы [1, 5, 13, 14]. В то же время для РЗЭ не характерно образование анионных комплексов в водных растворах неорганических солей [15], и поэтому эффективная экстракция РЗЭ наблюдается только при больших концентрациях ацидоанионов, которые переходят в органическую фазу в составе экстрагирующихся соединений, что, несомненно, будет сказываться на составе образующихся из экстрактов соединений при кристаллизации или пиролизе. Для получения координационных соединений и функциональных материалов заданного состава и свойств в качестве исходных эффективно могут быть использованы только экстракционные системы, отличающиеся значительными коэффициентами распределения металлов и с определенными Р-, S-, N- или O-содержащими лигандами – экстрагентами.

К важнейшим анионообменным экстрагентам относятся соли четвертичных аммониевых оснований, которые широко используются в гидрометаллургии редких, рассеянных, радиоактивных и других элементов. Интерпретация экспериментальных данных по экстракции РЗЭ и других металлов солями ЧАО и аминов представлены в монографиях [1– 5, 10, 13, 14]. Однако оптимальное для целей синтеза соединений РЗЭ и материалов на их основе насыщение экстрактов редкоземельными металлами достигается далеко не во всех этих экстракционных системах.

Для РЗЭ, как уже отмечалось выше, не характерно образование анионных комплексов в разбавленных хлоридных растворах и это, по-видимому, является основной причиной того, что он плохо экстрагируется из хлоридных растворов анионообменными экстрагентами, одним из представителей которых является ТАБАХ. Для успешного проведения экстракции РЗЭ солями ЧАО из различных водных сред и получения насыщенных по металлу органических фаз требуется строгий контроль концентрации анионов, в частности NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- и SCN^- , в исходном водном растворе, а также подбор разбавителя, концентрации кислоты и самого амина и в некоторых случаях степень извлечения микроколичеств РЗЭ

может достигать 90%. Высокие коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции солями ЧАО, как правило, достигаются при больших концентрациях соответствующих анионов, введенных в водную фазу в виде солей с однозарядными катионами Li^+ , Na^+ или K^+ [1–4, 10, 13]. При этом в органическую фазу в составе экстрагирующихся соединений переходят соответствующие анионы, что, несомненно, будет сказываться на условиях синтеза и составе образующихся из экстрактов как продуктов кристаллизации, так продуктов пиролиза.

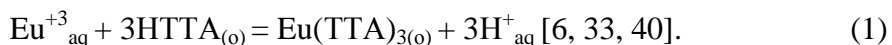
Из-за простоты интерпретации штарковского расщепления уровней и высокой интенсивности люминесценции наибольшее внимание из всего ряда РЗЭ уделяется соединениям Eu (III) и Tb (III) и материалам на их основе [9, 33–36]. В связи с этим актуальными и востребованными являются сведения о процессах комплексообразования в экстракционных системах именно этих элементов. Систематизация экспериментальных данных по экстракции РЗЭ, в том числе европия и тербия, солями аминов и ЧАО показывает, что только при значительном увеличении концентрации в водной фазе Cl^- -ионов (6–10 М LiCl) при $\text{pH}=1\text{--}3$ коэффициенты распределения РЗЭ возрастают [1, 13, 28]. Как показано в [5, 27, 33, 37, 38], именно при концентрации Cl^- -ионов > 6 моль/л в водных растворах идет замещение молекул H_2O на анионы Cl^- в ближайшем окружении иона Ln^{3+} . Замечено влияние разбавителя на эффективность экстракции европия из хлоридных растворов. Например, 20-процентный раствор триизооктиламина в хлороформе экстрагирует европий из раствора, содержащего 0,1 моль HCl и 11,9 моль LiCl , менее чем на 0,3%, а в бензоле – на 0,5%. Из того же водного раствора тот же экстрагент, но в другом разбавителе – хлориде метилена – экстрагирует европий на 91,3% [3, 4].

Очевидно также, что экстракция европия анионообменными экстрагентами из хлоридных растворов должна в значительной степени зависеть от процессов комплексообразования, протекающих в органической фазе. Предполагается [1, 4, 28, 39], что в экстракционных системах с третичными аминами лантаниды в том числе и европий находятся в органической фазе преимущественно в виде комплексов состава $(\text{R}_3\text{N})_3\text{LnCl}_6$, а в системах с солями ЧАО в органическую фазу извлекается комплекс $(\text{R}_3\text{R}'\text{N})_2\text{LnCl}_5$, где $\text{R}_3\text{R}'\text{N}$ – катион ЧАО. Координационная сфера таких «жестких» по Пирсону ионов, как лантаниды, обладающих большим числом доступных вакантных орбиталей, несомненно, в указанных комплексах дополняется молекулами воды, что должно отрицательно сказываться на экстракции комплексов. Этот фактор также объясняет отмеченный выше факт, что РЗЭ экстрагируются солями ЧАО только из концентрированных растворов неорганических солей, то есть в условиях очень низкой активности воды. С учетом характерных для европия [15–17, 27] больших значений координационного числа центрального атома комплексные анионы европия должны быть либо полиядерными с хлоридными мости-

ковыми связями, либо дополнительно сольватироваться (гидратироваться) электронодонорными молекулами в органической фазе.

В свою очередь, экстракция металлов, включая РЗЭ, индивидуальными β -дикетонами изучена довольно хорошо, но интерес к этим хелатообразующим экстрагентам не ослабевает ввиду перспективности их использования в экстракционных процессах. В частности, эффективным реагентом для экстракции внутрикомплексных соединений РЗЭ остается 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 [6, 14, 33, 40]. Хорошо извлекают РЗЭ большинство фторсодержащих β -дикетонов: бензоилтрифторацетон, теноилтрифторацетон [41], пивалоилтрифторацетон [42]. Наиболее доступными являются широко известные β -дикетоны – ацетилацетон и дибензоилметан [33, 40]. Однако сами по себе они извлекают РЗЭ с малыми коэффициентами распределения, что не позволяет получать насыщенные металлами органические фазы, пригодные для последующего синтеза различных композитов и координационных соединений. Значительное увеличение эффективности экстракции РЗЭ β -дикетонами наблюдается в присутствии О-, N-, S-донорно-активных соединений: органических оснований [40, 42, 43], фосфиноксидов [40, 44], ТБФ [38] и органических кислот, например бензойной [45].

РЗЭ экстрагируются β – дикетонами из водных растворов преимущественно в форме трис- или тетракис- β -дикетонатов. Так, экстракция европия теноилтрифторацетоном идет по схеме:



В то же время при экстракции в присутствии основания 2-аминопиридина на один ион Eu^{3+} в бензольном экстракте приходится четыре молекулы ТТА [40]. Нейтральные внутрикомплексные соединения такого же типа переходят в органическую фазу при экстракции лантанидов и другими β -дикетонами: ацетилацетоном, бензоилацетоном, гексафторацетилацетоном [8, 40, 46]. С учетом координационного числа европия в органической фазе должна наблюдаться сольватация тройных комплексных соединений РЗЭ с β -дикетонами молекулами растворителя [40, 46], реализация которой определяется химической природой растворителя [14]. Однако для экстракционных систем с хлороформом, бензолом, четыреххлористым углеродом, бутиловым эфиром и некоторыми другими растворителями влияния природы растворителя на устойчивость β – дикетоната не обнаружено [46], что свидетельствует об отсутствии сольватации. При этом кривые распределения европия в виде β -дикетонатов лежат в разных областях pH. В то же время pH комплексообразования и эффективной экстракции европия в виде β -дикетонатов, особенно разнолигандных комплексов, определяется и свойствами самого β -дикетона [8, 46–48]. В частности [48], при изменении pH водной фазы от 4–5 до 7–8 в зависимости от β -дикетона и в присутствии в водной фазе короткоцепочечных ЧАО – $\text{R}_3'\text{RN}$ в органическую фазу извлекаются тетракис-комп-

лексы $[\text{Eu}(\beta)_4]\text{R}_3'\text{RN}$. При экстракции европия β -дикетонами, в частности ТТА, в отсутствие органических оснований образуются трис- β -дикетонаты, а при их добавлении – смешанные тетракис-комплексы [42, 43]. Однако, из этанольных растворов хлорида европия в присутствии короткоцепочечных вторичных и третичных аминов, например трибутиламина, при $\text{pH} = 6\text{--}7$ кристаллизуется трис-ацетилацетонат европия $\text{Eu}(\text{AA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [49]. В этих же условиях, но при создании $\text{pH}=8$ аммиаком может образоваться комплекс $[\text{Eu}(\text{AA})_4]\text{NH}_4$. Тетракис-ацетилацетонатоевропиаты щелочных элементов и аммония кристаллизуются из водно-этанольного раствора трис-ацетилацетоната европия и ацетилацетоната щелочного элемента в присутствии бензола [50, 51]. Как и при синтезе β -дикетонатов европия, в экстракционных системах европия с β -дикетонами определяющим фактором, влияющим как на показатели экстракции, так и на состав экстрагирующихся комплексных соединений, является pH исходных водных растворов.

Экстракция европия из хлоридных растворов смесью хлорида триалкилбензиламмония и β -дикетонов характеризуется сравнительно высокими значениями коэффициентов распределения (рис. 1.1, 1.2) [52].

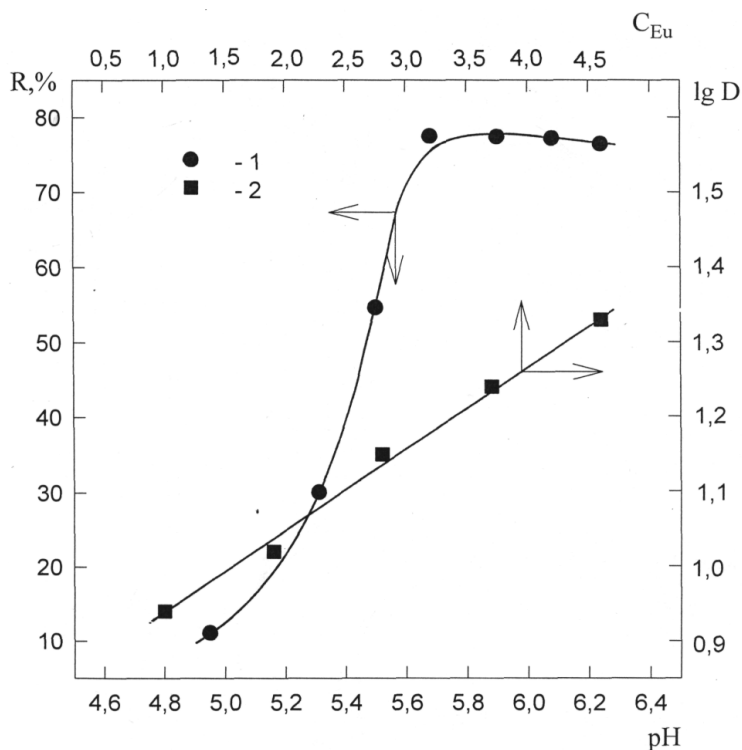


Рис. 1.1. Зависимость степени извлечения европия ТАБАХ + АА в бензоле от pH равновесной водной фазы (1) и коэффициентов распределения европия от его концентрации в органической фазе (2). Исходные концентрации, моль/л: ТАБАХ = 0,04; АА = 0,97 (1); АА = 4,85 (2); $\text{NH}_4\text{Cl} = 1,869$; $\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$; $\text{pH} = 7,5$

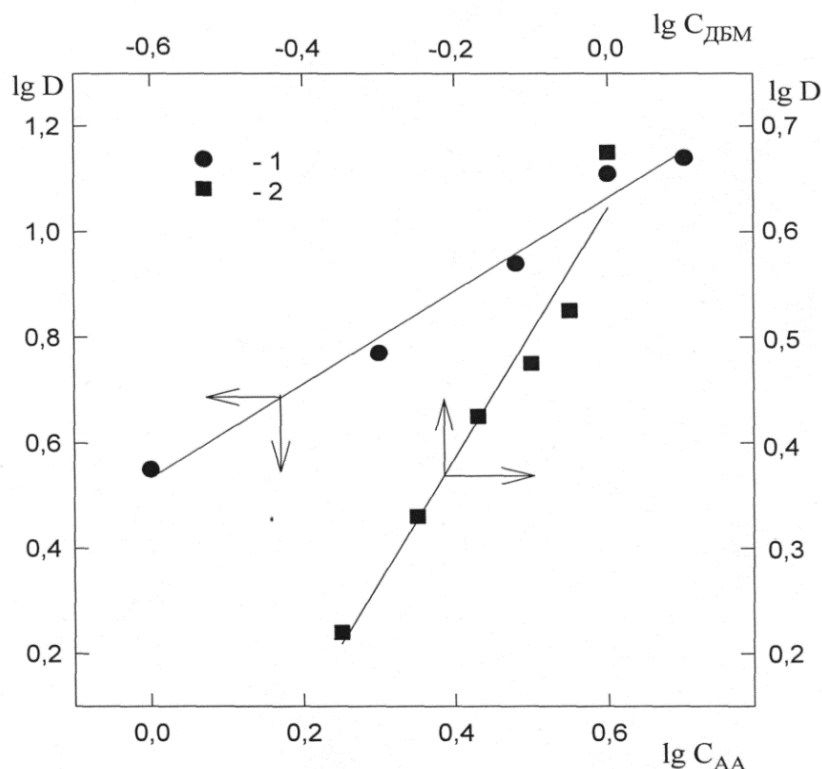


Рис. 1.2. Экстракция европия бензольными растворами ТАБАХ в зависимости от концентрации АА (1) и ДБМ (2). Исходные концентрации, моль/л: ТАБАХ=0,04; NH_4Cl =1,869; Eu^{3+} = $6,6 \cdot 10^{-3}$; pH =7,5

Увеличение pH водной фазы в диапазоне 5–6 приводит к росту экстракции, а в диапазоне pH 6–9 степень извлечения европия остается практически неизменной. При постоянном значении pH водной фазы $\sim 7,5$ экстракция европия ТАБАХ усиливается с ростом концентрации АА и ДБМ (рис. 1.2). При тех же условиях ТАБАХ независимо от его концентрации в отсутствии АА не экстрагирует европий из хлоридных растворов. Следовательно, экстракция европия изомолярной смесью ТАБАХ и АА характеризуется синергическим эффектом [52]. При постоянных концентрациях европия, Cl^- – ионов и АА определенное методом сдвига равновесия отношение ТАБАХ: $\text{Eu} = 1$ (рис. 1.3).

Таким образом, в данном случае в органическую фазу извлекается соединение с соотношением компонентов АА: Eu : ТАБАХ = 1: 1: 1 [52]. Такому соотношению соответствует комплекс ТАБА[EuCl_3AA]. Образование в органической фазе подобных разнолигандных комплексов характерно для РЗЭ при экстракции из нитратных растворов. Например, при экстракции РЗЭ смесью ТАБАН и ТБФ из нитратных растворов в органическую фазу извлекаются соединения состава ТАБА[$\text{Ln}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{ТБФ}$] [13]. Поскольку АА является бидентатным лигандом, для достижения наибо-

лее характерного координационного числа европия в разнолигандном соединении ТАБА[EuCl₃AA], этот комплекс, вероятно, должен быть полимеризован. В пользу этого свидетельствует рост коэффициентов распределения европия с ростом его концентрации в органической фазе (рис. 1.1). Интересно, что с ростом концентрации NH₄Cl в исходном водном растворе экстракция европия смесью AA с ТАБАХ подавляется (рис. 1.3), а при экстракции европия триизооктиламином [1,13] с ростом концентрации LiCl в водном растворе коэффициенты распределения повышаются.

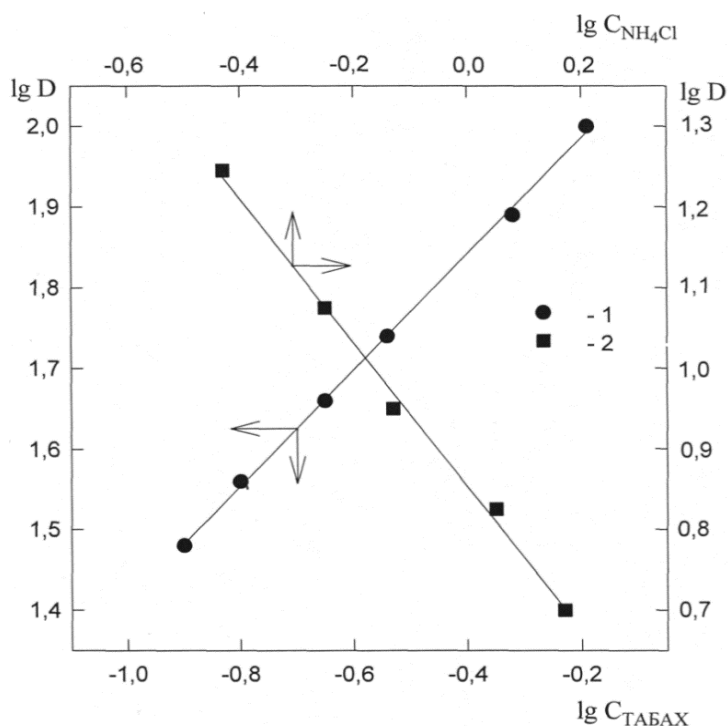
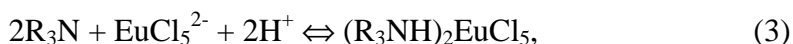
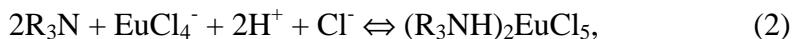
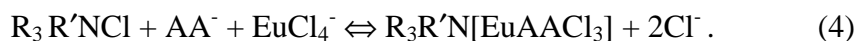


Рис. 1.3. Экстракция европия растворами AA в бензоле в зависимости от концентрации ТАБАХ (1) и ТАБАХ + AA в зависимости от концентрации NH₄Cl (2). Исходные концентрации, моль/л: ТАБАХ = 0,04 (2); AA = 0,97 (2); NH₄Cl = 1,869 (1); Eu³⁺ = 6,6 · 10⁻³; pH = 7,5

Таким образом, в первом случае рост концентрации анионных хлоридных комплексов европия в исходном водном растворе приводит к подавлению, а во втором случае к росту экстракции, что свидетельствует о различном характере протекающих анионообменных процессов в растворе. Если предположить, что в случае третичного амина экстракция европия может протекать по схемам:



то при экстракции европия смесью ТАБАХ + АА имеет место равновесие:



Смеси солей ЧАО и нейтральных фосфорорганических соединений, например ТБФ, ТФФО, проявляют синергический эффект, обусловленный образованием смешаннолигандных сольватов редкоземельных металлов в органической фазе [13, 28, 39, 40, 54, 55, 56]. Значения коэффициентов распределения РЗЭ в системах с ЧАО находятся в пределах 10^{-3} – 50 в зависимости от условий экстракции (рН и анионного состава водной фазы, природы растворителя, присутствие синергента) [13, 40, 54, 55]. Наибольшими коэффициентами распределения характеризуется экстракция РЗЭ из нитратных растворов смесями нитратов ЧАО и ТБФ [1, 4, 13, 39, 54–55]. Исходя из максимального в процессах комплексообразования координационного числа лантанидов, равного 12 [15, 22, 27], количество входящих в состав экстрагирующихся комплексов бидентатно координированных NO_3^- - групп варьируется от 3 до 6 и монодентатного нейтрального лиганда ТБФ от 1 до 3 [13, 39, 55].

Спектрально-люминесцентные исследования экстрактов позволяют также сделать некоторые выводы о составе экстрагирующихся соединений европия. Для всех экстрактов европия как с β -дикетонами, так и с β -дикетонами в присутствии ТАБАХ регистрируется характерная для иона Eu^{3+} люминесценция в области $^5D_0 - ^7F_j$ ($j = 0, 1, 2$) переходов, максимум которой приходится на полосу $\sim 16393 \text{ см}^{-1}$ [27, 33–37]. Причем характер расщепления штарковских компонент – единичная линия, соответствующая переходу $^5D_0 - ^7F_0$ уровня, и три компоненты $^5D_0 - ^7F_1$ уровня – указывает на однородность центра люминесценции, что свидетельствует о переходе в органическую фазу индивидуальных комплексных соединений европия. Следует отметить, что штарковские компоненты в спектрах замороженных экстрактов (77 К) отличаются незначительной диффузностью, обусловленной влиянием растворителя, что позволяет корректно использовать их для интерпретации состава экстрактов. Результаты анализа спектров люминесценции сведены в табл. 1.1.

В спектре люминесценции экстрактов европия, полученных при экстракции бензольными растворами АА различной концентрации (от 0,97 до 7,76 моль/л) из хлоридных растворов, присутствует более интенсивная линия с максимумом $\sim 17232 \text{ см}^{-1}$, чем три полосы $^5D_0 - ^7F_1$ перехода. Эта линия относится к $^5D_0 - ^7F_0$ переходу. Переход $^5D_0 - ^7F_2$ в спектре органической фазы, полученной при экстракции как 0,97 моль/л, так и 7,76 моль/л бензольными растворами АА, состоит из двух интенсивных и одной диффузной линии средней интенсивности.

Таблица 1.1

**Значения волновых чисел (ν) и относительных интенсивностей (I)
в спектрах люминесценции экстрактов европия**

1,28 моль/л ТАБАХ + + 0,97 моль/л АА		0,04 моль/л ТАБАХ + + 7,76 моль/л АА		0,04 моль/л ТАБАХ + + 0,97 моль/л АА		7,76 моль/л АА		Отнесе- ние
ν см ⁻¹	I	ν см ⁻¹	I	ν см ⁻¹	I	ν см ⁻¹	I	
						16 018	13.9	⁵ D ₀ – ⁷ F ₂
				16 160	6.9	16 160	62.0	
16 200	13.3	16173	16.2	16 186	7.8			
		16279	87.9	16 279	79.3	16 292	87.3	
16 305	100	16305	100	16 305	100	16 318	100	
16 798	21.9	16798	7.5	16 798	6.5	16 784	8.9	⁵ D ₀ – ⁷ F ₁
16 855	23.8	16855	9.3	16 855	7.3	16 883	12.3	
16 912	24.6	16912	8.7	16 912	6.9	16 940	10.1	
17 232	26.6	17232	6.9	17 232	4.3	17 232	13.9	⁵ D ₀ – ⁷ F ₀

Штарковское расщепление уровней иона Eu^{3+} с таким распределением интенсивностей полос характерно для растворов трис- β -дикетонатов европия [27]. С увеличением концентрации β -дикетонов – ацетилаcetона и дибензоилметана – в органической фазе наблюдается перераспределение интенсивностей полос переходов $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_{1,2}$ (табл. 1), что свидетельствует об изменении ближайшего окружения иона Eu^{3+} и связано, по-видимому, с постепенным замещением Cl^- -ионов на АА в экстрагирующемся комплексе и образовании при увеличении концентрации АА смешанных комплексных соединений состава EuCl_xAA_y , где $x + y = 3$ [40].

Спектры люминесценции экстрактов европия 10-процентными растворами β -дикетонов (АА и ДБМ) по характеру распределения и интенсивности энергии излучения, по переходам и отдельным линиям внутри переходов отличаются от спектров бензольных экстрактов указанными β -дикетонами той же концентрации в присутствии 0,04 моль/л ТАБАХ (табл. 1.1). В спектре экстракта европия в присутствии ТАБАХ уменьшается интенсивность единичной линии $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ перехода по сравнению с линиями $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ перехода, интенсивность штарковских компонент перехода $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ также незначительна и претерпевает изменения, переход $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ представлен практически одной интенсивной линией $\sim 16260 \text{ см}^{-1}$, полуширина которой составляет 10 см^{-1} . Именно такой характер расщепления уровней Eu^{3+} наблюдается в спектрах люминесценции как кристал-

лических четырехлигандных соединений европия (табл. 1.2), так и их растворов [6, 10, 40, 43, 50]. При увеличении концентрации ТАБАХ до 1,28 моль/л в экстрактах, содержащих 10% β -дикетонов, спектры люминесценции иона европия сохраняют тот же порядок распределения энергии излучения по переходам и структуру штарковского расщепления полос переходов, характерных для спектров четырехлигандных комплексных соединений европия [40, 43, 50]. С увеличением концентрации ТАБАХ в органической фазе в коротковолновой области спектра экстракта появляется и растет широкая бесструктурная полоса флуоресценции свободного ТАБАХ ($\nu_{\text{макс.}} \approx 19000 \text{ см}^{-1}$). На рисунке 4 приведены спектры возбуждения люминесценции бензольных экстрактов европия АА и АА в присутствии ТАБАХ, полученные при $\lambda_{\text{люм}} = 612 \text{ нм}$, характерной для максимума люминесценции иона Eu^{3+} .

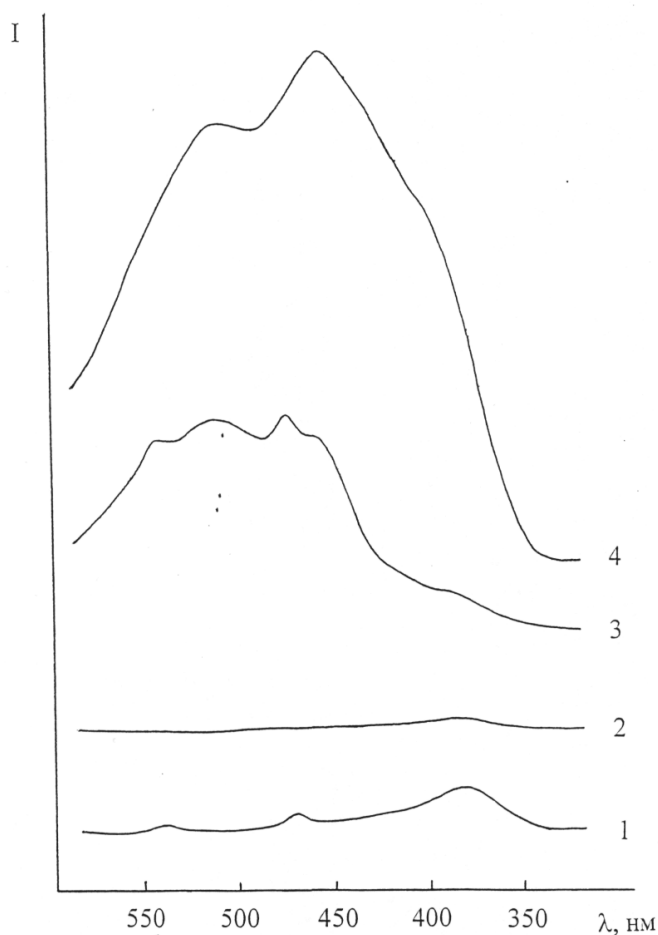


Рис. 1.4. Спектры возбуждения люминесценции бензольных экстрактов: Eu + АА (1); АА (2) Eu+ТАБАХ+АА (3); ТАБАХ + АА (4). $\lambda_{\text{ем}} = 612 \text{ нм}$, 77 К

Исходные концентрации, моль/л:

ТАБАХ=0,04; АА=0,97; $\text{NH}_4\text{Cl} = 1,9$; $\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$

В спектре возбуждения люминесценции экстракта европия 0,97 моль/л АА в бензоле по сравнению со спектром возбуждения исходной органической фазы появляется полоса, указывающая на присутствие комплексного соединения европия. Спектр возбуждения люминесценции экстракта европия смесью 0,97 моль/л АА и 0,04 моль/л ТАБАХ в бензоле претерпевает значительные структурные изменения по сравнению со спектром возбуждения люминесценции исходной органической фазы. Происходит сдвиг максимумов полос в спектре возбуждения экстракта европия в длинноволновую область с 380–420 нм до 460–470 нм по сравнению с экстрактом европия АА и исходной органической фазой (ТАБАХ + АА + бензол), что указывает на образование анионного комплексного соединения с катионом ТАБА^+ во внешней сфере.

При экстракции роданидными солями четвертичных аммониевых оснований независимо от вида растворителя извлечение РЗЭ увеличивается при повышении концентрации SCN^- -иона в исходной водной фазе [26, 28, 29, 57–59]. В органическую фазу в таких экстракционных системах извлекаются комплексы разного зависящего в основном от условий экстракции состава общей формулы $(\text{R}_4\text{N})_x[\text{Ln}(\text{SCN})_y]$, где $x = 1$ или 3, а $y = 6$. Синергический эффект обнаружен при экстракции европия [28, 59], а также других лантанидов [57–59] из роданидных растворов роданидами четвертичных аммониевых оснований в присутствии фосфорорганических соединений: фосфиноксидов и трибутилфосфата. Это обусловлено, как показали исследования, образованием в органической фазе смешаннолигандных соединений, например таких, как комплекс состава $(\text{R}_4\text{N})_x[\text{Ln}(\text{SCN})_n \cdot m\text{L}]$, где L – фосфиноксид или ТБФ, $x = 1$ или 2; $n = 4$ или 5; $m = 2$ или 1.

Бензольный раствор, содержащий 0,08 моль/л ТАБАР, не экстрагирует европий из роданидных растворов, содержащих в исходной водной фазе $6,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л Eu^{3+} , 2 моль/л NaCNS и 0,125 моль/л HCl [60]. Введение в органическую фазу ТБФ приводит к тому, что европий начинает экстрагироваться, при этом с ростом концентрации ТБФ в бензоле повышаются коэффициенты распределения европия (рис. 1.5). Необходимо отметить, что при отсутствии в органической фазе ТАБАР коэффициенты распределения европия закономерно увеличиваются с ростом концентрации ТБФ. Тем не менее, при использовании смеси ТАБАР + ТБФ ТАБАР принимает участие в экстракции европия, о чем свидетельствует рост коэффициентов распределения европия с увеличением концентрации ТАБАР в органической фазе, содержащей смесь экстрагентов (рис. 1.5). С ростом концентрации HCl коэффициенты распределения европия снижаются, что, очевидно, связано с конкурирующей экстракцией роданистоводородной кислоты. Зависимости $\lg D = f(\lg[\text{CNS}])$ для бензольного раствора ТБФ и для смеси ТБФ + ТАБАР характеризуются различными угловыми коэффициентами. Для раствора ТБФ тангенс угла наклона ука-

занной зависимости приближается к трем, что согласуется с данными [46], в то время как для смеси ТБФ + ТАБАР угловой коэффициент близок к четырем (рис. 1.6). Экстракция европия изомольярными смесями ТАБАР и ТБФ выявила экстремум при мольном отношении ТБФ: ТАБАР, равном четырем, то есть имеет место синергический эффект.

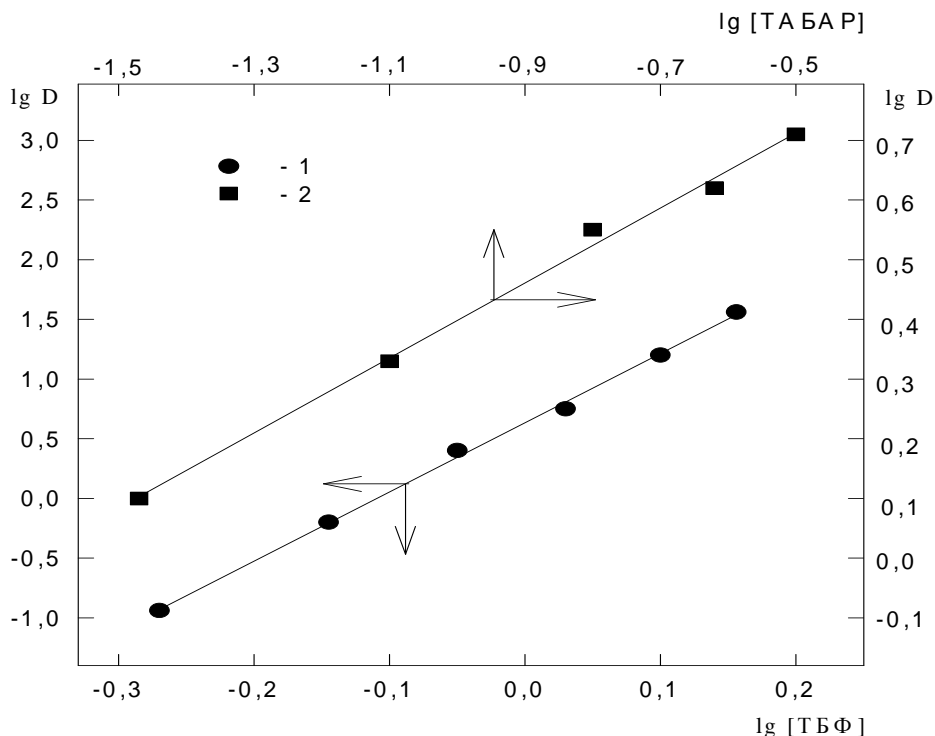


Рис. 1.5. Экстракция европия бензольными растворами ТАБАР в зависимости от концентрации ТБФ (1) и бензольными растворами ТБФ в зависимости от концентрации ТАБАР (2). Исходные концентрации, моль/л: ТАБАР=0,08 (1); ТБФ=0,89 (2); HCl = 0,125; NaCNS = 2,0; $Eu^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$; pH = 7,5

На основании вышесказанного можно сделать заключение, что, в отличие от ТБФ, который экстрагирует европий в форме $Eu(CNS)_3 \cdot 5ТБФ$ [58], смесь ТАБАР и ТБФ экстрагирует европий в форме разнолигандного комплекса $ТАБА[Eu(CNS)_4 \cdot 4ТБФ]$ [60]. Состав экстрагируемого разнолигандного комплексного соединения европия отличается от состава комплексов $R_4 N[Eu(SCN)_4 \cdot 2ТБФ]$ [28] или $(R_4 N)_2[Ln(CNS)_5 \cdot ТБФ]$ [59], но во всех случаях CNS^- -ион входит во внутреннюю координационную сферу и координирован ионом Eu^{3+} через атом азота [59].

Известно [14], что все три иона CNS^- в кристаллическом комплексе $Ln(CNS)_3 \cdot 7H_2O$ входят в первую коор-динационную сферу комплекса, причем средние расстояния $Ln - N_{CNS}$ и $Ln - O_{H_2O}$ довольно близки и составляют $\sim 2,6 \text{ \AA}$, при этом лантанид координирует атом азота роданид-иона. В комплексных соединениях лантанидов с кислород-азот

содержащими нейтральными лигандами $\text{Eu}(\text{CNS})_3\text{L}_3$ [61] CNS^- -ион входит во внутреннюю координационную сферу комплекса, в отличие от внешнесферных Cl^- – и NO_3^- - ионов, и связан с центральным атомом металла через азот.

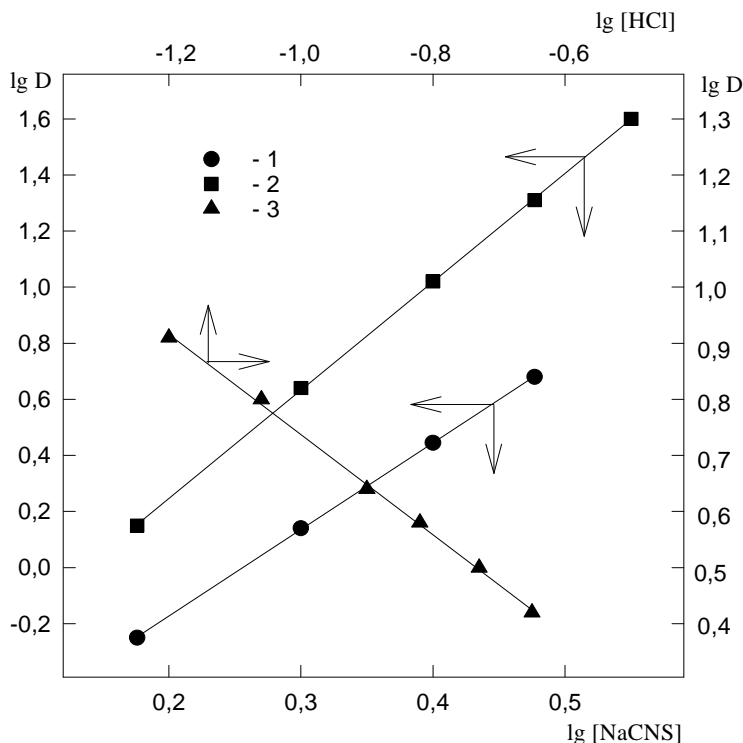


Рис. 1.6. Экстракция европия растворами 0,89 моль/л ТБФ (1) и 0,89 моль/л ТБФ + 0,4 моль/л ТАБАР (2, 3) в бензоле в зависимости от концентрации в водной фазе NaCNS (1,2); HCl (3).

Исходные концентрации, моль/л:

$\text{HCl} = 0,12$ (1,2); $\text{NaCNS} = 2,0$ (3); $\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$

При экстракции европия из роданидных растворов смесью роданида четвертичного аммониевого основания и β -дикетона, например ацетил-ацетона, синергического эффекта не наблюдается в отличие, как показано выше, от экстракции из хлоридных растворов. Независимо от количества АА в указанной смеси ТАБАР + АА европий из роданидных растворов не экстрагируется. Отсутствие комплексообразования в органической фазе между АА и роданидным комплексом европия подтверждается тем, что при использовании для экстракции европия смеси ТБФ с АА с ростом концентрации АА в органической фазе коэффициенты распределения европия увеличиваются очень незначительно (рис. 1.7). Во всяком случае, МГК в смеси с ТБФ в большей степени увеличивает коэффициенты распределения европия.

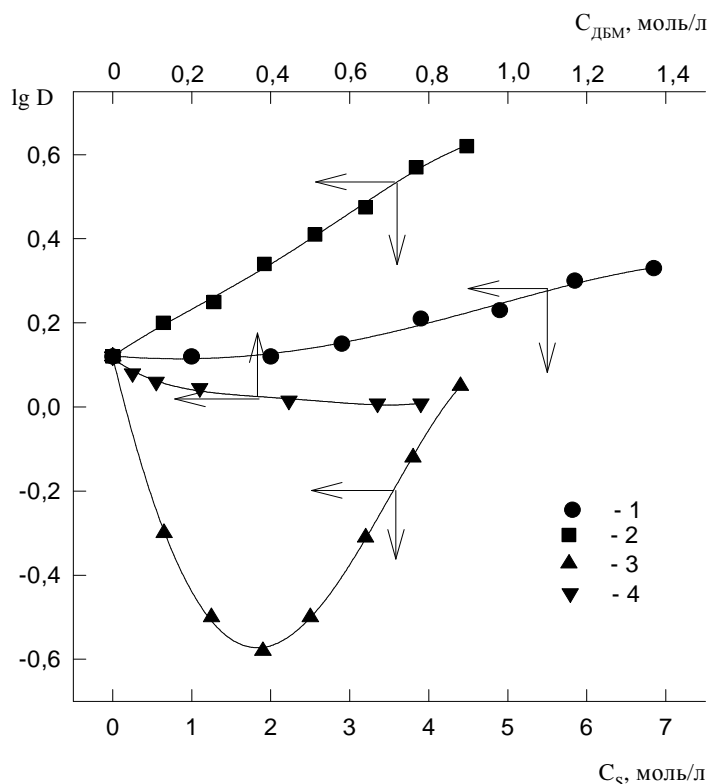


Рис. 1.7. Экстракция европия бензольными растворами ТБФ в зависимости от концентраций АА (1); МГК (2); ОС (3);

Исходные концентрации, моль/л:

ТБФ = 0,89; HCl = 0,125; NaCNS = 2,0; $\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$

В свою очередь, ДБМ при введении в растворы ТБФ в бензоле снижает экстракцию европия. Зависимость $\lg D_{\text{Eu}}$ от концентрации октанола в смеси с ТБФ имеет выраженный минимум (рис. 1.7). Такое влияние спирта и кетон на экстракцию европия ТБФ может быть обусловлено целым рядом причин. В частности, эти добавки могут влиять на экстракционное равновесие за счет изменения диэлектрической проницаемости органической фазы, за счет взаимодействия с экстрагируемым комплексом, который, вероятно, гидратирован и имеет состав $\text{Eu}(\text{CNS})_3 \cdot 5\text{ТБФ} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, за счет влияния на экстракцию роданистоводородной кислоты. Несмотря на склонность РЗЭ образовывать с β -дикетонами и нейтральными лигандами смешанные комплексы [6, 14, 33, 40, 46] состава $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot \text{ТБФ}$, при экстракции европия из роданидных растворов смесью ТБФ и АА замещения, как показали исследования, роданид-ионов на АА в экстрагируемом комплексе европия не происходит.

Дополнительная информация об экстрагирующихся соединениях европия в данных экстракционных системах получена при изучении спектроскопических свойств иона европия [27, 34–37], а также на основании изменения флуоресцентных характеристик свободных экстрагентов [62].

Растворы исходных экстрагентов ТБФ и ТАБАР в бензоле флуоресцируют при комнатной температуре и 77 К голубым светом $\lambda_{\max} \approx 21000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 8). При экстракции европия из роданидных растворов бензольными растворами смеси ТБФ и ТАБАР при 77 К возникает интенсивная зеленая флуоресценция экстрагентов. Наблюдаемый батохромный сдвиг полосы флуоресценции (рис. 1.8) свидетельствует об образовании ими координационного соединения в органической фазе и об уменьшении в результате этого энергетического зазора между верхней заполненной молекулярной орбиталью и нижней свободной орбиталью молекулы образующегося в экстракте смешаннолигандного комплекса. Тот факт, что характерная в комплексных соединениях для иона Eu^{3+} люминесценция не регистрируется, обусловлен, по-видимому, отсутствием переноса энергии возбуждения от органической части образующегося в органической фазе разнолигандного комплексного соединения $\text{ТАБА} \cdot [\text{Eu}(\text{CNS})_4 \cdot (\text{ТБФ})_4]$ на ион Eu^{3+} .

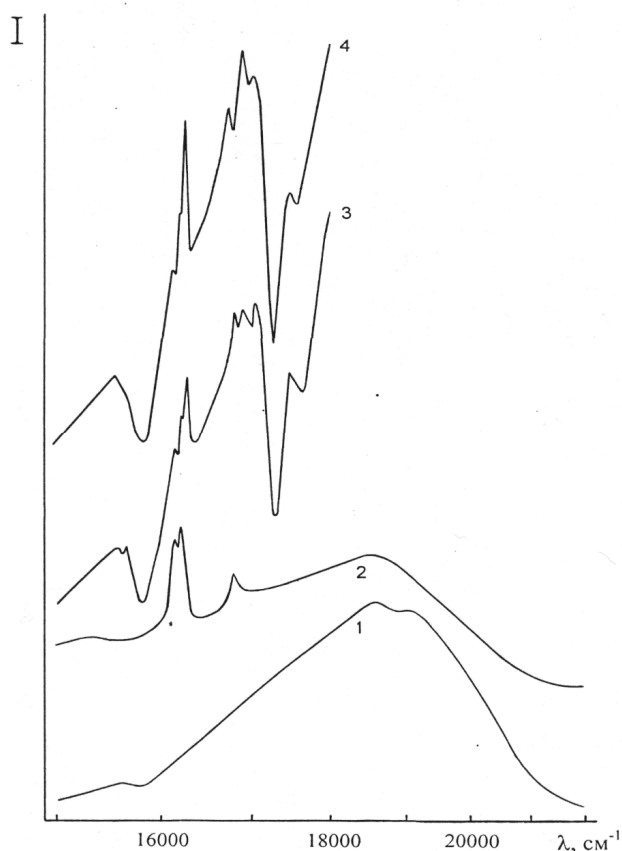


Рис. 1.8. Спектры люминесценции бензольных экстрактов европия:
1 – 1,43 моль/л ТБФ + 0,08 моль/л ТАБАР; 2 – исходная водная фаза;
3 – 1,79 моль/л ТБФ; 4 – 0,89 моль/л ТБФ + 1 моль/л АА. 77 К. $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ нм}$

Для бензольных экстрактов роданида европия с ТБФ, в отличие от экстрактов смесью ТБФ и ТАБАР, регистрируется характерная для иона Eu^{3+} люминесценция в области $16\,000 - 17\,300\text{ см}^{-1}$. В указанных системах ион Eu^{3+} имеет низкий квантовый выход люминесценции даже при 77 К , а спектры люминесценции отличаются значительным уширением полос, что обусловлено, прежде всего, влиянием растворителя. Спектры люминесценции (рис. 8) исходного раствора роданида европия и экстракта, содержащего комплекс $\text{Eu}(\text{CNS})_3 \cdot 5\text{ТБФ}$, значительно отличаются распределением полос переходов $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$. В спектре экстракта возрастает относительная интенсивность линий $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ переходов по сравнению с линиями аналогичных переходов в спектре водного раствора роданида европия. По характеру расщепления полос $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ переходов спектр исходного роданида европия отличается от спектра экстракта европия с ТБФ, что однозначно указывают на изменение ближнего окружения иона Eu^{3+} , связанного с координацией им молекул ТБФ. В спектрах люминесценции экстрактов роданида европия с ТБФ при добавлении β -дикетонных сохраняется тот же характер расщепления полос переходов $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$. Во всех спектрах присутствует одна интенсивная и несколько слабых линий $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ перехода в области $\sim 16300\text{ см}^{-1}$ и три линии такой же интенсивности, практически сливающиеся в одну полосу $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ перехода. Интенсивность линии $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ перехода в спектрах люминесценции обсуждаемых экстрактов больше интенсивности линии этого перехода в спектре исходного роданида европия, что связано, по-видимому, с низкой симметрией ближайшего окружения иона Eu^{3+} в экстрактах. Значительных изменений в перераспределении интенсивностей линий по переходам и в положении полос переходов в спектрах экстрактов $\text{Eu}(\text{CNS})_3 \cdot 5\text{ТБФ}$ при введении в них β -дикетонных – АА и ДБМ не происходит (рис. 1.8). Наблюдаются лишь небольшие различия в распределении интенсивностей полос $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ перехода. Можно предположить, что ближайшее окружение иона европия в указанных экстрактах не изменяется, то есть АА и ДБМ, не координированы европием и находятся в кетонной форме, что согласуется с результатами, полученными при исследовании экстракции европия из роданидных растворов в присутствии β -дикетонных: коэффициенты распределения европия при увеличении концентрации β -дикетонных остаются почти неизменными (рис. 1.7).

Таким образом, установлено, что при экстракции из роданидных растворов АА и ДБМ не вытесняют из координационной сферы европия SCN^- -ион. Этот факт определяет не только вероятность образования разнолигандных комплексов европия, но и эффективность экстракции смешанных комплексов европия из роданидных растворов и получения насыщенных органических фаз для синтеза композитов методом пиролиза.

Несмотря на известное сходство поведения всех РЗЭ в реакциях комплексообразования, обусловленное одинаковым числом электронов в

двух внешних слоях, обнаружено уже много различий, в частности в значениях координационных чисел, а значит в составе образующихся комплексов [15, 27, 40, 46, 63, 64]. В частности [15], в ряду жесткости/мягкости катионов в водных растворах, выстроенному по разности между орбитальной энергией катиона и энергией десольватации, ион Tb^{3+} занимает одно из первых мест по жесткости, в то время как ион Eu^{3+} расположен на границе между жесткими и мягкими ионами металлов и в лантанидной серии является лучшим акцептором электронов. Эти отличия должны сказываться на показателях смешаннолигандного комплексообразования европия и тербия, в том числе и в экстракционных системах, для которых установлено в ряде случаев образование более устойчивых комплексов с европием в органической фазе, чем с тербием [40, 56, 64]. Отмечено также, что величина рН образования смешанных комплексов с органическими соединениями, в частности, в экстракционных системах с β -дикетонами и нейтральными лигандами, растет в основном с ростом ионного радиуса лантанида, точно так же как координационные числа [27, 40, 46, 50], то есть к началу лантанидной серии.

Во всех случаях при экстракции тербия [65] из хлоридных растворов смесями экстрагентов ТАБАХ + АА, ТАБАХ + ТБФ, ТОА + ТБФ коэффициенты распределения тербия повышаются по сравнению с экстракцией индивидуальными экстрагентами (табл. 1.2). В то же время указанные экстракционные системы характеризуются относительно низкими коэффициентами распределения тербия, в отличие от европия, что затрудняет возможность их использования в качестве прекурсоров для пиролиза экстрактов в экстракционно-пиролитическом методе.

Таблица 1.2

Коэффициенты распределения тербия при экстракции смесями экстрагентов

№ п/п	Экстракционная система, моль/л	D_{Tb}
1	Вод. фаза: $Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; $NH_4NO_3 - 3$; Орг. фаза: ТАБАН – 0,16	0,24
2	Вод. фаза: $Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; $NH_4NO_3 - 3$; Орг. фаза: ТБФ – 1,79	1,34
3	Вод. фаза: $Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; $NH_4NO_3 - 3$; Орг.фаза: ТБФ – 1,79; ТАБАН – 0,16 0,160,16моль/л	1,06
4	Вод. фаза: $Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; $NH_4NO_3 - 3$; Орг. фаза: БК – 0,13	0,02
5	Вод. фаза: $Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; $NH_4NO_3 - 3$; Орг. фаза: БК – 0,13; ТБФ – 1,79	1,69

Окончание табл. 1.2

№ п/п	Экстракционная система, моль/л	D_{Tb}
6	Вод. фаза: $Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; $NH_4NO_3 - 3$; Орг. фаза: БК – 0,13; ТАБАН – 0,16	0,05
7	Вод. фаза: $Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; $NH_4NO_3 - 3$; Орг. фаза: БК – 0,13; ТАБАН – 0,16; ТБФ – 1,79	0,61
8	Вод. фаза: $Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ – 0,33; $NH_4NO_3 - 3$; Орг. фаза: ТАБАН – 0,16	1,45
9	Вод. фаза: $Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ – 0,33; $NH_4NO_3 - 3$; Орг. фаза: ТБФ – 1,79	83,0
10	Вод. фаза: $Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ААм – 2,1; $NH_4NO_3 - 3$; Орг. фаза: ТАБАН – 0,16	0,41
11	Вод. фаза: $Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ААм – 2,1; $NH_4NO_3 - 3$; Орг. фаза: ТБФ – 1,79	1,40
12	Вод. фаза: $Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ – 0,33; $NH_4NO_3 - 3$; Орг. фаза: ТАБАН – 0,16; БК – 0,13	0,13
13	Вод. фаза: $Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ – 0,33; $NH_4NO_3 - 3$; Орг. фаза: ТБФ – 1,79; БК – 0,13	8,10

Экстракция тербия из нитратных растворов ТАБАН, ТБФ и их смеси также характеризуется низкими коэффициентами распределения (табл. 1.2).

Не улучшает экстракцию и введение в органическую фазу бензойной кислоты (табл. 1.2). Увеличение значения pH приводит к значительному росту коэффициентов распределения, но в этом случае при проведении экстракции следует опасаться гидролиза солей РЗЭ, что и наблюдалось в указанных системах с европием при pH 7,5 и тербием при pH 8. При проведении экстракции тербия бензольными растворами АА и ТАБА из водной фазы в отсутствие NH_4Cl и NH_4NO_3 , pH которой поддерживали равным 8, коэффициенты распределения тербия увеличиваются, по сравнению с данными в табл. 1.2, в 2–2,5 раза [65]. Это может быть обусловлено помимо оптимального значения pH также отсутствием в исходном водном растворе NH_4Cl и NH_4NO_3 , так как, например, экстракция европия смесью ТАБАХ с АА с ростом концентрации NH_4Cl в водной фазе, как уже отмечалось, подавляется. Коэффициенты распределения тербия повышаются при экстракции смесью ТАБАХ + АА в бензоле с ростом концентрации как АА, так и ТАБАХ (табл. 1.1).

Методом изомольных серий определено отношение АА: ТАБАХ в органической фазе, которое оказалось равным единице. Для европия, как показано выше, при экстракции β -дикетонами (АА), нейтральными (ТБФ) и анионообменными (ТАБАХ) экстрагентами из нитратных и хлоридных растворов характерно образование в органической фазе смешаннолигандных комплексов $ТАБА[EuCl_3AA]$ и $ТАБА[Ln(NO_3)_4 \cdot ТБФ]$. Соотно-

шение ТАБАХ: Tb и AA: Tb в экстракте определено методом сдвига равновесия и равно и в том, и в другом случае 1,5. Учитывая, что ТАБАХ: AA = 1, можно предположить, что в органическую фазу извлекается комплекс с соотношением компонентов ТАБАХ: AA: Tb = 3: 3: 2. Этому соотношению может соответствовать комплексное соединение состава (ТАБА)₃ [Tb₂Cl₆(AA)₃].

Дополнительную информацию об экстрагирующихся соединениях тербия получили на основании изучения люминесцентных характеристик иона Tb⁺³ в экстрактах, а также самих экстрагентов [34–37]. Исходный раствор AA + ТАБАХ в бензоле флуоресцирует голубым светом (~ 21000 см⁻¹) при комнатной температуре и при 77 К. Для бензольных растворов ТАБАХ после контакта с водными растворами тербия сохраняется также голубая флуоресценция. Это подтверждает тот факт, что тербий практически не экстрагируется бензольными растворами ТАБАХ.

Экстракты тербия с AA и тербия с AA+ТАБАХ обладают при комнатной температуре интенсивной зеленой флуоресценцией (~ 19000 см⁻¹), которая характерна для иона Tb³⁺ [34, 61]. В спектре люминесценции данных экстрактов, зарегистрированных при комнатной температуре, проявляются два вида полос: на фоне широкой полосы флуоресценции экстрагентов с максимумом при ~ 21000 см⁻¹ проявляется самая интенсивная группа линий из трех, характерных для спектра люминесценции иона Tb³⁺ и относящаяся к переходу ⁵D₄ – ⁷F₅ в области частот ~ 18350 см⁻¹. При 77 К для всех насыщенных экстрактов тербия регистрируется характерная для иона Tb³⁺ люминесценция средней интенсивности и спектры люминесценции экстрактов отличаются незначительной диффузностью, обусловленной влиянием растворителя, что позволяет корректно использовать их для интерпретации. Спектры состоят из трех линий, лежащих в диапазоне частот 21000–15000 см⁻¹ и относимых к переходу ⁵D₄ – ⁷F_j (j = 6,5,4) [34, 61]. Основная доля энергии излучения в спектрах люминесценции экстрактов приходится на переход ⁵D₄ – ⁷F₅ в области частот 18100–18500 см⁻¹. Спектр люминесценции насыщенного экстракта тербия с AA+ТАБАХ по характеру распределения и интенсивности энергии излучения по переходам и отдельным линиям внутри переходов отличаются от спектра люминесценции экстракта тербия с AA. Такой характер расщепления уровней иона тербия, как в случае экстрактов с AA+ТАБАХ, наблюдается в спектрах люминесценции как кристаллических смешаннолигандных соединений тербия, так и их растворов [34–37, 61]. Поскольку в системе с AA и ТАБАХ для тербия удалось добиться высоких коэффициентов распределения, они были использованы для получения образцов оксидов тербия и смешанных оксидов тербия и марганца.

1.1.2. Экстракция координационных соединений РЗЭ с полифункциональными органическими лигандами

При экстракции комплексных соединений РЗЭ в некоторых многокомпонентных экстракционных системах одним из основных факторов, определяющих величину коэффициента распределения, является рН водной фазы [10, 14, 40, 46], Интервал рН, при которой наблюдается практически полная экстракция металлов при образовании в экстракте внутрикомплексных соединений, обычно совпадает с интервалом, где соответствующий комплекс кристаллизуется [5]. Следует отметить, что рН максимального извлечения в органическую фазу комплексных соединений РЗЭ определяется как природой растворителя, так и свойствами комплексообразующего лиганда [6, 14, 46, 66]. Увеличение значения рН до 6–8 приводит к значительному росту коэффициентов распределения, но в этом случае при проведении экстракции создаются дополнительные трудности, связанные с гидролизом солей РЗЭ и введением дополнительных реагентов, поддерживающих постоянство рН водной фазы. Присутствие в водной фазе таких реагентов приводит к понижению коэффициентов распределения металла в результате конкурирующего процесса экстракции других соединений, образующихся в водной фазе [5]. В этой связи перспективным представляется использование водорастворимых органических соединений, участвующих в образовании экстрагирующихся комплексов РЗЭ и одновременно поддерживающих эффективное значение рН водной фазы. К таким соединениям относится ТГМАМ, имеющий одну амино- и три гидроксильные группы.

Кроме того, комплексообразование в водной фазе оказывает большое влияние на распределение металлов в экстракционных системах. Введение активных лигандов в водную фазу – это один из путей управления распределением комплексных соединений, следовательно, получения насыщенных экстрактов, пригодных для разделения металлов и синтеза разнолигандных комплексных соединений экстракционным методом.

При введении ТГМАМ в водные нитратные растворы европия коэффициенты распределения европия возрастают с ростом концентрации ТГМАМ (рис. 1.9) [67]. При увеличении концентрации БК в органической фазе коэффициенты распределения европия снижаются (рис. 1.10). Это обусловлено взаимодействием БК с ТГМАМ, что приводит к снижению равновесной концентрации ТГМАМ. К снижению коэффициентов распределения европия приводит и увеличение концентрации нитрата аммония в водной фазе (рис. 1.10), что является, очевидно, следствием конкуренции ионов ТГМАМ и NO_3^- в процессе комплексообразования европия. Повышение коэффициентов распределения европия с ростом концентрации в водной фазе ТГМАМ позволяет сделать заключение об образовании экстрагирующихся комплексов европия с ТГМАМ. В данном случае при экстракции тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Eu}}$ от $\lg C_{\text{ТГМАМ}}$ приближается к трем (рис. 1.9).

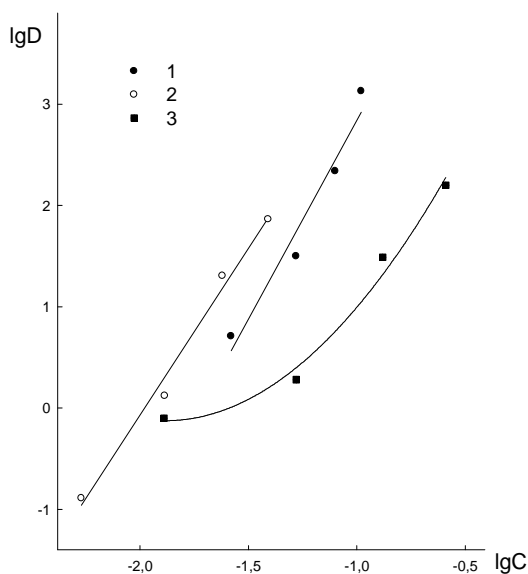


Рис. 1.9. Экстракция европия бензольными растворами ТБФ (1), БК (3) и бензолом (2) от концентрации ТГМАМ. Исходные концентрации, моль/л: $Eu = 6,6 \cdot 10^{-3}$; ТБФ = 1,8 (1); БК = 0,123 (3)

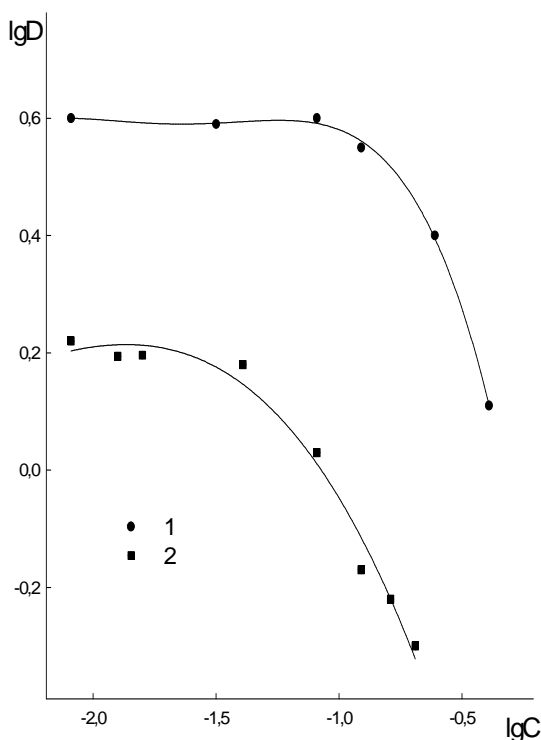


Рис. 1.10. Экстракция европия из растворов в присутствии ТГМАМ (1) и ТГМАМ+ NH_4NO_3 (2) в зависимости от концентрации БК в бензоле.

Исходные концентрации, моль/л:
 $Eu = 6,6 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ-0,083 (1-2); $NH_4NO_3 = 3,0$ (2)

Взаимодействие европия с ТГМАМ подтверждается также данными ИК-спектроскопического исследования экстрактов. Для отнесения полос поглощения в ИК-спектрах экстрактов было проведено их сопоставление со спектрами растворов БК и ТБФ в бензоле и четыреххлористом углероде, а также спектрами экстрактов, полученных путем контактирования указанных экстрагентов с исходным нитратным раствором в присутствии ТГМАМ, но не содержащим европия. По сравнению с ИК-спектрами органических фаз, контактировавших с водными растворами, не содержащими европий, в ИК-спектрах экстрактов европия наблюдаются дополнительные полосы поглощения, а также изменения в положении отдельных полос поглощения, что, вероятно, обусловлено присутствием в органической фазе комплексных соединений европия. ТГМАМ содержит в своем составе четыре функциональные группы: одну амино- и три гидроксильных. Именно в области частот валентных колебаний OH^- и NH_2^- групп, проявляющихся согласно [68] у свободных спиртов и аминов в интервале $3700\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (узкие полосы) и $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ соответственно (рис. 1.11), наблюдаются в ИК-спектрах экстрактов европия (рис. 1.11, кривые 3–4) наиболее заметные изменения, по сравнению с органическими фазами, не содержащими европий (рис. 1.11, кривые 1–2).

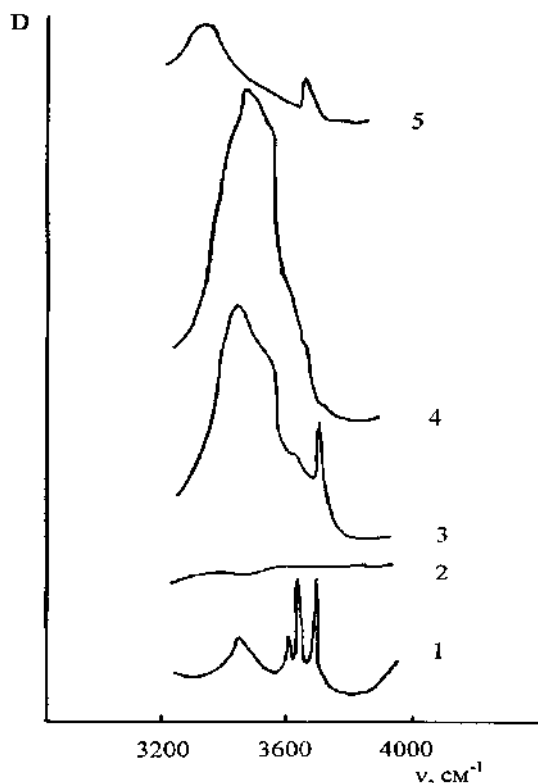


Рис. 1.11. ИК-спектры растворов ТГМАМ (1) и БК (2) в бензоле и экстрактов европия с ТБФ (3), ТБФ + БК (4) в бензоле и (5) в присутствии ТГМАМ

Причем появление широкой интенсивной полосы в ИК-спектрах экстрактов в области 3400 см^{-1} может свидетельствовать об образовании комплексных соединений европия с ТГМАМ посредством гидроксильных групп, хотя нельзя исключить и участия в комплексообразовании аминогруппы, а также образования внутри- и межмолекулярных связей. В ИК-спектрах экстрактов европия с БК+ТБФ (рис. 1.11, кривая 4) по сравнению с экстрактами с ТБФ в указанной области частот отсутствует полоса поглощения свободной ОН-группы, что, по-видимому, связано с участием всех ОН⁻ групп ТГМАМ в образовании дополнительных внутри- и межмолекулярных связей [68].

О комплексообразовании европия с ТГМАМ и о переходе комплексов в органическую фазу свидетельствуют спектры люминесценции экстрактов. Для бензольных растворов БК и ТБФ после контакта с водными растворами ТГМАМ, не содержащими европия, характерна при комнатной температуре интенсивная голубая флуоресценция ($\nu = 21000\text{ см}^{-1}$). В спектрах люминесценции экстрактов европия проявляется не только широкая полоса флуоресценции экстрагентов, но и линии полос $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ переходов иона Eu^{3+} в виде интенсивной линии в области $\sim 16000\text{ см}^{-1}$ $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ перехода иона Eu^{3+} [27, 33]. При введении в водную фазу полифункциональных органических соединений ТГМАМ и ААМ, извлечение тербия, как и европия, из нитратных растворов повышается для бензольных растворов БК, ТБФ и ТАБАН (табл. 1.3). Следует отметить, что бензойная кислота в водных растворах находится как в виде мономерных, так и димерных молекул или моно- и димерных анионов [45], а в органической фазе в виде мономерных и димерных молекул, чаще всего недиссоциированных, и даже при экстракции смешанных комплексных соединений $\text{Ln}(\text{TТА})_3 \cdot \text{БК}$, где БК выступает в роли слабого льюисового основания, в органической фазе обнаружены молекулы воды, связанные с молекулами БК [45]. Для бензойной кислоты и ее производных при экстракции РЗЭ в присутствии β -дикетонов свойственна, в отличие от других карбоновых кислот, наряду с бидентатной монодентатная координация [69].

Таблица 1.3

Коэффициенты распределения тербия при экстракции смесями экстрагентов

Экстракционная система		D _{Тб}
Водная фаза, моль/л	Органическая фаза, моль/л	
$\text{Tb}^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}; \text{NH}_4\text{NO}_3 - 3$	ТАБАН – 0,16	0,24
$\text{Tb}^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}; \text{NH}_4\text{NO}_3 - 3$	ТБФ – 1,79	1,34
$\text{Tb}^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}; \text{NH}_4\text{NO}_3 - 3$	ТБФ – 1,79; ТБФ – 1,79	1,06
$\text{Tb}^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}; \text{NH}_4\text{NO}_3 - 3$	БК – 0,13	0,02

Окончание табл. 1.3

Экстракционная система		D _{Tb}
Водная фаза, моль/л	Органическая фаза, моль/л	
Tb ³⁺ – 6,29·10 ⁻³ ; NH ₄ NO ₃ – 3	БК – 0,13; ТБФ – 1,79	1,69
Tb ³⁺ – 6,29·10 ⁻³ ; NH ₄ NO ₃ – 3	БК – 0,13; ТАБАН – 0,16	0,05
Tb ³⁺ – 6,29·10 ⁻³ ; NH ₄ NO ₃ – 3;	БК-0,13; ТАБАН-0,16;ТБФ- 1,79	0,61
Tb ³⁺ - 6,29·10 ⁻³ ; NH ₄ NO ₃ – 3; ТГМАМ – 0,33	ТАБАН – 0,16	1,45
Tb ³⁺ – 6,29·10 ⁻³ ; NH ₄ NO ₃ – 3; ТГМАМ – 0,33	ТБФ – 1,79	83,0
Tb ³⁺ – 6,29·10 ⁻³ ; NH ₄ NO ₃ – 3; ААм – 2,1	ТАБАН – 0,16	0,41
Tb ³⁺ – 6,29·10 ⁻³ ; NH ₄ NO ₃ – 3; ААм – 2,1	ТБФ – 1,79	1,40
Tb ³⁺ – 6,29·10 ⁻³ ; NH ₄ NO ₃ – 3; ТГМАМ- 0,33	БК – 0,13	0,13
Tb ³⁺ – 6,29·10 ⁻³ ; NH ₄ NO ₃ – 3; ТГМАМ – 0,33	ТБФ – 1,79; БК – 0,13	8,10

Экстракция смешанных комплексов РЗЭ с кислотами R₂PSSH в присутствии нейтральных доноров – амидов общей формулы R-N-C(O)-R₁ – сопровождается некоторым синергическим эффектом [15]. Исследование экстракции комплексных соединений РЗЭ в присутствии акриламида представляет отдельный интерес, во-первых, в связи с хорошей растворимостью акриламида в воде и тем самым возможностью введения его в водную фазу и образованию комплексов, извлекающихся в органическую фазу. Во-вторых, в связи с использованием акриламида и его производных для синтеза материалов, обладающих набором полезных физико-химических свойств. В частности, макромолекулярные комплексы Eu (III) и Tb (III) с акриловой кислотой и акриламидом обладают интересными люминесцентными и фотохимическими свойствами, способствующими их практическому использованию [70]. Теоретический интерес к амидам как объектам фундаментального исследования вызван еще и тем, что в их молекулах есть два электронодонорных центра – атомы карбонильного кислорода и аминного азота, – электронное взаимодействие между которыми обеспечивает молекулам амидов значительные дипольные моменты и уникальные физико-химические свойства. Молекулы амидов являются модельными при изучении структурных особенностей и свойств важных в прикладном и теоретическом плане пептидов и белков.

При экстракции бензольными растворами ТБФ и БК с ростом концентрации ТГМАМ в водной фазе в присутствии NH_4NO_3 коэффициенты распределения тербия повышаются при использовании в качестве экстрагента как ТБФ, так и БК (рис. 1.12). Введение в нитратные растворы тербия акриламида позволяет достичь также больших коэффициентов распределения при экстракции бензойной кислотой (рис. 1.13), что согласуется с данными [71] усиления экстракции РЗЭ в присутствии кислот и маскирующего лиганда – диамида. ТБФ и ТАБАН, в отличие от БК, в этих условиях плохо экстрагируют тербий. Увеличение концентрации акриламида в водной фазе не приводит, как в случае с ТГМАМ, к увеличению коэффициентов распределения тербия, а, напротив, подавляет его экстракцию (рис. 1.13).

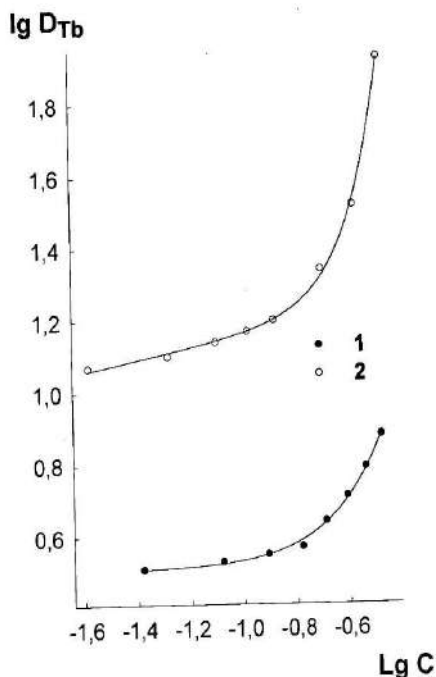


Рис. 1.12. Экстракция тербия БК (1) и ТБФ (2) в зависимости от концентрации ТГМАМ.

Исходные концентрации, моль/л:

БК = $8,2 \cdot 10^{-3}$; ТБФ = 1,79;
 Tb^{3+} = $6,29 \cdot 10^{-3}$; NH_4NO_3 = 3

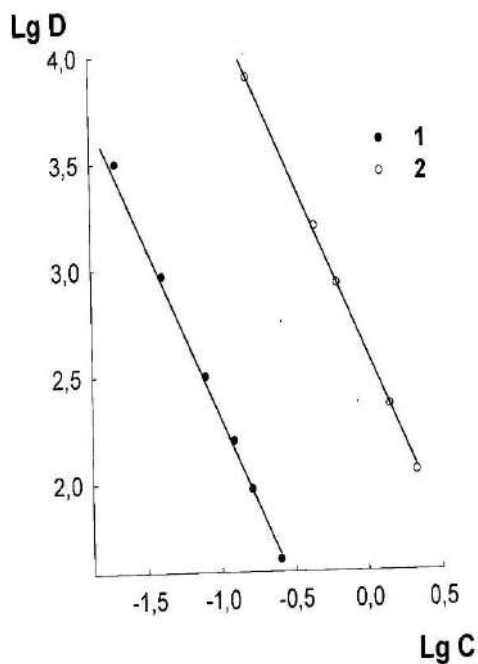


Рис. 1.13. Экстракция тербия бензольными растворами БК в присутствии акриламида

Исходные концентрации, моль/л:

ААм = 2,1 (1); БК = $1,23 \cdot 10^{-3}$ (2);
 Tb^{3+} = $6,29 \cdot 10^{-3}$; NH_4NO_3 = 3; pH = 7

Составы экстрагирующихся комплексных соединений европия в похожих экстракционных системах с ТГМАМ обсуждались выше. Как показывает сравнительный анализ результатов исследования этих экстракционных систем, для тербия реализуется тот же механизм экстракции. Можно только добавить некоторые общие подтверждающие этот механизм замечания. Как известно [27], одноосновные спирты крайне слабо

взаимодействуют с РЗЭ. В водной среде они, по-видимому, не входят в первую координационную сферу Ln^{3+} , однако в неводной среде сольватируют эти ионы. Склонность к комплексообразованию с РЗЭ у многоосновных спиртов выражена более ярко.

Аминоспирты с минеральными и карбоновыми кислотами, например с БК, образуют соли. Следствием этого, по-видимому, является резкое снижение коэффициентов распределения тербия и европия при увеличении концентрации БК в экстракционных системах Eu^{3+} или Tb^{3+} с ТГМАМ+ТБФ и ТГМАМ+ТАБАН (табл. 1.3; рис. 1.9–1.10). Подтверждением такого предположения является также лучшее извлечение Ln^{3+} бензольным раствором БК в присутствии другого нейтрального лиганда – ААм. Механизм экстракции в этих экстракционных системах рассмотрены ниже при обсуждении похожих экстракционных систем европия. Таким образом, введение в исходные водные растворы ТГМАМ и ААм приводит к образованию хорошо экстрагирующихся смешанных комплексных соединений европия и тербия, что значительно расширяет круг известных эффективных для целей получения соединений РЗЭ экстракционных систем, в том числе и методом пиролиза.

Изучение люминесцентных характеристик иона Tb^{3+} в экстрактах, а также самих экстрагентов [27, 33–37] дает дополнительную информацию об экстрагирующихся соединениях тербия. Бензольные растворы БК после контакта с водными растворами ААм, не содержащими тербия, не флуоресцируют ни при комнатной температуре, ни при 77 К. Напротив, для бензольных растворов БК после контакта с водными растворами ТГМАМ, не содержащими тербия, характерна яркая синяя флуоресценция ($\nu \approx 21000 \text{ см}^{-1}$) при комнатной температуре, что, вероятно, свидетельствует о переходе ТГМАМ в органическую фазу с образованием, как было отмечено выше, соли. Экстракт, содержащий тербий, БК и ТГМАМ, обладает при комнатной температуре интенсивной зеленой флуоресценцией ($\nu \approx 19000 \text{ см}^{-1}$), которая характерна как для иона Tb^{3+} , так и для экстрагентов при образовании ими координационных соединений [27, 33]. В спектре люминесценции данного экстракта, зарегистрированного при комнатной температуре, проявляются два вида полос: на фоне широкой полосы флуоресценции экстрагента с максимумом при $\sim 19000 \text{ см}^{-1}$ проявляется самая интенсивная группа линий из трех, характерных для спектра люминесценции иона Tb^{3+} , относящаяся к переходу $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ в области частот $\sim 18350 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаемый батохромный сдвиг полосы флуоресценции экстракта (с 21000 до 19000 см^{-1}), по-видимому, свидетельствует об образовании в органической фазе комплекса тербия с ТГМАМ с участием несвязанных электронов азота, устранением в результате этого безызлучательных переходов с метастабильного уровня на нормальный уровень при комнатной температуре и появлении зеленой флуоресценции [33, 37]. Тот факт, что одновременно с батохромным сдвигом в спектре люминесценции проявляется характерная для иона Tb^{3+} люминесценция,

свидетельствует, по-видимому, об образовании в органической фазе также экстрагируемых координационных соединений иного состава, в которых осуществляется перенос энергии возбуждения от органической части на ион Tb^{3+} . Для бензольных экстрактов тербия с БК в присутствии ААМ при комнатной температуре, в отличие от аналогичных экстрактов с ТГМАМ, зеленая флуоресценция не наблюдается. При 77 К для всех насыщенных экстрактов тербия с БК как в присутствии ТГМАМ, так и в присутствии ААМ, регистрируется характерная для иона Tb^{3+} люминесценция средней интенсивности. Спектры люминесценции экстрактов отличаются некоторой диффузностью, обусловленной влиянием растворителя, и состоят из трех линий, лежащих в диапазоне частот 21000–15000 cm^{-1} и относимых к переходу $^5D_4 - ^7F_j$ ($j = 6, 5, 4$). Основная доля энергии излучения в спектрах люминесценции всех экстрактов приходится на переход $^5D_4 - ^7F_5$ в области частот 18100–18500 cm^{-1} . Распределение интенсивностей и расщепление полос в спектрах люминесценции с бензойной кислотой при замене в экстракционной системе ТГМАМ на ААМ меняется, хотя и незначительно, что может указывать на изменение ближайшего окружения иона Tb^{3+} в экстрактах. Таким образом, тербий может переходить в органическую фазу в виде координационных соединений с ТГМАМ, содержащих или пятичленные циклы с участием OH^- -групп и атомов азота или координируя ион тербия только атомами кислорода OH^- -групп. В свою очередь, использование квантовохимического моделирования позволяет определить наиболее вероятные способы координации ионом Ln^{3+} полидентатного ТГМАМ в образующемся в органической фазе комплексном соединении при экстракции РЗЭ БК в присутствии ТГМАМ. Расчеты энергии образования молекулы разнолигандного комплекса иттрия с БК и ТГМАМ оптимизировали исходя из установленного при исследовании экстракции образования в органической фазе комплекса, содержащего в составе по три молекулы БК и ТГМАМ и бидентатной координации СОО-групп бензойной кислоты. Наиболее устойчивый комплекс образуется при реализации координационной связи двух молекул ТГМАМ с ионом Y^{3+} атомами кислорода и азота и одной молекулы ТГМАМ – атомом азота [72]. Необходимым условием такого взаимодействия является наличие непротонированной NH_2 -группы, что, вероятно, несовместимо с возможностью образования, как отмечалось, соли ТГМАМ с БК. Для сохранения устойчивости комплекса при этом не реализуется бидентатная координация СОО-групп бензойной кислоты.

Такой механизм экстракции хорошо согласуется с экспериментальными данными: образование смешанного комплекса при экстракции БК из растворов в присутствии ТГМАМ, последующий рост коэффициентов распределения тербия при увеличении концентрации ТГМАМ, подавление экстракции с ростом концентрации БК в органической фазе. При сохранении бидентатной координации карбоксильных групп БК наиболее

выгодна энергетически модельная структура комплекса, в которой молекулы ТГМАМ координируют иттрий кислородом [72]. Квантовохимическое построение моделей структур проводилось без учета влияния растворителя и возможности образования межмолекулярных связей ОН- и NH₂-группами ТГМАМ в экстракте. Поэтому вполне вероятна реализация нескольких механизмов координации ТГАММ в экстрагирующихся комплексах иттрия.

Аналогичное построение модельной структуры комплекса иттрия с бензойной кислотой и акриламидом показало, что устойчивым является комплекс, в составе которого одна молекула ААм координирована ионом Y³⁺ через кислород. Однако выигрыш энергии при образовании такого разнолигандного комплекса по сравнению с комплексом иттрия с БК составляет незначительную величину – 8,05 ккал/моль. В экстрактах с ААм, по-видимому, образуются комплексы Tb(AAm)_n(NO₃)₃, где значение *n* может быть больше четырех с учетом данных о синтезе безводных комплексов M(NO₃)₃·(ААм)₄ (M = Fe, Cr, Cu) [73]. По сравнению с переходными металлами координационные числа РЗЭ в соединениях более высокие и, следовательно, возможно образование соединений, содержащих более четырех молекул ААм. Для достижения максимального координационного числа не исключена также координация ААм ионом лантанида дополнительно через атом азота, в том числе с образованием полимеров в органической фазе. С другой стороны, для РЗЭ более характерно образование комплексов с лигандами, содержащими не амидные, а карбоксильные группы. Как будет показано ниже для европия, именно этот механизм координации реализуется скорее всего в данных экстракционных системах при образовании смешанных комплексов с БК и ААм. Следует отметить, что при рассмотрении процессов комплексообразования РЗЭ в водных растворах с амидами надо учитывать возможность гидролиза последних, в нашем случае с образованием акриловой кислоты. Эти соображения в какой-то мере позволяют объяснить снижение экстракции тербия и европия с ростом концентрации ААм в водной среде, но не позволяют объяснить влияние концентрации БК в органической фазе на их экстракцию.

В экстракционных системах европия с мягкими донорами (S) – кислотами состава R₂PSSH и жесткими донорами (O) – кислородными нейтральными лигандами: органическими фосфатами (R_xO)_nP=O, фосфиноксидами R_xP=O и амидами R-N-C(O)-R₁, в органической фазе образуются смешанные комплексы, в которых связи Eu³⁺-S(кислоты) ослабляются или усиливаются в зависимости от свойств кислородных доноров [15]. Экстракция указанных смешанных комплексов тем эффективнее, чем более отрицателен заряд на атоме кислорода нейтрального донора, то есть чем больше донорные свойства атомов кислорода. Коэффициенты распределения европия в экстракционных системах при образовании смешанных комплексов с сильными донорами на несколько порядков больше,

чем в присутствии слабых доноров. При этом слабые кислородные доноры в молекулах органических фосфатов усиливают связи $\text{Eu}^{3+}\text{-S}$ (кислоты) в смешанных комплексах, а сильные – в молекулах фосфиноксидов ослабляют указанные связи. В смешанных трис-комплексах с сильными донорами расстояния $\text{Eu}^{3+}\text{-S}$ (кислоты) больше тех же расстояний в гидратах указанных трис-комплексов, а в комплексах со слабыми донорами эти расстояния меньше. Аналогичное взаимное влияние лигандов проявляется и в аддуктах трис- β -дикетонатов европия с нейтральными лигандами. В трис-гексфторацетилацетонатах донорные нейтральные лиганды ТФФО или ФЕН увеличивают электронную плотность на атомах β -дикетона. Увеличение химических сдвигов в рентгеноэлектронных спектрах аддуктов трис- β -дикетонатов европия [74] наглядно показывает влияние нейтральных лигандов на перераспределение электронной плотности на атомах и группах хелатного кольца в ионных комплексах европия. В тетракис- β -дикетонатах европия $[\text{Eu}(\beta)_4]\text{M}$, где М- катион щелочного металла, при замене CH_3 -групп на CF_3 -группы в молекулах β -дикетона уменьшение отрицательного заряда кислорода и увеличение положительного заряда европия в пределах 0,03 – 0,05 ат.ед., не приводит к сильному изменению ионной составляющей химической связи $\text{Eu}\text{-O}$ (β -дикетона) [74]. В тетракис-комплексах с внешнесферным органическим катионом, например ДФГА, изменение заряда на атоме кислорода связано с ослаблением как донорных, так и акцепторных индукционных эффектов заместителей β -дикетона в результате их донорно-акцепторного взаимодействия с ДФГА.

Как уже отмечалось выше, экстракция смешанных комплексов европия с кислотами R_2PSSH в присутствии нейтральных доноров – амидов общей формулы R-N-C(O)-R_1 – сопровождается синергическим эффектом [15]. При экстракции европия растворами ТБФ в бензоле с ростом концентрации ААм коэффициенты распределения европия возрастают (рис. 1.14) [75]. Однако это не может однозначно свидетельствовать об образовании в водной фазе комплексных соединений европия с акриламидом, поскольку бензольный раствор ТБФ экстрагирует сам акриламид из водной фазы в отсутствие европия и рост D_{Eu} может быть обусловлен изменением состава органической фазы.

На переход ААм из водной в органическую фазу указывает ИК-спектр раствора ТБФ в бензоле после контакта с водным раствором ААм. В спектре этого раствора, так же как и в спектре экстракта европия, присутствует интенсивная узкая полоса поглощения с максимумом при 1690 см^{-1} , отвечающая колебаниям амидной группы [68, 76].

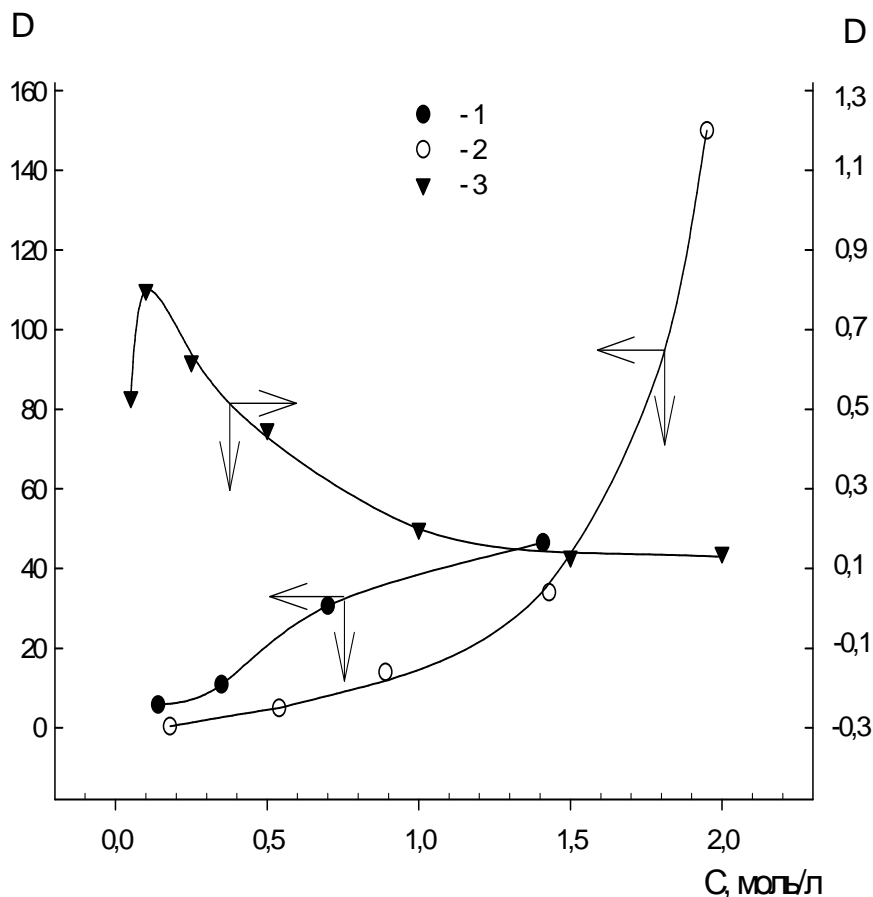


Рис. 1.14. Экстракция европия из нитратных растворов растворами ТБФ (1,2) и БК (3) в бензоле в зависимости от исходной концентрации ААм (1,3) и ТБФ (2). Исходные концентрации, моль/л:

$$C_{Eu^{3+}} = 0,033; C_{AAm}(2) = 1,41; C_{ТБФ}(1) = 1,79; C_{БК}(1) = 0,123; pH = 7$$

Сравнительный анализ ИК-спектров свободного акриламида, экстракта ТБФ и ААм в присутствии и отсутствии европия показал наличие одновременного смещения полос поглощения валентных колебаний как группы NH_2 , так и $C=O$ акриламида в низкочастотную область. При этом смещение полос поглощения валентных колебаний $C=O$ -группы ААм в экстрактах с европием более значительное и составляет $\sim 5\text{--}10\text{ см}^{-1}$, что может свидетельствовать о координации акриламида к европию атомом кислорода. Следует признать, что однозначная трактовка таких спектральных изменений и их объяснение координацией комплексообразователя атомом кислорода или азота затруднительна, хотя в кристаллическом комплексе $Co(NO_3)_2 \cdot 4(AAm) \cdot 2H_2O$ акриламид координирован через атом кислорода [73]. При этом в структуре комплекса отмечается наличие водородных связей между NH_2 -группой и атомом кислорода ААм, а также группами NH_2 и NO_3^- . В исследуемых экстрактах следует ожидать подобных или еще более сложных взаимодействий. Однако сравнение величин

электронной плотности и эффективных зарядов на атомах кислорода карбонильной группы и азота аминогруппы, а также азота цианогруппы показывает [77], что наиболее высокой электронной плотностью и наибольшим по абсолютной величине отрицательным зарядом обладает атом карбонильного кислорода. Следовательно, потенциальным реакционным центром в молекулах амидов является атом кислорода карбонильной группы. Значит отмеченное смещение полос поглощения валентных колебаний С=О-группы ААм в экстрактах с европием может свидетельствовать о координации ААм к европию в образующихся комплексах через атом кислорода.

Как известно, европий из нитратных растворов экстрагируется ТБФ в виде комплекса, содержащего три молекулы ТБФ [10, 13, 54]. В то же время тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{Eu}$ от $\lg C_{ТБФ}$ при экстракции из нитратных растворов, содержащих ААм, приближается к двум. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что европий экстрагируется в виде комплексного соединения, содержащего в своем составе одновременно ТБФ и ААм. При этом D_{Eu} достигают значений ~ 50 (рис. 1.14, кривая 1).

Коэффициенты распределения европия еще больше повышаются в указанных системах с ростом концентрации ТБФ (рис. 1.14, кривая 2), что позволяет достигать высоких концентраций европия в органической фазе для последующего пиролиза экстрактов. Однако из экстрактов на основе ТБФ в качестве продукта пиролиза можно получить фосфаты, как будет показано в главе 3, но не оксиды РЗЭ. В этой связи исследована экстракция европия из нитратных растворов, содержащих ААм, бензольными растворами БК [75].

При экстракции европия, как и тербия, в присутствии акриламида наблюдается незначительный синергический эффект. Однако не удается достичь таких же, как при экстракции бензольными растворами ТБФ, значений D_{Eu} (рис. 1.14, кривая 3). Причем как с увеличением концентрации ААм в водной фазе (рис. 1.14, кривая 3; табл. 1.4), так и с увеличением концентрации БК в органической фазе D_{Eu} при экстракции бензольными растворами БК уменьшаются. Коэффициент распределения европия (табл. 1.4) при экстракции смесью БК и ТБФ из нитратных растворов в присутствии ААм намного выше, чем суммарный D_{Eu} при экстракции индивидуальными экстрагентами в тех же концентрациях. Так, наибольшая величина синергического эффекта $S = D_{БК+ТБФ} / D_{БК} + D_{ТБФ}$ при концентрации европия $3,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л составляет $\sim 3,9$. При этом в указанных системах повышение содержания европия в водной фазе при прочих равных условиях приводит к росту коэффициентов распределения европия (табл. 1.4).

Таблица 1.4

**Коэффициенты распределения европия при экстракции
из нитратных растворов присутствии полифункциональных
органических соединений**

Экстракционная система, моль/л		D _{Eu}
Водная фаза	Органическая фаза, растворитель – бензол	
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ААм – 0,14	БК – 0,123	0,45
Eu ³⁺ – 3,3·10 ⁻² ; ААм – 0,14	БК – 0,123	0,79
Eu ³⁺ – 5,28·10 ⁻² ; ААм – 0,14	БК – 0,123	12,34
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ААм – 1,14	БК – 0,123	0,01
Eu ³⁺ – 3,3·10 ⁻² ; ААм – 1,14	БК – 0,123	0,13
Eu ³⁺ – 5,28·10 ⁻² ; ААм – 1,14	БК – 0,123	2,18
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ;	ТБФ – 1,79	0,67
Eu ³⁺ – 3,3·10 ⁻² ; ААм – 0,14	ТБФ – 1,79	5,79
Eu ³⁺ – 3,3·10 ⁻² ; ААм – 0,14	БК – 0,123; ТБФ – 1,79	16,93
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ФЕН – 3·10 ⁻³	бензол	101,45
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ФЕН – 3·10 ⁻³	диацетам-5 – 0,009	24,25
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ФЕН – 3·10 ⁻³	тинувин-622 – 1,02·10 ⁻²	1,53
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ФЕН – 3·10 ⁻³	АА – 1,75	27,64
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ;	диацетам-5- 0,009	49,32
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ;	тинувин-622 – 1,02·10 ⁻²	5,72
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ;	АА – 1,75	3,51
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ААм – 0,14	БК – 0,041	2,14
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ААм – 0,14	БК – 0,082	1,05
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ААм – 0,14	БК – 0,123	0,45
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ААм – 0,14	БК – 0,205	0,16
Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; ААм – 0,14	БК – 0,410	0,07

Ионы РЗЭ образуют тройные комплексные соединения с β-дикетонами или неорганическими и органическими кислотами и 1,10-фенантролином [6, 33, 40, 78–83]. Введение в экстракционные системы таких хелатирующих лигандов, как 1,10-фенантролина или 2,2'-дипиридил, способных стабилизировать окружение иона-комплексобразователя, должно препятствовать образованию сольватов как с водой, так и с растворителями. При экстракции европия из нитратных растворов, в том числе и в присутствии 1,10-фенантролина, были опробованы в качестве реагентов относящиеся к классу пространственно затрудненных аминов диацетам-5

и тинувин-622, используемые как стабилизаторы полимерных светотрансформирующих материалов. Активной добавкой для получения указанных материалов служит $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{ФЕН})_n$, где $n = 1$ или 2 , поэтому такие экстракционные системы представляют интерес с точки зрения возможности получения композитов, а также как модельные объекты для изучения поведения всех компонентов в полимерной матрице [75].

Европий сравнительно неплохо экстрагируется бензольным раствором диацетама-5 из нитратных растворов (рис. 1.15, кривая 3), а также бензолом из нитратных растворов в присутствии ФЕН (рис. 1.15, кривая 2). При экстракции бензольными растворами АА введение ФЕН в водную фазу приводит к росту коэффициента распределения европия по сравнению с экстракцией из чисто нитратных растворов (табл. 1.4). Наоборот, в присутствии фенантролина степень извлечения европия уменьшается при экстракции как бензольным раствором тинувина-622, так и диацетама-5 (табл. 1.4) при тех же значениях рН водной фазы и концентрациях реагентов.

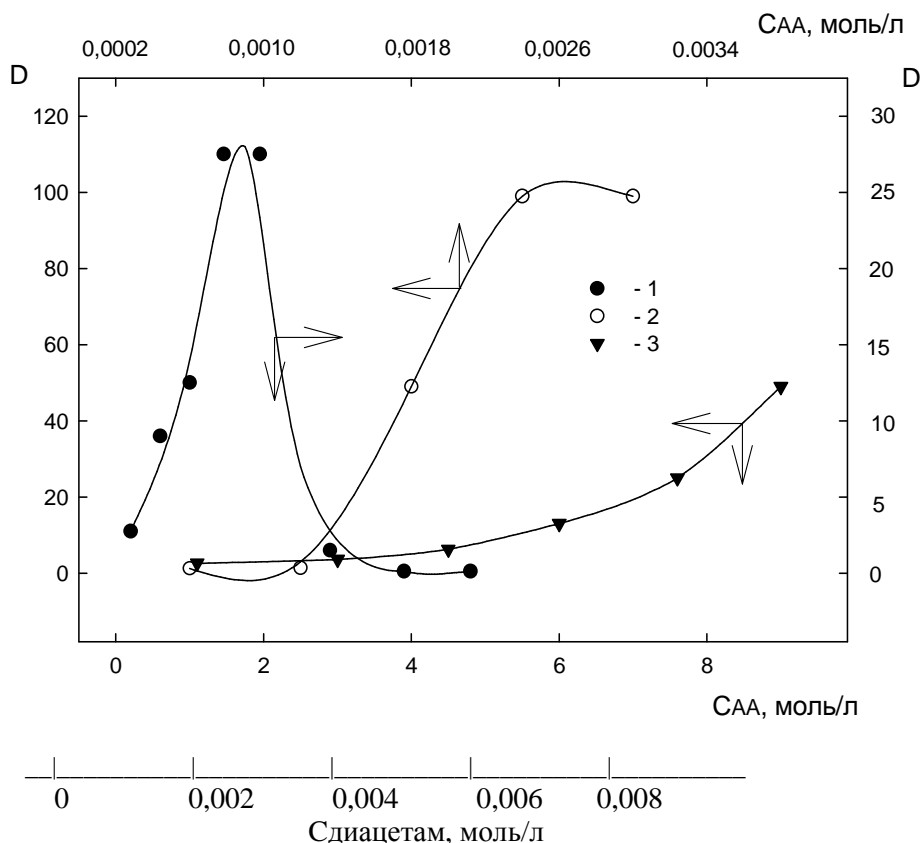


Рис. 1.15. Экстракция европия из нитратных растворов бензолом (2,3) и бензольным раствором АА (1) в зависимости от концентрации АА (1), ФЕН (2) и диацетама (3). Исходные концентрации, моль/л:

$$\text{C}_{\text{Eu}^{3+}} = 6,6 \cdot 10^{-3}; \text{C}_{\text{ФЕН}} = 3 \cdot 10^{-3} (1); \text{pH} - 7$$

В начале главы отмечалось [15, 16, 20, 22, 27], что в водных растворах нитратов при $pH > 5$ в первой координационной сфере Eu^{3+} в равной мере находятся аква- и нитрат-ионы, а в присутствии ФЕН или АА акваионы замещаются на молекулы этих лигандов, и в водной фазе образуются тройные комплексы $Eu(NO_3)_3 \cdot 2\text{ФЕН}$ или $Eu(NO_3)_x \text{АА}_y$, где x и y принимают значения от 1 до 3 в зависимости от концентрации лигандов. Индивидуальный комплекс $Eu(NO_3)_3 \cdot 2\text{ФЕН}$ имеет значительно большую растворимость в бензоле, чем сам ФЕН. О переходе в органическую фазу соединения $Eu(NO_3)_3 \cdot 2\text{ФЕН}$ свидетельствует рост коэффициентов распределения европия с увеличением концентрации ФЕН в водной фазе (рис. 1.15, кривая 2).

С учетом того, что для РЗЭ в присутствии β -дикетонных и нейтральных лигандов характерно образование смешанных комплексных соединений [10, 40, 42, 46, 61, 69, 78, 79, 82], бензольными растворами АА в органическую фазу из нитратных растворов в присутствии ФЕН могут извлекаться комплексные соединения европия состава $Eu(NO_3)_x \text{АА}_y \cdot 2\text{ФЕН}$ (x, y принимают значения в соответствии с координационным числом европия от 0 до 3) в зависимости от их растворимости в бензоле и концентрации АА и ФЕН. При концентрации АА более 1 моль/л в органическую фазу извлекаются комплексы $Eu(NO_3)(\text{АА})_2 \cdot 2\text{ФЕН}$: тангенсы углов наклона кривых как для АА, так и ФЕН приближаются к 2 (рис. 1.16). В пользу образования таких комплексных соединений европия с ацетилацетоном в органической фазе свидетельствует тот факт, что экстракция хлоридов [52] и нитратов европия в отсутствие ФЕН растворами АА в бензоле характеризуется низкими коэффициентами распределения. В присутствии ФЕН при экстракции бензольными растворами АА (рис. 1.15, кривая 1) из нитратных растворов не удастся достичь таких же D_{Eu} , как при экстракции бензолом (рис. 1.15, кривая 2), и при этом с увеличением концентрации АА в органической фазе более 1,5 моль/л наблюдается подавление экстракции европия.

Экстракция комплексных соединений европия из нитратных растворов бензольными растворами АА и ДБМ в присутствии ТФФО, как и для фосфиноксида в [56], характеризуется синергическим эффектом (рис. 1.17). С учетом состава $Eu(NO_3)(\beta)_2 \cdot (\text{ТФФО})_2$ кристаллических комплексных соединений европия с β -дикетонами и ТФФО, синтезированных из нитратных растворов [84], в органическую фазу могут извлекаться подобные смешанные комплексы. Очевидно, что соотношение лигандов в экстрагирующихся смешанных комплексах будет зависеть от концентрации АА и ТФФО в органической фазе и, конечно, от растворимости соединений в бензоле.

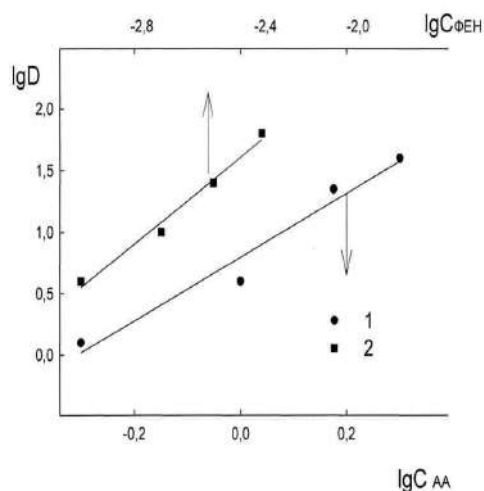


Рис. 1.16. Экстракция европия из нитратных растворов бензольным раствором AA+ФЕН (1, 2) в зависимости от концентрации AA (1) и ФЕН (2).

Исходные концентрации, моль/л:

$$C_{\text{Eu}^{3+}} = 6,6 \cdot 10^{-3}; C_{\text{ФЕН}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ (1);}$$

$$C_{\text{AA}} = 1,0 \text{ (2); pH-7}$$

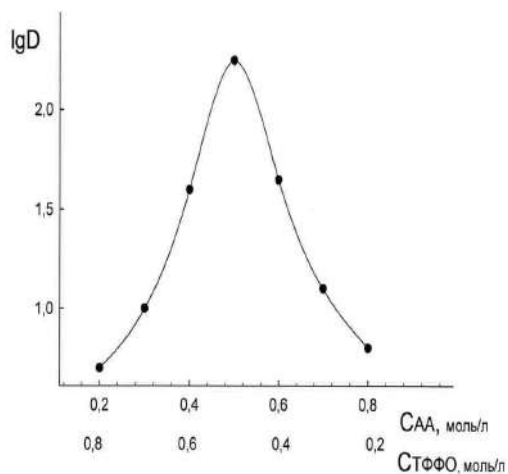


Рис. 1.17. Экстракция европия бензольным раствором AA + ТФФО. Исходные концентрации, моль/л: $C_{\text{Eu}^{3+}} = 6,6 \cdot 10^{-3}$; pH-7

Экстракция европия из нитратных растворов бензольным раствором AA в отсутствии нейтрального лиганда (рис. 1.15) характеризуется низкими коэффициентами распределения, а бензольные растворы ТФФО практически не экстрагируют европий из нитратных растворов. Это свидетельствует с учетом роста коэффициентов распределения при экстракции смесью AA + ТФФО в пользу образования в органической фазе смешанных соединений указанного состава. Зависимость коэффициентов распределения европия при экстракции из нитратных растворов бензольными растворами AA + ТФФО = 1 (рис. 1.17) подтверждает этот факт. В указанных экстракционных системах в области исследуемых концентраций экстрагентов в органическую фазу извлекаются смешанные комплексные соединения европия с AA и ТФФО, в которых содержится по две молекулы каждого лиганда. С учетом нейтральности комплексного соединения и координационного числа иона европия в составе комплекса при экстракции из водного раствора нитрата европия должна быть нитратогруппа [84].

Дополнительные данные о комплексообразовании европия с вышеперечисленными полифункциональными соединениями в органической фазе получены при изучении спектрально-люминесцентных свойств экстрактов и флуоресцентных характеристик самих органических соединений. Бензольные растворы БК после контакта с водными растворами AA_м, не содержащими европия, несмотря на то, что, как было показано выше, AA_м переходит в органическую фазу, не флуоресцируют ни при комнат-

ной температуре, ни при 77 К. В спектрах люминесценции экстрактов, полученных из нитратных растворов европия в присутствии АА_м, при 77 К проявляется интенсивная широкая полоса флуоресценции в области $\nu_{\max} \sim 21000 \text{ см}^{-1}$ и слабые линии люминесценции, характерные для иона Eu^{3+} в области $\sim 16000 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к переходу $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$. Спектр люминесценции экстракта, полученного из водных растворов, но содержащего одновременно БК и ТБФ, отличается более сложной структурой полос – характером расщепления и распределения интенсивностей $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ переходов, что указывает на изменение ближайшего окружения иона Eu^{3+} . Кроме того, наблюдается увеличение интенсивности люминесценции по сравнению с экстрактами, полученными на базе индивидуальных экстрагентов. Таким образом, спектральные характеристики экстрактов свидетельствуют о комплексообразовании европия с АА_м в указанных экстракционных системах, что и приводит к повышению коэффициентов распределения европия при введении АА_м в водную фазу.

Для экстрактов, полученных при экстракции европия бензолом из нитратных растворов в присутствии ФЕН, регистрируется интенсивная характерная для иона Eu^{3+} люминесценция в области $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2$) переходов, максимум которой приходится на полосу $\sim 16390 \text{ см}^{-1}$. Характер расщепления полос и распределение интенсивностей в спектре люминесценции иона Eu^{3+} при 77 К свидетельствует о переходе в органическую фазу комплексного соединения состава $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ФЕН}$ [78]. Для экстракта, полученного после контакта водного раствора диацетама-5 с бензолом, характерна голубая флуоресценция ($\nu_{\max} \approx 21000 \text{ см}^{-1}$). В спектре бензольного экстракта, содержащего диацетам и европий, наблюдается сдвиг максимума полосы флуоресценции диацетама в область $\sim 19000 \text{ см}^{-1}$ с одновременной регистрацией полосы в области $\sim 16000 \text{ см}^{-1}$, характерной для самой интенсивной линии $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ перехода в спектре люминесценции иона Eu^{3+} . При добавлении в водную фазу ФЕН характер спектра люминесценции европия в экстракте усложняется, что указывает на переход в органическую фазу нескольких комплексов европия различного состава. Интересно отметить, что в отличие от диацетама-5, введение тинувина-622 в органическую фазу не оказывает заметного влияния на экстракцию европия бензолом из нитратных растворов, содержащих ФЕН. В спектре люминесценции экстракта, содержащего европий и тинувин-622, не наблюдается сдвига максимума полосы флуоресценции свободного тинувина-622, но обнаруживаются характерные для иона Eu^{3+} полосы переходов $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2$), по характеру расщепления и распределению их интенсивностей идентичные спектру комплекса $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ФЕН}$.

Исследована экстракция тербия смешанными бензольными растворами АА и N-донорных лигандов – ДПИ и ДФГА из водных хлоридных растворов, содержащих для создания эффективного значения pH ТГМАМ (табл. 1.5). При введении ТГМАМ в водные растворы тербия при экстракции бензольными растворами АА коэффициенты распределения тер-

бия возрастают. Увеличение D_{Tb} с ростом концентрации ТГМАМ в водной фазе позволяет сделать вывод об образовании экстрагирующихся комплексов тербия с ТГМАМ при экстракции раствором АА в бензоле. Отношение АА: ТГМАМ в органической фазе по данным метода изомольных серий равно единице. Отношение Тб:АА в этих экстрактах, определенное методом сдвига равновесия при постоянных концентрациях тербия, ТГМАМ и Cl^- -ионов, также равно единице.

Таблица 1.5

Коэффициенты распределения тербия при экстракции из хлоридных растворов в присутствии полифункциональных органических соединений

Экстракционная система, моль/л		D_{Tb}
Водная фаза	Органическая фаза	
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,95	0,008
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ – 0,013	АА – 1,95	0,025
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ – 0,4	АА – 1,95	0,38
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,95; ДФГА – 0,0028	0,694
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,95; ДФГА – 0,0047	25,05
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,95; ДФГА – 0,0095	200,4
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ – 0,165	АА – 1,95; ДФГА – 0,0028	1,35
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ – 0,165	АА – 1,95; ДФГА – 0,0095	120,4
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ – 0,165	АА – 1,95; ДФГА – 0,0047	19,61
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ – 0,492	АА – 1,95; ДФГА – 0,0047	20,39
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,95; ДП – 0,064	1,583
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,95; ДП – 0,16	7,67
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$	АА – 1,95; ДП – 0,32	50,5
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ – 0,165	АА – 1,95; ДП – 0,064	2,29
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ – 0,492	АА – 1,95; ДП – 0,064	0,626
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ – 0,165	АА – 1,95; ДП – 0,0064	0,266
$Tb^{3+} - 6,29 \cdot 10^{-3}$; ТГМАМ – 0,165	АА – 1,95; ДП – 0,32	5,12

Известно [27, 61] и отмечалось выше при обсуждении экстракции европия в присутствии ТГМАМ, что одноосновные и многоосновные спирты в водной среде крайне слабо взаимодействуют с РЗЭ, однако в неполярных растворителях в результате пересольватации спирты входят в первую координационную сферу ионов лантанидов. Индивидуальные аддукты галогенидов со спиртами состава $LnX_3 \cdot 3RON$ получены из спирто-

вых растворов высаливанием жидкими углеводородами [61]. Таким образом, при экстракции тербия из водных растворов в присутствии ТГМАМ бензольным раствором АА в органическую фазу извлекается комплексное соединение с соотношением компонентов Тб:АА:ТГМАМ= 1:1:1.

В водных растворах хлоридов РЗЭ Cl^- -ионы не входят в первую координационную сферу иона лантаноида, однако при $\text{pH} > 5$ в ближайшем окружении Ln^{3+} в равной мере присутствуют как аква-, так и хлорид-ионы [27]. Известно также [61], что в структуре твердого соединения $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве составляющих единиц выступают изолированные комплексы $[\text{LnCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^+$, а каждый из Cl^- -ионов объединяет водородными связями шесть таких комплексов. С учетом соотношения компонентов Тб: АА: ТГМАМ = 1:1:1 и характерного для лантанидов координационного числа можно предположить, что при экстракции бензольным раствором АА в присутствии в водной фазе ТГМАМ аква-ионы замещаются на молекулы АА и ТГМАМ и в органическую фазу извлекается разнолигандный комплекс состава $\text{TbCl}_2\text{AA}(\text{TГМАМ})$.

Сравнительный анализ ИК-спектров насыщенных экстрактов с АА, полученных при экстракции тербия из хлоридных водных растворов в присутствии и отсутствии ТГМАМ, со спектрами органических фаз, не содержащих тербий, показал наиболее заметные изменения в области частот валентных колебаний OH^- – и NH_2 – групп ТГМАМ в интервале $3700\text{--}3600$ и $3500\text{--}3330 \text{ см}^{-1}$ [68, 76]. Появление широкой интенсивной полосы в ИК-спектрах всех экстрактов тербия с ТГМАМ в области 3400 см^{-1} по сравнению с ИК-спектрами экстрактов, полученными в отсутствии ТГМАМ, и ИК-спектром экстракта, полученного путем контактирования экстрагентов с хлоридным водным раствором в присутствии ТГМАМ, но не содержащим тербий, может свидетельствовать, по-видимому, об образовании комплексных соединений тербия с ТГМАМ посредством карбоксильных групп, хотя нельзя исключать и участия в комплексообразовании аминогруппы.

Поскольку указанные выше экстракционные системы характеризуются низкими коэффициентами распределения тербия, то использование их для получения материалов методом пиролиза экстрактов представляется проблематичным. В то же время [40, 42–45, 56] экстракция РЗЭ β -дикетонами в присутствии некоторых N- и O-содержащих лигандов увеличивается, что обнаружено нами при экстракции европия.

Как видно из табл. 5, добавление в бензольные растворы ацетилацетона как ДФГА, так и ДП приводит при тех же значениях pH к увеличению коэффициентов распределения тербия при экстракции из хлоридных растворов. С ростом концентрации ДП и ДФГА (рис. 1.18) в исходном бензольном растворе коэффициент распределения тербия также возрастает. При увеличении концентрации ДФГА $> 0,0028$ моль/л наблюдается резкий рост коэффициента распределения тербия (табл. 1.5). Тангенс угла

наклона зависимостей $\lg D_{\text{Tb}}$ от $\lg C_{\text{ДП}}$ и $\lg C_{\text{ДФГА}}$ при постоянных концентрациях АА, Tb^{3+} и Cl^- -ионов приближается к двум (рис. 1.18).

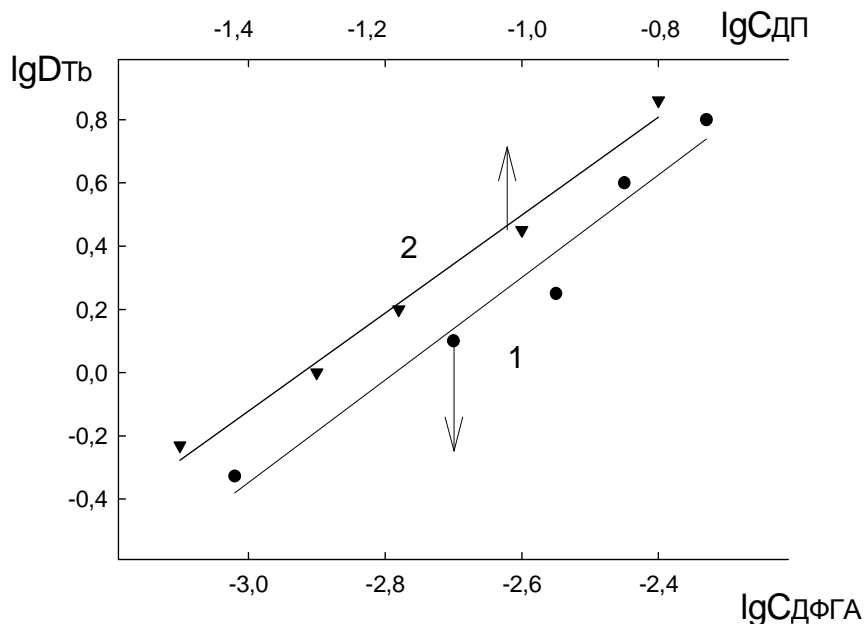


Рис. 1.18. Экстракция тербия из хлоридных растворов растворами смесей АА с ДФГА (1) и АА с ДП (2) в бензоле. Исходные концентрации, моль/л.; $\text{Tb}^{3+} \cdot 6.29 \cdot 10^{-3}$; АА – 1,95

Увеличение концентрации АА при экстракции в присутствии ДП или ДФГА также приводит к росту коэффициентов распределения тербия. Однако при концентрации АА $> 1,5$ моль/л наблюдается подавление экстракции тербия. Такая же закономерность была обнаружена при экстракции европия АА в присутствии другого нейтрального лиганда 1,10-фенантролина. С учетом того, что для РЗЭ в экстракционных системах с β -дикетонами и нейтральными лигандами характерно [61, 62, 82] образование смешанных комплексных соединений состава $\text{Ln}(\beta)_3 \cdot x\text{L}$, где $x = 1$ или 2, и, как уже отмечалось выше для европия, при экстракции АА из водных хлоридных растворов возможно постепенное замещение акваионов, можно предположить, что в органическую фазу извлекаются при экстракции из хлоридных растворов смесью АА+ДП и АА+ДФГА в бензоле смешанные комплексные соединения состава $\text{TbCl}_x(\text{AA})_{3-x} \cdot 2\text{ДП}$ или $\text{TbCl}_x(\text{AA})_{3-x} \cdot 2\text{ДФГА}$, где x принимает значения от 1 до 3 в зависимости от концентрации лигандов. В кристаллических тетракис- β -дикетонатов РЗЭ ДФГА может быть внешнесферным катионом [85–87]. В то же время известна способность ДФГА выступать в роли нейтрального лиганда в комплексных соединениях европия с кислотами, например, в комплексе $[\text{Eu}(\text{Тол})_3]_2 \cdot 2\text{ДФГА}$, где Тол – анион толуиловой кислоты, структура которого рашифрована [86].

Образование в органической фазе смешанных комплексных соединений с АА и ТГМАМ, а также АА и ДП или ДФГА подтверждается данными исследования люминесцентных характеристик иона Tb^{3+} в экстрактах, а также самих экстрагентов. Бензольные растворы АА, ДП и ДФГА и их смесей не люминесцируют ни при комнатной температуре, ни при 77 К. В то же время для бензольных растворов АА после контакта с водными растворами, содержащими тербий, в том числе и в присутствии ТГМАМ, регистрируется при 77 К зеленая люминесценция, характерная для иона Tb^{3+} и свидетельствующая об образовании в органической фазе координационных соединений, в которых осуществляется перенос энергии возбуждения от органической части молекулы иону Tb^{3+} . В спектрах люминесценции указанных экстрактов в области частот $\sim 18350\text{ см}^{-1}$ проявляется самая интенсивная группа линий из трех, характерных для спектра иона Tb^{3+} , относящаяся к переходу $^5D^4-^7F^5$. Причем спектры люминесценции экстрактов, полученных из водных растворов в отсутствие и в присутствии ТГМАМ, отличаются характером расщепления и распределением интенсивностей полос $^5D_4-^7F_5$ перехода, что свидетельствует об изменении ближайшего окружения иона Tb^{3+} в экстрактах.

Для бензольных экстрактов тербия с АА и ДП или ДФГА наблюдается интенсивная зеленая флуоресценция не только при 77 К, но и при комнатной температуре. Спектры люминесценции экстрактов при комнатной температуре отличаются некоторой диффузностью, обусловленной влиянием растворителя, и состоят, как и спектры при 77 К, из трех линий, лежащих в диапазоне частот $21000-15000\text{ см}^{-1}$ и относимых к переходу $^5D_4-^7F_j$ ($j = 6,5,4$) [27, 34–37]. Основная доля энергии излучения в спектрах люминесценции экстрактов приходится на переход $^5D_4-^7F_5$ в области частот $18100-18500\text{ см}^{-1}$. Увеличение квантового выхода люминесценции, а также значительные изменения в распределении интенсивностей и расщеплении полос в спектрах люминесценции экстрактов тербия с АА+ДП и АА+ДФГА по сравнению с экстрактами, полученными на базе АА, свидетельствуют об образовании смешанных координационных соединений, что и приводит к повышению коэффициентов распределения тербия (табл. 1.5).

Известна роль разбавителей МГК и ОС [1, 2, 4, 13, 14] при экстракции металлов, в том числе редкоземельных, различными анионообменными и нейтральными экстрагентами. При введении указанных модификаторов для предотвращения образования третьей фазы при экстракции металлов солями ЧАО коэффициенты распределения могут изменяться по-разному в зависимости от свойств компонентов экстракционной системы [1, 4, 13, 14]. В экстракционных системах РЗЭ с β -дикетонами в присутствии МГК или ОС наблюдается увеличение экстракции комплексных соединений, хотя величина коэффициента распределения возрастает незначительно. Рост коэффициентов распределения в присутствии МГК и ОС в отличие от экстракции индивидуальными β -дикетонами обусловлено образованием

сольватов β -дикетонатов РЗЭ с МГК и ОС в органической фазе [14]. В присутствии ТГМАМ в водной фазе экстракция смешанных комплексов тербия с АА возрастает с ростом концентрации МГК и остается постоянной при увеличении концентрации ОС [88]. Это можно объяснить образованием в органической фазе более устойчивого [61] смешанного комплекса тербия с АА и многоосновным спиртом ТГМАМ, как было показано выше для европия. МГК либо сольватирует образовавшийся смешаннолигандный комплекс, либо образует экстрагирующийся комплекс с АА и тербием другого состава.

При увеличении концентрации ДФГА или ДП при экстракции АА из хлоридных растворов коэффициент распределения тербия достигает больших значений. В этих же условиях при введении ТГМАМ в исходный хлоридный раствор тербия при экстракции смесями АА+ДФГА или АА+ДП коэффициент распределения возрастает незначительно (табл. 1.5). Однако, если при экстракции тербия раствором АА в бензоле с ростом концентрации ТГМАМ в исходной водной фазе коэффициенты распределения тербия возрастают, как было отмечено выше, то экстракция тербия смешанным раствором АА + ДФГА при увеличении концентрации ТГМАМ в водной фазе остается практически неизменной, а в случае с АА + ДП подавляется (табл. 1.5). Тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Тб}}$ от $\lg C_{\text{ДП}}$ при экстракции тербия из хлоридных растворов в присутствии ТГМАМ равен единице, а зависимости $\lg D_{\text{Тб}}$ от $\lg C_{\text{ДФГА}}$ равен двум при постоянной концентрации АА в органической фазе [88]. Учитывая, что в отсутствии в исходной водной фазе ТГМАМ в органическую извлекается бензольным раствором АА + ДП комплекс с соотношением компонентов Тб: ДП = 1:2, а в присутствии ТГМАМ – Тб: ДП = 1:1, и подавление при этом экстракции тербия с ростом концентрации ТГМАМ, можно предположить вероятность взаимодействия между функциональными группами ДП и ТГМАМ в органической фазе, что и приводит к снижению концентрации свободного ДП и, как следствие, к изменению состава экстрагирующихся комплексных соединений тербия с АА и ДП и уменьшению коэффициентов распределения тербия.

В ИК-спектрах этих экстрактов тербия в области частот валентных колебаний ОН- и NH_2 -групп ТГМАМ $3700\text{--}3330\text{ см}^{-1}$ [68, 76] наблюдаются незначительные изменения в положении отдельных полос поглощения по сравнению с ИК-спектром бензольного экстракта, полученного экстракцией смесью АА+ДП в присутствии ТГМАМ из хлоридных растворов, не содержащих тербий. Эти изменения могут указывать на возможные взаимодействия ДП и ТГМАМ. При экстракции бензольным раствором АА+ДФГА из водных хлоридных растворов тербия как в присутствии ТГМАМ, так и без него в органическую фазу извлекается комплексное соединение с соотношением компонентов Тб:ДФГА = 1:2. Характер распределения интенсивностей и расщепления полос в спектрах люминесценции экстрактов с АА+ДП и АА+ДФГА, полученных при экстрак-

ции тербия из хлоридных растворов в присутствии и в отсутствие ТГМАМ, идентичны, что может указывать на сохранение ближайшего окружения иона Tb^{3+} в экстрактах. Таким образом, тербий независимо от присутствия в водной фазе ТГМАМ переходит в органическую фазу при экстракции смесями АА+ДП и АА+ДФГА в виде комплексов одного и того же состава. Роль ТГМАМ в данном случае сводится к поддержанию эффективного для образования экстрагирующихся разнолигандных комплексов тербия с АА и ДП или ДФГА значений рН исходной водной фазы.

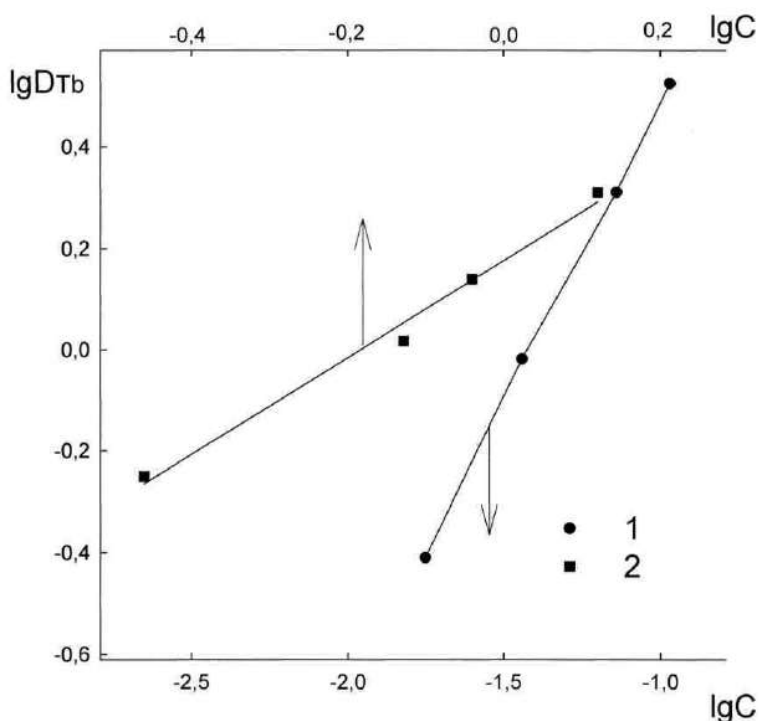


Рис. 1.19. Экстракция тербия бензольным раствором АА в зависимости от концентрации ТФФО (1) и ТБФ (2). Исходные концентрации, моль/л: АА-3,86; ТГМАМ-0,165; Tb^{3+} - $6,29 \cdot 10^{-3}$; NH_4NO_3 – 0,1

Следует отметить, что многообразие взаимодействий в обсуждаемых экстракционных системах Tb^{3+} -ТГМАМ-АА-ДП (ДФГА) обуславливает трудности в однозначном определении состава экстрагирующихся соединений тербия и не исключает возможности образования димерных или полимерных комплексов, как было отмечено при экстракции комплексных соединений европия ТТА в присутствии ДП [33, 41], а также для кристаллических комплексов с ДФГА [85, 86]. При экстракции внутрикомплексных соединений РЗЭ коэффициент распределения РЗЭ не должен зависеть от концентрации РЗЭ в водной фазе, однако в случае полимеризации комплекса в органической фазе будет наблюдаться его изменение.

При экстракции соединений тербия в экстракционных системах с АА + ДП и АА + ДФГА происходит рост коэффициентов распределения тербия от его концентрации в водном растворе, что может указывать на образование димерных или полимерных комплексов в органической фазе [88]. Реализация такого механизма экстракции РЗЭ β -дикетонами и нейтральными N-лигандами показана в [41].

При экстракции европия и тербия β -дикетонами из водных растворов при введении в органическую фазу фосфорорганических соединений: фосфиноксидов и ТБФ наблюдается увеличение коэффициентов распределения [56]. Во всех случаях необходимым требованием протекания процессов и экстракции, и синтеза комплексных соединений являлось поддержание рН водной фазы 7–8.

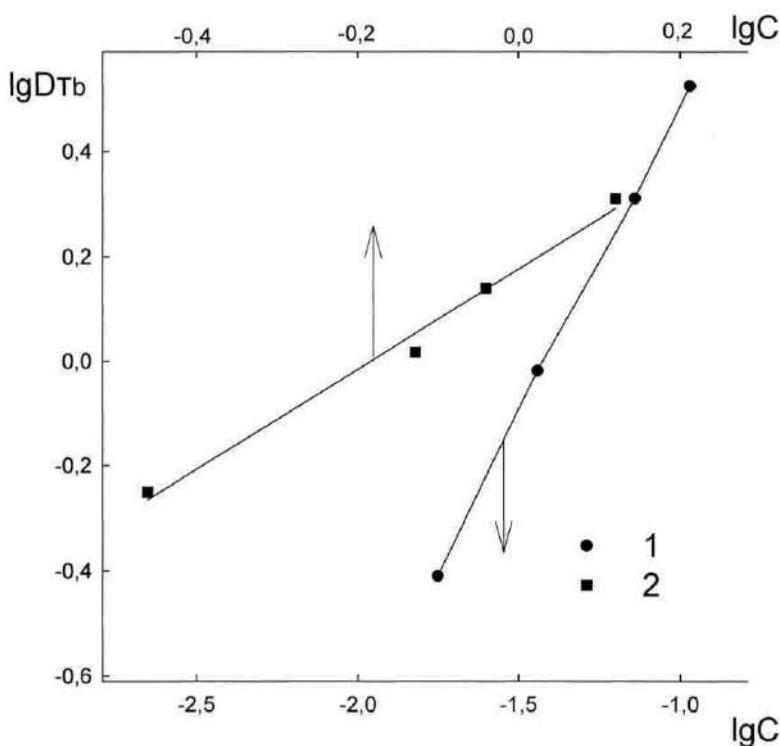


Рис. 1.20. Экстракция тербия бензольным раствором АА в зависимости от концентрации ТФФО (1) и ТБФ (2). Исходные концентрации, моль/л: АА-3,86; ТГМАМ-0,165; Tb^{3+} - $6,29 \cdot 10^{-3}$; NH_4NO_3 -0,1

Как показано выше, при введении ТГМАМ в водную фазу не требуется использования дополнительных реагентов для установления эффективного рН при экстракции разнолигандных комплексов. Экстракция тербия, как и европия, АА из нитратных растворов в присутствии в исходной водной фазе ТГМАМ при увеличении концентрации в органической фазе ТБФ или ТФФО возрастает (рис. 1.20). Соотношение АА: ТФФО в экстрагирующихся смешанных комплексах тербия, как и евро-

пия (рис. 1.17), равно единице. Учитывая что, определенное из билогарифмических зависимостей (рис. 1.19) отношение Tb: ТФФО = 1: 2 и возможность образования лантанидами смешанных соединений с β -дикетонами, нитратогруппой и фосфиноксидами состава $\text{Eu}(\beta)_2\text{NO}_3(\text{PO})_2$ [84], можно предположить, что в органическую фазу извлекается комплекс с соотношением компонентов Tb: АА: ТФФО = 1:2:2. В состав образующегося в органической фазе комплекса, учитывая координационное число тербия, должна входить нитратогруппа. Тангенс угла наклона кривых в билогарифмических координатах $\lg D_{\text{Tb}} - \lg C_{\text{TbF}}$ стремится к 0,5. По-видимому, в данном случае в экстракционной системе с более слабым донором – ТБФ, образующийся в органической фазе комплекс сольватирован молекулами ТГМАМ [61].

1.1.3. Смешаннолигандное комплексообразование РЗЭ с β -дикетонами и полидентатными кислотами

Многообразие физико-химических свойств, состава и строения карбоновых кислот позволяет считать комплексы с карбоновыми кислотами удобными модельными объектами для изучения закономерностей смешаннолигандного комплексообразования РЗЭ с полидентатными лигандами экстракционным методом [1–5, 14, 55, 46] и связи между физико-химическими свойствами и структурой молекул составляющих ее компонентов. Некоторые органические кислоты образуют устойчивые комплексы с ионами РЗЭ в неводных средах и давно и широко используются в качестве эффективных экстрагентов [2, 3, 5, 14]. Экстракция РЗЭ монокарбоновыми кислотами используется также в практических целях для извлечения, разделения и очистки РЗЭ [2–5, 89, 90–92], а в последнее время для получения материалов различного назначения экстракционно-пиролитическим методом [10–12] и непосредственного синтеза смешанных комплексных соединений РЗЭ из экстрактов [8, 9]. Строение полидентатных кислот обуславливает возможность образования различных форм разнолигандных комплексных соединений с РЗЭ, в том числе с β -дикетонами [5, 6, 10, 11, 40, 46, 86, 93–97].

Для экстракции разнолигандных комплексных соединений РЗЭ используются ароматические карбоновые кислоты или кислоты с дополнительными функциональными группами [89–91, 98, 99]. Указанные экстракционные системы характеризуются значительными коэффициентами распределения РЗЭ. При экстракции β -дикетонами в присутствии карбоновых кислот обнаружено значительное увеличение извлечения РЗЭ в органическую фазу [45, 69, 81, 83, 100]. В общем случае состав экстрагирующихся разнолигандных комплексов определяется разницей кислотных свойств β -дикетона и органической кислоты, монодентатностью или полидентатностью кислоты, геометрическими размерами заместителей лигандов, свойствами растворителя. Например, в экстракционных системах с ТТА и БК для

всех РЗЭ [45] в циклогексане, бензоле, четыреххлористом углероде и хлороформе обнаружена координация БК к комплексу $\text{Ln}(\text{TТА})_3$.

Особый интерес представляет исследование комплексообразования РЗЭ с аминокислотами, в том числе и разнолигандного [93]. Исследование свойств разнолигандных комплексов РЗЭ с аминокислотами является одним из актуальных направлений не только в химии комплексных соединений, но и в биологии для моделирования биологических молекулярных систем. Информация о способах координации аминокислот в комплексных соединениях, в том числе с трис- β -дикетонатами РЗЭ, представляет интерес не только в связи с важной биологической ролью аминокислот, но и возможностью использования β -дикетонатов металлов в качестве селективных рецепторов аминокислот [93, 101]. Перспективным является разработка экстракционной технологии с использованием систем с β -дикетонатами для выделения аминокислот при микробиологическом синтезе, а также утилизации сточных вод производства ферментационных растворов и белковых гидролизатов.

Изучение экстракционных систем РЗЭ с β -дикетонами и монокарбоновыми кислотами интересно в связи с возможностью их использования для синтеза композитов на основе оксидов РЗЭ из экстрактов, тем более что для этих целей была применена экстракция металлов карбоновыми кислотами [11, 12]. Методом жидкостной экстракции обнаружено образование аддуктов трис-теноилтрифторацетонатов РЗЭ с бензойной [45], α -фенилмолочной, α -метоксифенилуксусной, салициловой и *o*-метоксибензойной [69] кислотами в хлороформе. Причем, органические кислоты, в составе молекул которых имеется несколько пар донорных групп, при взаимодействии с солью металла могут выполнять роль мостиковых, что приводит к образованию полиядерных соединений. Как установлено [102], при химическом взаимодействии таких соединений в различных состояниях: твердом, парогазовом, в водных или органических средах – происходит самопроизвольное образование нанотубулярных форм композитов.

Для исследования комплексообразования РЗЭ с β -дикетонами и карбоновыми кислотами в экстракционных системах выбрали наиболее доступные и без дополнительных элементов в углеродной цепи лиганды – АА, ДБМ, CH_3COOH , что приведет к получению при термическом разложении экстрагируемых комплексов именно оксидов. Экстракция европия бензольными растворами АА или ДБМ из водных ацетатных растворов при увеличении концентрации CH_3COOH в водной фазе возрастает (рис. 1.20). При этом коэффициенты распределения европия при экстракции раствором ДБМ в бензоле на два порядка больше.

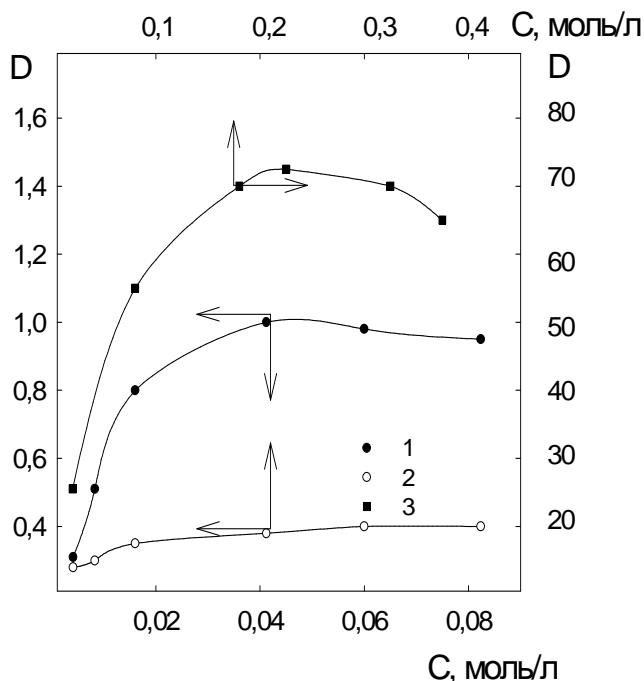


Рис. 1.20. Экстракция европия растворами АА (1,2) и ДБМ (3) в бензоле от концентрации CH_3COOH (1,3) и CF_3COOH (2) в водной фазе.

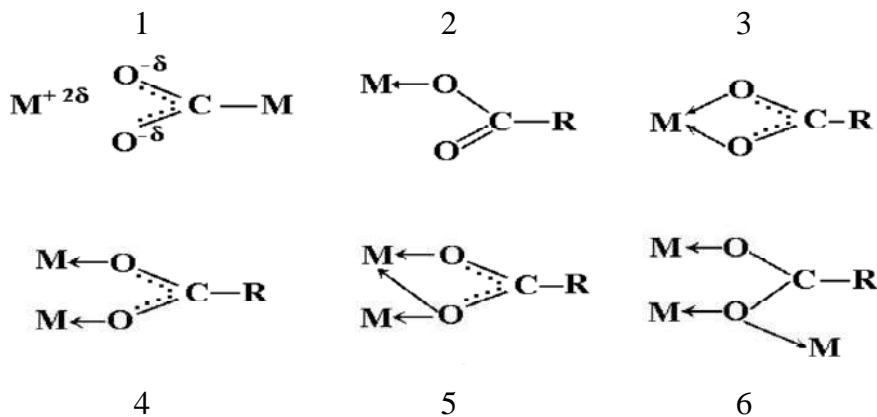
Исходные концентрации, моль/л: $\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$; АА = 1,8; ДБМ = 0,9

Экстракция европия раствором ДБМ в бензоле из водных растворов в присутствии CF_3COOH сопровождается образованием осадков на границе раздела фаз. Коэффициенты распределения европия в экстракционной системе европия с АА при замене ацетатов на трифторацетаты возрастают также примерно на два порядка и увеличиваются с ростом концентрации CF_3COOH в водной фазе. Однако увеличение концентрации органических кислот выше некоторого значения снижает экстракцию, что может быть вызвано действием нескольких причин, одной из которых является необходимость создания оптимального для образования смешаннолигандного экстрагирующегося комплекса с АА и кислотой значения pH водной фазы добавлением основания и, как следствие, образование соли в водном растворе. Кроме того, снижение коэффициентов распределения при увеличении концентрации CH_3COOH или CF_3COOH , по-видимому, приводит к образованию вследствие конкуренции более гидрофильных не экстрагирующихся комплексов с анионами этих кислот [14].

Очень низкие коэффициенты распределения в системе $\text{Eu}^{3+} + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{АА}$ и их незначительный рост с увеличением концентрации CH_3COOH в водной фазе свидетельствует об отсутствии процесса разнолигандного комплексообразования, что непременно сказалось бы на увеличении экстракции европия, как это имело место при экстракции лантанидов растворами ТТА в присутствии карбоновых кислот [69]. Тем более известно [10], что ацетилацетон не вытесняет CH_3COO^- – группу из коор-

динационной сферы иона Eu^{3+} и не образует при этом разнолигандных соединений. Увеличение коэффициентов распределения в экстракционных системах с АА при замене в водной фазе CH_3COOH на CF_3COOH может быть объяснено усилением кислотных свойств CF_3COOH , что приводит к образованию экстрагирующихся разнолигандных комплексов.

Значительный рост коэффициентов распределения европия с увеличением концентрации CH_3COOH в водной фазе при экстракции бензольным раствором ДБМ позволяет сделать вывод об образовании хорошо экстрагирующихся разнолигандных комплексных соединений (рис. 1.20). Этому способствуют также известные гидрофобные свойства бензольных колец ДБМ. Подтверждением образования экстрагирующихся разнолигандных комплексов в экстракционных системах $\text{Eu}^{3+} + \text{CF}_3\text{COO}^- + \text{АА}$ и $\text{Eu}^{3+} + \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{ДБМ}$ является также то, что в отсутствие β -дикетонот экстракции европия бензолом не наблюдается ни при каких концентрациях кислот, так и извлечения европия бензольными растворами β -дикетонот из водных растворов при малых концентрациях соответственно трифторацетата или ацетата практически не происходит. Отношение $\text{Eu}:\text{CH}_3\text{COO}^-$ и $\text{Eu}:\text{ДБМ}$ определено методом сдвига равновесия при постоянных концентрациях европия ДБМ в бензоле. С учетом координационного числа иона Eu^{3+} в органическую фазу, по-видимому, извлекается разнолигандный комплекс с соотношением компонентов $\text{Eu}:\text{CH}_3\text{COO}^-:\text{ДБМ}=1:1:2$. Лиганды, содержащие карбоксильные группы, могут присоединяться к иону металла одним из следующих способов:



Учитывая соотношение компонентов в экстрагирующемся разнолигандном комплексе $\text{Eu}:\text{CH}_3\text{COO}^-:\text{ДБМ}=1:1:2$ и принимая во внимание, что для европия координационное число в комплексных соединениях как правило больше шести [15, 40], можно предположить образование в экстракте димерных или полимерных комплексов, в которых в качестве мостиковых групп выступают карбоксилат-ионы, координируясь к иону Eu^{3+} по типу (5) [82].

Такой тип координации карбоксилат-иона с образованием бидентатных и мостиковых связей в экстрагирующихся комплексах РЗЭ подтверждается литературными данными [69], а также изучением, как показано в главе 2, строения кристаллических карбоксилатодибензоилметанатов РЗЭ различного состава: $[\text{Ln}(\text{ДБМ})_2(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где Ln – ион РЗЭ, кроме La и Ce; $[\text{Ln}(\text{ДБМ})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где Ln – La, Pr, Nd; $[\text{Eu}(\text{ДБМ})_2(\text{RCOO})]$, где R – CH_3 ; C_2H_5 ; $\text{C}_3\text{H}_7(\text{i})$ – группы [103].

Как уже отмечалось выше, европий экстрагируется β -дикетонами из водных растворов преимущественно в форме трис- или тетракис- β -дикетонатов, образуя в присутствии в водной или органической фазах других лигандов смешанные комплексы $\text{Eu}(\beta)_3 \cdot \text{L}$ или $\text{Eu}(\beta)_4 \text{L}$, где L-О- или N-содержащие лиганды. К таким лигандам могут быть отнесены аминокислоты, содержащие в своем составе амино- и карбоксильные группы. В частности, в силу своего химического строения аминокислота выступает в роли моно- или бидентатного, отрицательно заряженного или нейтрального лиганда.

При экстракции европия β -дикетонами определяющим фактором, влияющим как на показатели экстракции, так и на состав экстрагирующихся соединений, является значение pH водной фазы: увеличение pH до 6–8 приводит к значительному росту коэффициентов распределения европия [43,45, 52, 62, 75, 88]. В свою очередь, аминокислота в водном растворе при $\text{pH} < 7$, а точнее близком к pI – изоэлектрической точке, представляет собой цвиттер-ион с координационно-насыщенным атомом азота $\text{H}_3\text{N}^+\text{CHR}\text{COO}^-$ [93].

Если аминокислота содержит в боковой цепи дополнительные функциональные группы, то количество различных форм в растворе увеличивается. Значения pI для различных аминокислот, а значит pH существования той или иной формы, лежат в пределах 2,77 (для аспарагиновой кислоты) – 10,76 (для аргинина), но для большинства аминокислот значение pH существования в растворе бетаиновой формы составляет 6–6,5 [159].

Лантанид не может координировать аминокислоту посредством бетаинового азота и координация осуществляется через атомы кислорода карбоксильной группы. Однако при переходе к pH, равным или больше 7, заряд бетаинового азота понижается и, если раньше не произойдет гидролиз европия, могут возникнуть устойчивые пятичленные металлоциклы. Способы координации аминокислоты будут определять и состав экстрагирующихся комплексов европия, и показатели экстракции.

Экстракцию проводили растворами β -дикетонов: ацетилацетона, дибензоилметана, гексафторацетилацетона и теноилтрифторацетилацетона в бензоле и гексане из нитратных и хлоридных водных растворов европия в присутствии аминокислот (табл. 1.6). В ряду аминокислот четкой закономерности изменения коэффициентов распределения разнолигандных комплексов не прослеживается, что объясняется как сравнительно близкими значениями констант депротонирования карбоксильной группы pK_1 ,

так и наличием в молекулах некоторых аминокислот дополнительных донорных групп, способных образовывать внутри- и межмолекулярные связи.

Таблица 1.6

**Коэффициенты распределения европия при экстракции
β-дикетонами в присутствии аминокислот**

Экстракционная система, моль/л				D _{Eu}
Водная фаза Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³ ; pH = 6–7	Am	pK _{COOH} [198]	Органическая фаза, бензол	
глицин – 3,4·10 ⁻³	Gly	2,35	АА – 1,0	7,1
α-аланин – 3,3·10 ⁻³	α-Ala	2,34	АА – 1,0	6,1
валин – 3,2·10 ⁻³	Val	2,3	АА – 1,0	5,4
аспарагин – 3,5·10 ⁻³	Asp	2,21	АА – 1,0	5,8
аргинин – 3,1·10 ⁻³	Arg	2,17	АА – 1,0	3,9
цистеин – 3,6·10 ⁻³	Cys	1,96	АА – 1,0	2,4
гистидин – 3,4·10 ⁻³	His	1,82	АА – 1,0	8,3
глутамин – 3,4·10 ⁻³	Glu-N	2,31	АА – 1,0	5,2
глутаминовая к-та – 3,4·10 ⁻³	Glu	2,3	АА – 1,0	3,2
метионин – 3,3 ·10 ⁻³	Met	2,2	АА – 1,0	2,8
орнитин – 3,0·10 ⁻³	Orn	2,31	АА – 1,0	3,1
пролин – 3,3 ·10 ⁻³	Pro	1,93	АА – 1,0	9,4
серин – 3,7·10 ⁻³	Ser	2,2	АА – 1,0	7,9
глицин – 3,4·10 ⁻³ ·10 ⁻³	Gly	2,35	ГФАА – 1,0	17,8
глицин – 3,4·10 ⁻³ ·10 ⁻³	Gly	2,35	ГФАА – 1,75	21,3
глицин – 3,4·10 ⁻³ ·10 ⁻³	Gly	2,35	ГФАА – 3,1	35,4
глицин – 3,4·10 ⁻³ ·10 ⁻³	Gly	2,35	ТТА – 0,95	16,4
глицин – 3,4·10 ⁻³ ·10 ⁻³	Gly	2,35	ТТА – 1,9	19,7
глицин – 3,4·10 ⁻³ ·10 ⁻³	Gly	2,35	ТТА – 2,8	26,3
глицин – 3,4·10 ⁻³ ·10 ⁻³	Gly	2,35	ДБМ – 0,5	15,5
α-аланин – 3,3·10 ⁻³	α-Ala	2,34	ГФАА – 1,0	17,9
пролин – 3,3 ·10 ⁻³	Pro	1,93	ГФАА – 1,0	20,1
серин – 3,7·10 ⁻³	Ser	2,2	ГФАА – 1,0	18,5
гистидин – 3,4·10 ⁻³	His	1,82	ГФАА – 1,0	23,4
глутамин – 3,4·10 ⁻³	Glu-N	2,31	ГФАА – 1,0	10,6
α-аланин – 3,3·10 ⁻³	α-Ala	2,34	ТТА – 0,95	16,8
пролин – 3,3 ·10 ⁻³	Pro	1,93	ТТА – 0,95	19,5
серин – 3,7·10 ⁻³	Ser	2,2	ТТА – 0,95	14,1

Окончание табл. 1.6

Экстракционная система, моль/л				D_{Eu}
Водная фаза $Eu^{3+} - 6,6 \cdot 10^{-3}$; pH = 6–7	Am	pK _{COOH} [198]	Органическая фаза, бензол	
гистидин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	His	1,82	ТТА – 0,95	17,5
глутамин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	Glu-N	2,31	ТТА – 0,95	9,5
α -аланин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	α -Ala	2,34	ДБМ – 0,5	15,4
пролин – $3,3 \cdot 10^{-3}$	Pro	1,93	ДБМ – 0,5	11,2
серин – $3,7 \cdot 10^{-3}$	Ser	2,2	ДБМ – 0,5	14,6
гистидин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	His	1,82	ДБМ – 0,5	12,3
глутамин – $3,4 \cdot 10^{-3}$	Glu-N	2,31	ДБМ – 0,5	11,2

Более подробно рассмотрим экстракцию разнолигандных соединений РЗЭ с β -дикетонами и аминокислотами на примере экстракционных систем с глицином. Коэффициенты распределения европия с ростом концентрации каждого из β -дикетонов возрастают от АА к ДБМ, ТТА и ГФАА. Однако при увеличении концентрации, например, АА в органической фазе $> 2,0$ моль/л происходит подавление экстракции европия, что имело место ранее, как показано выше, при экстракции европия ацетилацетоном в бензоле в присутствии в водной фазе нейтрального лиганда, в частности 1,10-фенантролина.

Достичь таких же концентраций ДБМ, как и АА в органической фазе не удастся, ввиду ограниченной растворимости ДБМ в бензоле и гексане. Тем не менее, коэффициенты распределения европия в экстракционных системах с ДБМ выше, чем с АА (рис. 1.21).

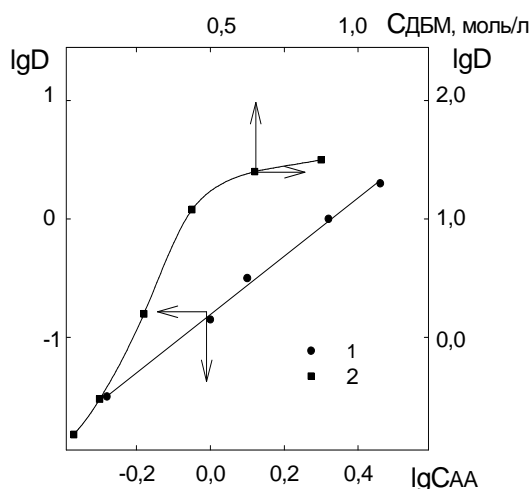


Рис. 1.21. Экстракция европия из водных растворов в присутствии глицина в зависимости от концентрации АА (1) и ДБМ (2) в бензоле.

Исходные концентрации, моль/л: $Eu^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$; Gly = 0,8; pH = 6–7

Более подробно рассмотрим экстракцию разнолигандных соединений РЗЭ с β -дикетонами и аминокислотами на примере экстракционных систем с глицином. Коэффициенты распределения европия с ростом концентрации каждого из β -дикетонов возрастают от АА к ДБМ, ТТА и ГФАА. Однако при увеличении концентрации, например, АА в органической фазе $> 2,0$ моль/л происходит подавление экстракции европия, что имело место ранее, как показано выше, при экстракции европия ацетилацетоном в бензоле в присутствии в водной фазе нейтрального лиганда, в частности 1,10-фенантролина. Достичь таких же концентраций ДБМ, как и АА, в органической фазе не удастся, ввиду ограниченной растворимости ДБМ в бензоле и гексане. Тем не менее, коэффициенты распределения европия в экстракционных системах с ДБМ выше, чем с АА (рис. 1.21).

Более высокие коэффициенты распределения европия наблюдаются в экстракционных системах с ГФАА и ТТА (табл. 1.10), но в некоторых случаях они сравнимы со значениями коэффициентов распределения европия с ДБМ, что можно объяснить гидрофобными свойствами бензольных колец ДБМ [45].

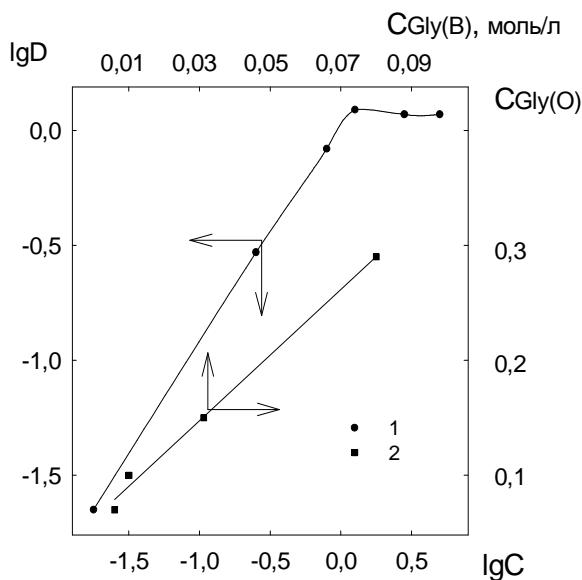


Рис. 1.22. Экстракция европия (1) и глицина (2) растворами АА (1) и $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) в бензоле в зависимости от концентрации глицина в водной фазе. Исходные концентрации, моль/л: $\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$; АА = 0,2; $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,2$; pH = 6-7

Тангенс угла наклона зависимостей $\lg D_{\text{Eu}}$ от $\lg C_{\text{AA}}$ и $\lg C_{(\text{ДБМ}, \text{ГФАА}, \text{ТТА})}$ при экстракции из водных хлоридных и нитратных растворов, содержащих глицин, приближается к трем, что свидетельствует о переходе в органическую фазу трис- β -дикетонатов европия. В пользу образования в органической фазе смешанных комплексов европия с β -дикетонами и глицином свидетельствует такой факт, что в отсутствии глицина экстракция европия из

хлоридных и нитратных сред растворами АА, ДБМ, ТТА и ГФАА в бензоле характеризуется [52, 75] более низкими коэффициентами распределения. Кроме того, при увеличении концентрации глицина в водной фазе наблюдается рост коэффициентов распределения европия (рис. 1.22).

Глицин не экстрагируется бензольными растворами ни АА, ни другими β -дикетонами в отсутствие европия в водной фазе. Тангенс угла наклона билогарифмической зависимости коэффициента распределения европия от концентрации глицина в водной фазе приближается к двум (рис. 1.22). Таким образом, в органическую фазу извлекается смешанный комплекс с соотношением компонентов $\text{Eu} : \beta : \text{Gly} = 1 : 3 : 2$. Об образовании разнолигандных комплексов европия с ацетилацетоном и аминокислотами свидетельствуют усиление интенсивности поглощения и изменения в спектрах поглощения растворов комплексов по сравнению со спектрами исходных трис-ацетилацетоната европия и аминокислоты (рис. 1.23).

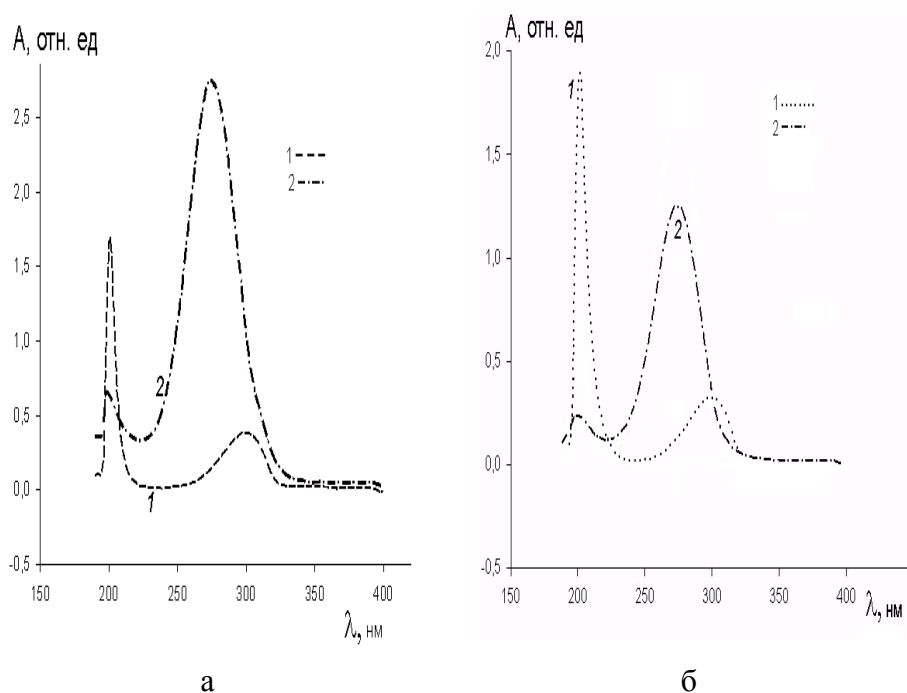
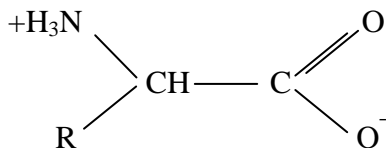


Рис. 1.23. Спектры поглощения: а – Ser (pH-7) (1) и комплекса $\text{Eu}(\text{AA})_3(\text{Ser})_2$ (2); б – Pro (pH-7) (1) и комплекса $\text{Eu}(\text{AA})_3(\text{Pro})_2$ (2)

Поскольку β -дикетоны являются бидентатными лигандами, а в органической фазе в данных экстракционных системах доказано образование трис- β -дикетонатов европия, то для достижения наиболее характерного координационного числа европия, равного восьми, две молекулы глицина могут координироваться к центральному иону европия. При этом с учетом данных исследования аналогичных экстракционных систем [104] и того факта, что при нейтральном pH водной фазы аминокислоты нахо-



дится преимущественно в бетаиновой форме [27, 93]: можно утверждать, что глицин при образовании смешанных комплексных соединений с β -дикетонатами европия в органической фазе будет сохранять бетаиновую структуру.

Факт образования в органической фазе смешанных комплексных трис- β -дикетонатов европия с глицином подтверждается, как показано ниже, данными исследования экстракционных систем методами ИК и люминесцентной спектроскопии. Следует отметить, что штарковские компоненты в спектрах люминесценции экстрактов европия при температуре 77 К отличаются незначительной диффузностью, что позволяет корректно интерпретировать их для установления состава.

Для насыщенных экстрактов β -дикетонатов в присутствии глицина регистрируется характерная для иона Eu^{3+} люминесценция в области ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2$) переходов, максимум которой приходится на полосу $\sim 16350 \text{ см}^{-1}$. Причем, характер расщепления штарковских компонент – единичная линия, соответствующая переходу ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ уровня, и три компоненты ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ уровня указывает на однородность центра люминесценции, что свидетельствует о переходе в органическую фазу индивидуальных комплексных соединений европия [105]. Единичная линия, соответствующая переходу ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ уровня, и три компоненты ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ уровня указывает на однородность центра люминесценции, что свидетельствует о переходе в органическую фазу индивидуальных комплексных соединений европия. Причем распределение энергии излучения по переходам ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_{0,1,2}$ и отдельным линиям внутри перехода в спектрах люминесценции исследуемых экстрактов характерно для растворов трис-комплексов β -дикетонатов европия [27]. Для экстрактов, полученных при экстракции европия бензольными растворами АА, ДБМ, ТТА и ГФАА в присутствии в водной фазе аминокислот, в спектрах люминесценции отмечается перераспределение интенсивностей и изменение характера расщепления полос переходов по сравнению со спектрами экстрактов европия из водной фазы, не содержащей аминокислоту. Такой характер спектров люминесценции исследуемых экстрактов указывает на изменение ближнего окружения иона Eu^{3+} в результате взаимодействия с молекулами аминокислоты. Менее значительные изменения в сравниваемых спектрах люминесценции экстрактов наблюдаются при замене аминокислоты. Все это свидетельствует об образовании в органической фазе смешанных соединений аминокислот с β -дикетонатами европия.

Подтверждением образования в экстрактах разнолигандных комплексов служит также сравнительное изучение ИК-спектров насыщенных экстрактов, полученных при экстракции европия растворами АА и ГФАА в бензоле из водных фаз как содержащих, так и не содержащих глицин. Очевидно, что представляется целесообразным более подробное рассмот-

рение тех областей ИК-спектров, где проявляются колебания amino- и карбоксильных групп [68, 76]. В ИК-спектрах экстрактов с глицином появляются дополнительные полосы в области 3100 см^{-1} , характерные для поглощения валентных колебаний ионизированных аминогрупп NH_3^+ . В отличие от ИК-спектра экстрактов трис-ацетилацетоната европия, в ИК-спектрах экстракта этих β -дикетонатов с глицином присутствует также характерная для аминокислот интенсивная полоса поглощения вблизи 1300 см^{-1} . В области $1560\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ наблюдаются наряду с полосами поглощения, обусловленными валентными колебаниями групп (C=O) AA или ГФАО, дополнительные полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями ионизированных карбоксильных групп (COO^-) и деформационных колебаний NH_3^+ -групп глицина.

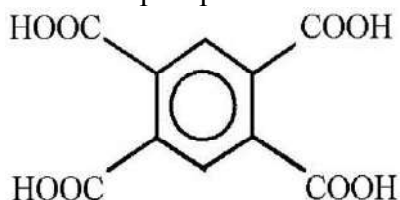
Следовательно, в исследуемых экстрактах молекулы аминокислоты при образовании смешанных соединений с β -дикетонатами европия сохраняют бетаиновую структуру, координируясь к иону европия, по-видимому, кислородом депротонированной карбоксильной группы. О такой координации аминокислоты через карбоксилатный монодентатный анион к иону Ln^{3+} в смешанных трис-комплексах с β -дикетонатами, содержащими фторированные заместители в боковых углеродных цепях, образующимися при экстракции в системе вода/ CH_2Cl_2 , сообщается в [104]. При этом группа NH_3^+ аминокислоты взаимодействует с образующимся анионным комплексом посредством электростатических сил или же внутримолекулярных водородных связей.

Для подтверждения состава и строения разнолигандных комплексных β -дикетонатов европия с аминокислотами, образующихся в органической фазе, выполнено квантовохимическое моделирование геометрической структуры комплекса без учета влияния среды. Для упрощения расчетов системы в качестве модельных были выбраны структуры трис-ацетилацетоната иттрия с глицином. Экстракционные зависимости в системах иттрия и европия с ацетилацетоном, гексафторацетилацетоном и глицином, полученные в одинаковых условиях, идентичны (рис. 1.22). Оптимизация модельных структур показала, что при этом в трис-ацетилацетонатном и трис-гексафторацетилацетонатном смешаннолигандных комплексах молекулы глицина координируют ион Y^{3+} кислородом депротонированной карбоксильной группы, а между водородом NH_3^+ -группы глицина и кислородом ацетилацетона или гексафторацетилацетона образуется водородная связь [106].

Для выяснения возможности использования β -дикетонатов европия в качестве рецепторов аминокислот изучали экстракцию глицина из водной фазы раствором комплексного соединений европия с одним из самых доступных и одновременно образующим устойчивые комплексы с РЗЭ β -дикетоном, а именно трис-дибензоилметанатом европия в бензоле. Комплекс $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ был синтезирован по методике [103]. Индивидуальность и состав кристаллического моногидрата трис-дibenзо-

илметаната европия подтверждали методами химического элементного, рентгенофазового и люминесцентного анализов. Изотерма экстракции глицина представлена выше на рис. 1.22. В диапазоне исследуемых концентраций глицина в водной фазе (0,01 – 0,5 моль/л) при pH = 6–7 извлечение глицина указанным выше трис-дибензоилметанатом европия составляет 80–85% за одну стадию экстракции. Следует отметить возможность достижения значительных концентраций глицина в органической фазе, что открывает перспективы использования трис-дибензоилметаната европия в качестве рецептора глицина.

Лиганды, в составе молекул которых имеется несколько пар донорных групп, при взаимодействии с солью металла могут выполнять роль мостиковых, что приводит к образованию полиядерных соединений [107–109]. Такие системы, как известно, являются эффективными предшественниками наноструктурированных соединений [11, 12, 102]. Полиденатным лигандом являются поликарбоновые кислоты, например, 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота или пиромеллитовая кислота:



Коэффициенты распределения европия при экстракции из хлоридных растворов в присутствии пиромеллитовой кислоты в водной фазе представлены в табл. 1.7. Во всех экстракционных системах экстракция европия при повыше-

нии pH с 5 до pH, равной 6,5, возрастает, как и при замене гексана на бензол.

Таблица 1.7

Коэффициенты распределения европия при экстракции из хлоридных растворов в присутствии пиромеллитовой кислоты

Экстракционная система, моль/л		D _{Eu}
Водная фаза Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³	Органическая фаза	
ПМ – 1·10 ⁻³	бензол	2,45
ПМ – 3,2·10 ⁻³	бензол	5,23
ПМ – 1·10 ⁻³	ОС – 0,08; бензол	3,52
ПМ – 1·10 ⁻³	ОС – 0,08; АА – 0,1; бензол	7,45
ПМ – 1·10 ⁻³	МГК – 0,12; бензол	205
ПМ – 1·10 ⁻³	МГК – 0,12; АА – 0,1; бензол	56,32
ПМ – 1·10 ⁻³	ДФГА – 1,5·10 ⁻² ; бензол	92,54
ПМ – 1·10 ⁻³	ТБФ – 0,15; бензол	2,52
ПМ – 1·10 ⁻³	ТФФО – 0,06; бензол	20,01

Окончание табл. 1.7

Экстракционная система, моль/л		D _{Eu}
Водная фаза Eu ³⁺ – 6,6·10 ⁻³	Органическая фаза	
ПМ – 1·10 ⁻³	ДП – 1,5·10 ⁻² ; бензол	45,5
ПМ – 1·10 ⁻³ ; ФЕН – 0,15	бензол	19,02
ПМ – 1·10 ⁻³ ; ФЕН – 0,51	бензол	51,4
ПМ – 1·10 ⁻³	ДБМ – 0,9; бензол	3,2
ПМ – 1·10 ⁻³	АА – 1,85; бензол	3,5
КК – 0,05	АА – 1,85; бензол	100
КК – 0,04; ААм – 0,63	АА – 1,85; бензол	2,6
ПМ – 0,3; ААм – 0,63	бензол	5,6
ПМ – 1·10 ⁻³ ; ТГМАМ – 0,09	бензол	7,45
ПМ – 1·10 ⁻³ ; ТГМАМ – 0,53	бензол	29,1
ПМ – 1·10 ⁻³	гексан	0,9
ПМ – 3,2·10 ⁻³	гексан	1,1
ПМ – 1·10 ⁻³ ;	МГК – 0,12; гексан	65,66
ПМ – 3,2·10 ⁻³ ;	МГК – 0,12; АА – 0,1; гексан	7,52
ПМ – 1·10 ⁻³ ; ФЕН – 0,15	гексан	2,73
ПМ – 0,1; ААм – 0,63	гексан	0,1
ПМ – 1·10 ⁻³ ; ТГМАМ – 0,53	гексан	14,53

Такое значение рН значительно ниже гидролиза солей европия и является оптимальным при синтезе разнолигандных кристаллических комплексов с пиромеллитовой кислотой [110]. Влияние растворителя на коэффициенты распределения обусловлено, по-видимому, лучшей растворимостью образующихся комплексов в бензоле вследствие сходства строения комплексообразующего лиганда – пиромеллитовой кислоты – и растворителя. Увеличение концентрации ПМ в водной фазе приводит к росту коэффициентов распределения (табл. 1.7), что свидетельствует об образовании экстрагирующихся комплексов европия.

Экстракция европия β-дикетонами из водных хлоридных растворов в присутствии ПМ не приводит к увеличению извлечения, а в подобных по составу экстракционных системах с капроновой кислотой (рис. 1.24) наблюдается рост коэффициентов распределения. Такой же эффект, как правило, проявляется при экстракции РЗЭ β-дикетонами из водных растворов в присутствии некоторых органических кислот [86, 95].

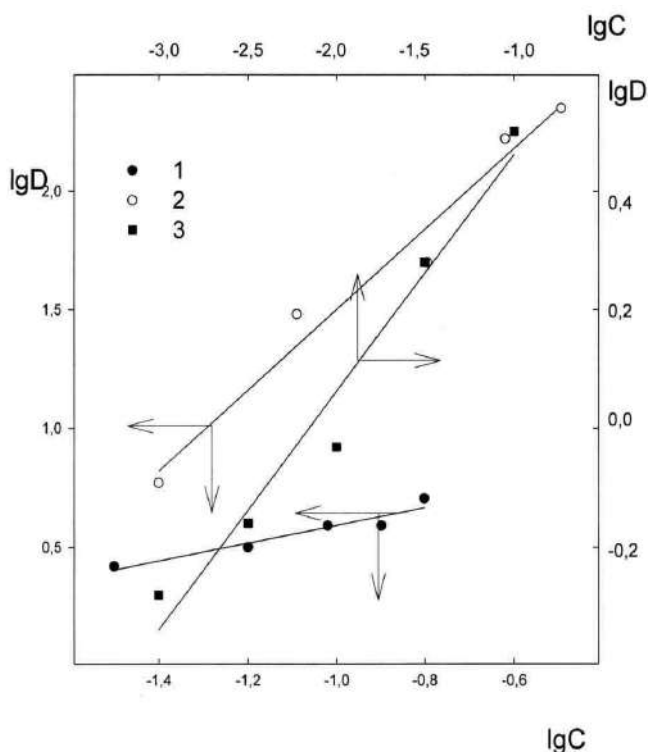


Рис. 1.24. Экстракция европия бензольными растворами ПМ в зависимости от концентрации ОС (1); АА от концентрации КК (2) и ПМ (3).

Исходные концентрации, моль/л:

ПМ= $1,0 \cdot 10^{-3}$ (1); АА= $1,85$ (2,3); $\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$; pH – 6,5

Введение наряду с ПМ в водные растворы других полидентатных лигандов – ФЕН и ТГМАМ – приводит к значительному росту коэффициентов распределения, причем с увеличением концентрации указанных лигандов в водной фазе коэффициенты распределения европия возрастают (табл. 1.7).

В то же время введение акриламида не приводит к усилению экстракции европия. Причем с ростом концентрации ААм в водной фазе экстракция подавляется, что можно объяснить взаимодействием между собой в водной фазе ПМ и ААм, что препятствует экстракции европия (рис. 1.25). Как показано выше, такое же влияние лиганды ТГМАМ и ААм оказывают на экстракцию европия и тербия бензольными растворами бензойной кислоты из таких же по составу исходных водных фаз. С учетом того, что коэффициенты распределения европия в экстракционных системах с ФЕН и ПМ возрастают с увеличением концентрации ФЕН, можно предположить образование разнолигандных комплексов, хорошо экстрагирующихся бензолом. Известно так же, что 1, 10-фенантролин образует устойчивые комплексные соединения с карбоксилатами РЗЭ, в том числе и в неводных средах [79, 86].

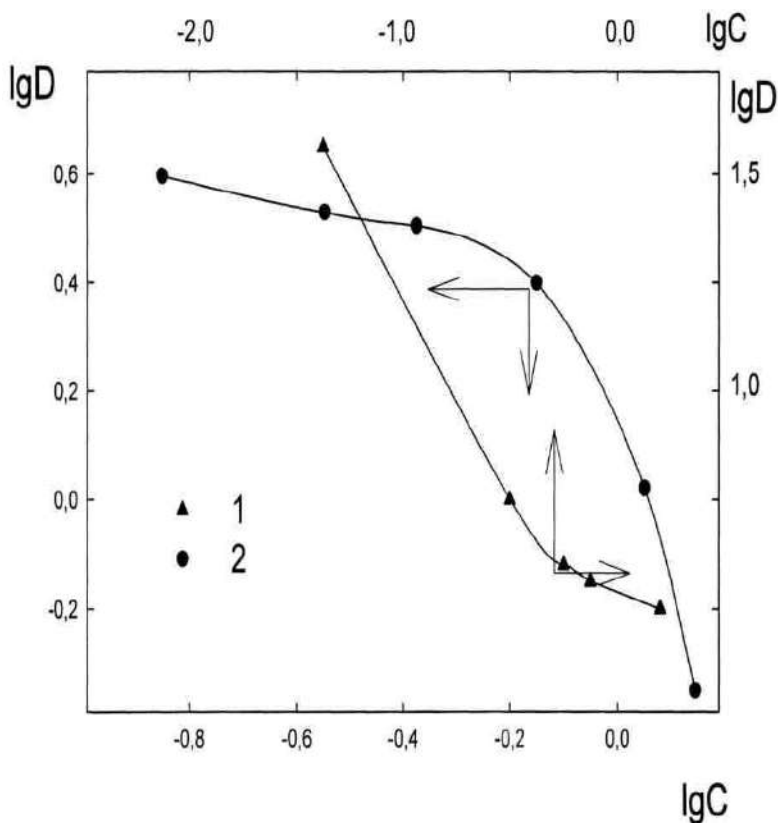


Рис. 1.25. Экстракция европия бензольными растворами ПМ (1) и АА+КК (2) в зависимости от концентрации ААм. Исходные концентрации, моль/л: ПМ = $1,0 \cdot 10^{-3}$ (1); АА = 1,95(2); КК = 0,04(2); $\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$; рН – 6,5

Наибольшие коэффициенты распределения европия в присутствии ПМ наблюдаются при экстракции из водной фазы МГК в бензоле (табл. 1.7, рис. 1.26). Экстракция европия из растворов с ПМ раствором октилового спирта в бензоле происходит с той же эффективностью, что и бензолом: коэффициенты распределения в этих системах имеют примерно равные значения (табл. 1.7). Такое влияние МГК и ОС на коэффициенты распределения европия может быть обусловлено целым рядом причин, например, влиянием на диэлектрические свойства органической фазы, возможностью взаимодействия ОС с ПМ, взаимодействием в экстракте с экстрагируемым комплексом, который, если принять во внимание состав кристаллических пиромеллитатов европия [110], гидратирован. В присутствии МГК за счет сольватации будет наблюдаться уменьшение гидратации экстрагирующегося комплекса, что, как известно, увеличивает коэффициенты распределения металлов и европия в частности [39, 42, 43, 67, 69, 75].

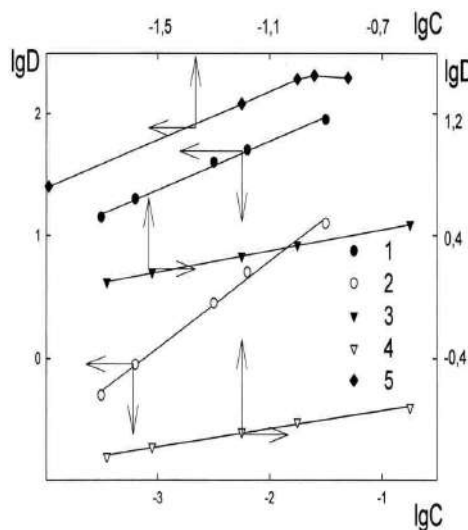


Рис. 1.26. Экстракция европия бензольными растворами ПМ в зависимости от концентрации ТФФО (1,2); ТБФ (3,4) и МГК (5).

Исходные концентрации, моль/л:

ПМ = $1,0 \cdot 10^{-3}$; $\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$; pH – 5 (2,4); pH – 6,5 (1,3,5)

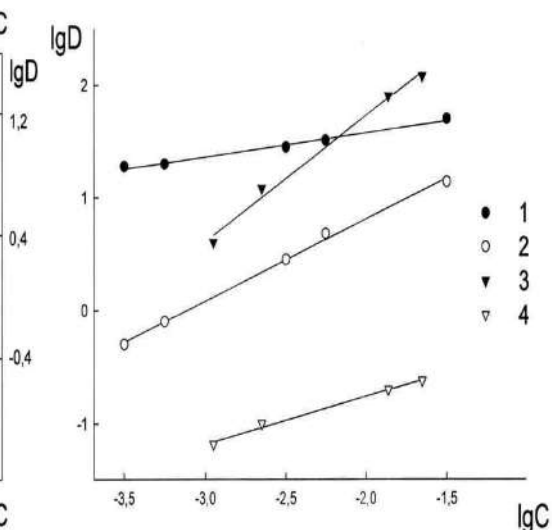


Рис. 1.27. Экстракция европия бензольными растворами ПМ в зависимости от концентрации ДП (1,2) и ДФГА (3,4).

Исходные концентрации, моль/л:

ПМ = $1,0 \cdot 10^{-3}$; $\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$; pH – 5 (2,4); pH – 6,5 (1,3)

Коэффициенты распределения европия увеличиваются также при экстракции из хлоридных растворов в присутствии ПМ бензольными растворами ДФГА, ТФФО и ДП (табл. 1.7, рис. 1.26; 1.27) по сравнению с экстракцией бензолом (табл. 1.7). Тангенс угла наклона зависимости $\lg D$ от $\lg C$ для ТФФО, ДП и ДФГА приближается к 0,5; 0,5 и 1,0 соответственно.

Дополнительные данные о комплексообразовании европия с вышеперечисленными лигандами и о переходе комплексных соединений в органическую фазу были получены при изучении спектрально-люминесцентных свойств иона Eu^{3+} в экстрактах. Спектры люминесценции экстрактов при 77 К отличаются небольшой диффузностью, обусловленной влиянием растворителя – бензола-, что позволяет корректно использовать их для интерпретации состава экстрактов (рис. 1.28).

Для всех экстрактов с ПМ регистрируется характерная для иона Eu^{3+} люминесценция в области ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2$) переходов, максимум которой приходится на ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ переход. Причем характер расщепления штарковских компонент – единичная линия, соответствующая переходу ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_0$ и три компоненты перехода ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_1$ – во всех экстрактах европия, свидетельствует об извлечении в органическую фазу индивидуальных комплексных соединений [27, 33–37].

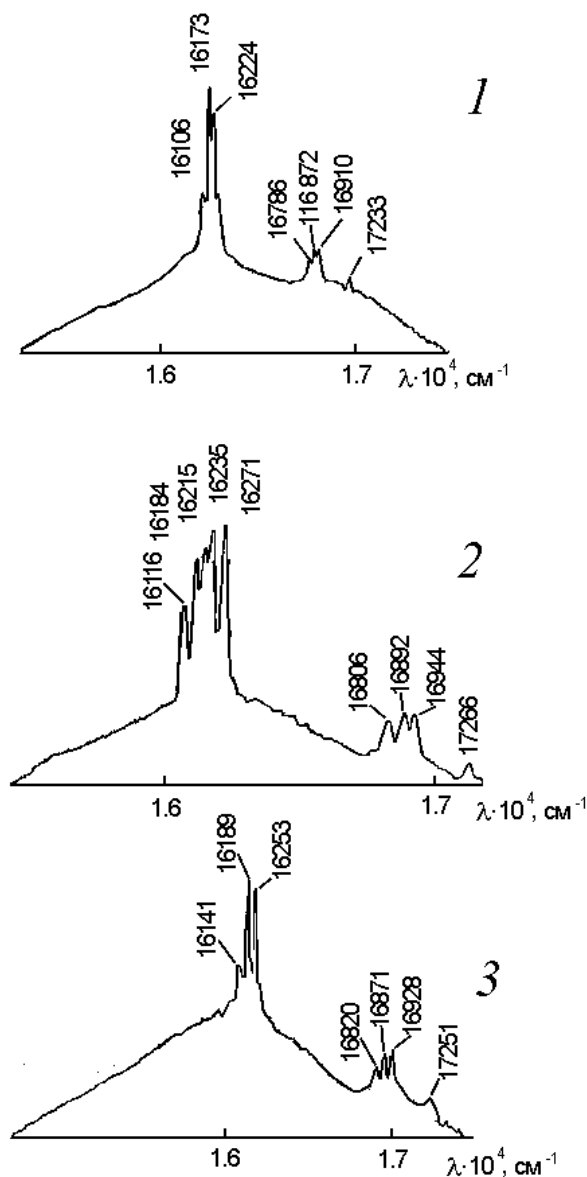


Рис. 1.28. Спектры люминесценции бензольных экстрактов европия при экстракции: 1 – ПМ + ФЕН; 2 – ПМ + ТФФО; 3 – ПМ.

Исходные концентрации, моль/л:

$\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$; ПМ = $1,0 \cdot 10^{-3}$; ФЕН = 0,15; ТФФО = 0,06; pH = 6,5; 77 К

Для бензольных экстрактов с нейтральными лигандами – ФЕН,ДФГА, ДП ТФФО, ТГМАМ – наблюдается увеличение квантового выхода люминесценции по сравнению с экстрактом, полученным при экстракции европия в присутствии ПМ бензолом или МГК и ОС в бензоле. Спектры люминесценции последних экстрактов по характеру расщепления линий $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ переходов аналогичны. Наблюдаются незначительные изменения ширины полос переходов, связанные с влиянием МГК и ОС, соль-

ватирующими экстрагирующиеся комплексы без изменения ближайшего окружения иона Eu^{3+} . Сравнение спектрально-люминесцентных характеристик экстрактов и таких же кристаллических комплексов [110] свидетельствует об образовании в органической фазе разнолигандных комплексов европия с ПМ и ФЕН, ТФФО, ДП,ДФГА. При добавлении в водную фазу с ААМ или ТГМАМ, а также в органическую фазу ТБФ, МГК, ОС, β -дикетонев характер спектров люминесценции экстрактов европия усложняется, что свидетельствует о переходе в органическую фазу комплексов различного состава. Спектрально-люминесцентные характеристики экстрактов при 77 К, полученные при экстракции европия бензолом и бензольными растворами нейтральных лигандов из водных растворов в присутствии ПМ, и кристаллических образцов соответствующих комплексов идентичны по характеру расщепления полос переходов $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ и распределению интенсивностей линий по переходам и внутри переходов $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ (рис. 1.28).

Многообразие взаимодействий в обсуждаемых экстракционных системах, а также возможность образования в органической фазе в присутствии пиромеллитовой кислоты полиядерных соединений обуславливает трудности в определении состава экстрагирующихся комплексов, но, учитывая возможность получения в органических фазах этих экстракционных систем координационных соединений европия, они с успехом могут быть использованы как в экстракционно-пиролитическом методе синтеза нанокompозитов, так и получении разнолигандных соединений европия в кристаллическом виде.

Исследование экстракции смешаннолигандных координационных соединений РЗЭ с полидентатными лигандами позволило выявить неизвестные ранее экстракционные системы, отличающиеся значительными коэффициентами распределения РЗЭ. Для получения насыщенных экстрактов может успешно использоваться экстракция анионообменными (соли триалкилбензиламмония) и хелатообразующими (β -дикетоны и органические кислоты) экстрагентами в том числе в присутствии целого ряда нейтральных лигандов, в том числе в присутствии в водной фазе трис-(гидроксиметил)-аминометана. При этом с учетом многокомпонентности экстрактов появляется возможность варьирования условиями получения насыщенных по РЗЭ экстрактов определенного состава и, значит, варьирования условий синтеза композитов на основе оксидов, фосфатов, сульфидов и других.

1.2. Экстракционные системы некоторых металлов для синтеза композитов

При получении функциональных материалов и композитов различного назначения пиролизом экстрактов одним из основных вопросов, как отмечалось во введении, являются выбор эффективных экстрагентов,

обеспечивающих насыщение органических фаз металлом, устойчивость систем к образованию осадков при смешении экстрактов и их совместимость. Сравнение закономерностей распределения металлов между водной и органической фазами для экстрагентов различной природы позволяет выбрать наиболее оптимальные экстракционные системы для синтеза композитов того или иного состава экстракционно-пиролитическим методом. Важное значение имеет состав экстрактов и экстрагирующихся комплексных соединений металлов, так как от этого, как будет показано далее в главе 3, напрямую зависят и состав и морфология продуктов пиролиза, а также и условия его проведения. В данной монографии не рассматривается экстракция металлов карбоновыми кислотами, так как такие экстракционные системы и их использование в экстракционно-пиролитическом методе синтеза функциональных материалов рассмотрены в обзорах [11, 12]. В настоящей главе представлены результаты систематизации собственных экспериментальных и известных литературных данных по изучению экстракционных систем таких металлов, как висмута, железа, марганца, индия, циркония, серебра, золота, платины, используемых в дальнейшем для получения сложнооксидных композитов с РЗЭ, в том числе наноразмерных, пиролизом экстрактов.

Для экстракционного извлечения висмута из растворов в зависимости от его ионного состояния используют экстрагенты трех известных классов: катионообменные, анионообменные и нейтральные, а из хлоридных растворов преимущественно анионообменные и нейтральные [1, 5, 111, 112]. Коэффициенты распределения висмута определяются константой устойчивости экстрагирующейся комплексной формы, концентрацией лиганда и иона водорода, наличием или отсутствием гидролиза или полимеризации, то есть процессами комплексообразования в водной и органической фазах. Гидролиз ионов висмута в водных растворах протекает ступенчато с последовательным образованием гидроксокомплексов и их полимеризацией. Степень гидролиза Bi (III) и распределение его по гидроксоформам зависят от концентрации висмута, pH, ионной силы и температуры раствора. В разбавленных растворах при концентрациях $\leq 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л висмут существует в виде мооядерных форм Bi(OH)_n^{3-n} [113–115].

Данные [113] о зависимости распределения мооядерных гидроксокомплексов Bi (III) от pH показывают, что в хлорнокислых растворах при pH = 0 около 4% Bi (III) находится в виде гидроксокомплекса Bi(OH)^{2+} . В растворах с pH = 4–12 практически весь висмут существует в виде гидроксокомплекса Bi(OH)_3^0 . Анионный гидроксокомплекс Bi(OH)_4^- образуется при pH=14 [114]. Координированный гидроксильный лиганд, имеющий две свободные электронные пары, обладает большой склонностью к образованию мостика между двумя ионами металла, следовательно, гидроксокомплексы проявляют склонность к полимеризации [115]. Так, увеличение концентрации ионов Bi свыше $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в разбавленных раство-

рах кислот приводит к образованию полиядерных гидроксокомплексов: $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$; $\text{Bi}_6(\text{OH})_{20}^{7+}$; $\text{Bi}_9(\text{OH})_{21}^{6+}$; $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$; а в области $\text{pH} = 3-10$ висмут существует также в виде гидроксокомплексов $\text{Bi}_9(\text{OH})_{23}^{4+}$, $\text{Bi}_9(\text{OH})_{25}^{2+}$. Причём в области $\text{pH} = 0-2$ висмут при концентрациях выше $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л присутствует в растворах в основном в виде шестиядерного гидроксокомплекса. Образование гидролизированных форм в разбавленных растворах затрудняет экстракцию Bi(III) многими экстрагентами, чтобы избежать этого используют добавление в водный раствор висмута комплексонов.

Для извлечения висмута и получения насыщенных органических фаз интерес представляют реагенты, позволяющие количественно экстрагировать его из относительно кислых сред. При образовании комплексов висмута в растворах минеральных кислот и их солей в большинстве случаев реализуется координационное число 6; реакция при этом происходит ступенчато с постепенным вытеснением молекул воды из внутренней координационной сферы иона $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ соответствующим лигандом. В растворах минеральных кислот висмут образует комплексы с анионами кислоты. Константы устойчивости комплексов растут в ряду: $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{SCN}^- < \text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ [115].

Анализ многочисленных исследований хлоридных растворов дает возможность говорить о существовании всего ряда мооядерных хлоридных комплексов висмута состава BiCl_n^{3-n} , ($n = 1-6$). Значения констант устойчивости ионов BiCl_n^{3-n} , вычисленные в ряде работ [111], показывают, что первые четыре иона хлора присоединяются к иону висмута более прочно, чем пятый и шестой. В растворах, содержащих несколько анионов кислот, наряду с однородными образуются также и смешанные комплексные соединения состава $\text{BiCl}_n(\text{L})_m^{3-n-m}$, где $\text{L} = \text{NO}_3^-$ и другие ионы, причем с $n + m = 2, 3$ реализуются все возможные формы комплексов, а с $n + m = 4, 5$ и 6 – только некоторые и при высоких значениях ионных сил [114].

При экстракции нейтральными кислородсодержащими экстрагентами, например, длинноцепочечными спиртами, кетонами или трибутилфосфатом происходит замещение воды во внутренней координационной сфере аниона $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ с образованием в органической фазе анионов $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{S}]^-$, где S – молекула экстрагента [111, 116–118]. Висмут хорошо экстрагируется ТБФ при низкой концентрации Cl^- в водной фазе. С ростом концентрации Cl^- коэффициенты распределения висмута уменьшаются, что связано с увеличением в водном солянокислом растворе концентрации высокозарядных комплексных анионов $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ и $[\text{BiCl}_6]^{3-}$. Содержание таких анионов увеличивается с ростом концентрации Cl^- и в экстракте ТБФ. При экстракции комплексных кислот увеличение заряда аниона приводит к существенному ухудшению экстракции соответствующего металла.

При извлечении висмута нейтральными экстрагентами: ТБФ, циклогексаном (ЦГН), амиловым спиртом (АС), дихлордиэтиловым эфиром (ДХДЭЭ), метилизобутилкетон (МИБК) – из галогенводородных кислот установлено, что экстракционная способность снижается в ряду: ТБФ > ЦГН > МИБК > АС > ДХДЭЭ [119]. Это связывают с изменением основности реагентов, замещающих молекулы воды в существующих в данных условиях комплексах $[\text{Bi}\Gamma_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, ($\Gamma = \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$). ДХДЭЭ, обладающий наиболее низкой основностью в рассматриваемом ряду экстрагентов, не может заместить даже одну молекулу воды и не извлекает анионный комплекс $[\text{Bi}\Gamma_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ [119]. Более основные АС и МИБК способны заместить лишь одну молекулу воды и извлекают висмут в виде моногидратносолеватного аниона $[\text{Bi}\Gamma_4 \cdot \text{S}(\text{H}_2\text{O})]^-$. Наиболее основные ЦГН и ТБФ замещают обе молекулы воды с образованием хорошо экстрагируемого комплекса $[\text{Bi}\Gamma_4 \cdot \text{S}_2]^-$.

Исследована экстракция висмута первичными, вторичными, третичными аминами и четвертичными аммониевыми основаниями и установлено падение экстрагируемости висмута в ряду от четвертичных аммониевых оснований к первичным аминам [120–125]. Основность аминов и полярность их солей возрастает (так как водород заменяется менее электроотрицательными алкильными группами), поэтому ослабляется отрицательный индукционный эффект и увеличивается электронная плотность на атоме азота, что и является причиной повышения экстракционной способности при переходе от первичных аминов к ЧАО.

Состав комплексов Bi, образующихся при его экстракции из солянокислых растворов широко используемым для концентрирования и разделения хлоридом ТОА, отвечает формулам $\text{TOAN}^+\text{BiCl}_4^-$ и $(\text{TOAN}^+)_2\text{BiCl}_5^{2-}$ [121, 125, 126]. В интервале концентраций HCl от 1 до 10 M анион $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ является единственной экстрагируемой формой висмута, а экстрагируемое соединение имеет состав $(\text{TOAN}^+)_2\text{BiCl}_5^{2-}$ [121]. Зависимость экстракции висмута 0,1 M раствором ТОА в бензоле от концентрации HCl имеет максимум при ~ 0,5 M HCl. Этот максимум, видимо, соответствует максимальной концентрации $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ в водной фазе. Падение экстракции висмута с ростом концентрации HCl вызвано в первую очередь увеличением доли неэкстрагируемого ТОА комплекса $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ в водной фазе.

Висмут из смешанных сульфатохлоридных растворов экстрагируется значительно лучше, чем из сульфатных или хлоридных растворов. Экстракция висмута ТОА из сульфатохлоридных растворов характеризуется кривой зависимости $\lg D_{\text{Bi}} = f(C_{\text{Cl}^-})$, проходящей через максимум. Восходящий характер кривой соответствует переходу в органическую фазу комплексных анионов $[\text{BiCl}_3\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{BiCl}_4]^-$ и $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ и обусловлен главным образом повышением концентрации хлоридных комплексов висмута в водном растворе. На нисходящем участке в органическую фазу извлекается преимущественно $[\text{BiCl}_5]^{2-}$, концентрация которого в водной фазе снижается из-за образования анионов $[\text{BiCl}_6]^{3-}$. В области небольших

концентраций NaCl в исходном водном растворе концентрации H_2SO_4 и $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ в органической фазе сопоставимы. Это свидетельствует о том, что серная кислота может оказывать влияние на ионообменные процессы, протекающие при экстракции, и увеличивать концентрацию экстрагируемого комплексного аниона $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ [122, 123]. Коэффициенты распределения висмута при экстракции из HCl в присутствии различных анионов уменьшаются в ряду $\text{SO}_4^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ [124,125].

Для извлечения и концентрирования висмута из солянокислых растворов предложено использовать третичные амины и ЧАО [125, 126]. В качестве модификаторов для предотвращения образования третьей фазы в экстракционных системах висмута на основе солей аминов и ЧАО в неполярных органических растворителях используются нейтральные кислородсодержащие соединения: ТБФ, длинноцепочечные спирты и кетоны [116, 126,127]. Характер влияния сольватирующих разбавителей зависит как от кислотно-основных свойств разбавителя, так и основности амина. Введение спиртов в экстракционные системы на основе длинноцепочечных аминов приводит к подавлению экстракции металлов, что связано с уменьшением концентрации свободного экстрагента в результате сольватации спиртом и образования сольватного комплекса. В то время как кетоны или повышают коэффициенты распределения, например, при экстракции металлов солями первичных и вторичных аминов, или меняют их незначительно в случае экстракции солями третичного амина [1].

При использовании в качестве модификатора ТБФ экстракционные системы чаще всего рассматривают как системы, содержащие смесь экстрагентов, и в таких системах обнаруживаются синергические эффекты [124–126]. При введении ТБФ в экстракционную систему бензольный раствор хлорида триоктиламмония + водный раствор хлорида висмута не наблюдается ни аддитивной, ни синергической экстракции [116, 118]. Напротив, введение ТБФ в бензольный раствор TOANCl приводит к подавлению экстракции висмута, то есть в данном случае ТБФ ведет себя не как экстрагент, а как модификатор. При частичной замене растворителя бензола на ТБФ экстрагируется комплекс $(\text{TOAN})_2\text{BiCl}_5$, а при полной замене в экстракте обнаруживается комплексный анион $[\text{BiCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}]$, что, как уже отмечалось, является следствием замещения хлорид-ионов в координационной сфере пентахлорвисмутат – аниона на ТБФ. Введение кислородсодержащих модификаторов в экстракт, содержащий $(\text{TOAN})_2\text{BiCl}_5$ в бензоле, сопровождается диссоциацией комплексного аниона BiCl_5^{2-} с образованием аниона $[\text{BiCl}_4]^-$, который, очевидно, координационно сольватирован [122].

В отличие от монофункциональных кетонов, которые обычно используют в качестве модификаторов, β -дикетоны благодаря двум функциональным группам проявляют большую склонность к комплексообразованию с металлами. Закономерности экстракции висмута хелатообразующими полидентатными экстрагентами подробно рассмотрены в монографиях [5, 14, 111]. Причем исследованиями [128, 129] показана перспективность исполь-

зования кристаллических β -дикетонатов висмута для получения высокотемпературных сверхпроводящих материалов. Исследование комплексообразования висмута (III) при экстракции β -дикетонами в системах $C_6H_6 - H_2O$ или $CHCl_3 - H_2O$ показало, что висмут (III) в интервале концентраций $C_{Bi} = 1,2 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-3} M$ не образует полиядерных комплексов или продуктов гидролиза, а экстрагируемый комплекс не содержит молекул органического растворителя или ОН-групп [129]. Установлено, что экстракционная способность этих реагентов по отношению к висмуту возрастает в ряду ацетилацетон < бензоилацетон < дибензоилметан < теноилтрифторацетон.

Как было показано в главе 1, раздел 1.1, европий достаточно хорошо экстрагируется β -дикетонами, а также смесями β -дикетонов и других экстрагентов. В связи с необходимостью поиска совместимых экстракционных систем для висмута и европия исследовано влияние наиболее распространенных и недорогих β -дикетонов: дибензоилметана и ацетилацетона – на экстракцию висмута ТАБАХ из сульфатохлоридных растворов [130, 131]. На рис. 1.29 приведены зависимости коэффициентов распределения висмута при экстракции из водных хлоридных растворов 0,16 мольным бензольным раствором ТАБАХ в присутствии октилового спирта, ацетилацетона, метилгексилкетона. Исходная концентрация висмута равнялась 0,096 моль/л. При этой концентрации наблюдается насыщение равновесной органической фазы (рис. 1.30).

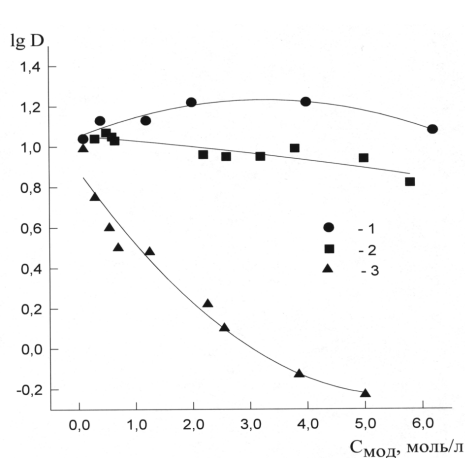


Рис. 1.29. Экстракция висмута бензольными растворами ТАБАХ в зависимости от концентрации модификаторов: АА (1);
Исходные концентрации, моль/л:
ТАБАХ = 0,16; Bi^{3+} = 0,096; Cl^- = 2,7

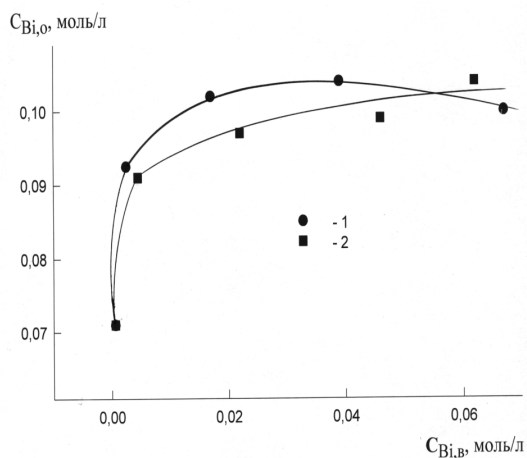


Рис. 1.30. Экстракция Bi растворами 0,16 моль/л ТАБАХ (1); 0,16 моль/л ТАБАХ+1,92 моль/л МГК (2) в бензоле.
Исходные концентрации, моль/л:
 Bi^{3+} = 0,096; Cl^- = 2,7

При увеличении концентрации модификаторов для ОС наблюдается резкое подавление экстракции висмута, для МГК – незначительное снижение коэффициентов распределения, а на кривой зависимости $Lg D_{Bi}$ от

концентрации АА обнаруживается слабо выраженный максимум. В отличие от ацетилацетона дибензоилметан ограниченно растворим в бензоле, и в диапазоне исследованных концентраций он практически не влияет на экстракцию висмута ТАБАХ независимо от концентрации Cl^- -ионов (рис. 1.31). С ростом концентрации Cl^- -ионов наблюдается резкое снижение коэффициентов распределения висмута (рис. 1.31). В отличие от указанных систем при экстракции микроколичеств висмута раствором $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л ТАБАХ в бензоле с ростом концентрации МГК в том же диапазоне концентраций коэффициенты распределения висмута снижаются примерно в 10 раз.

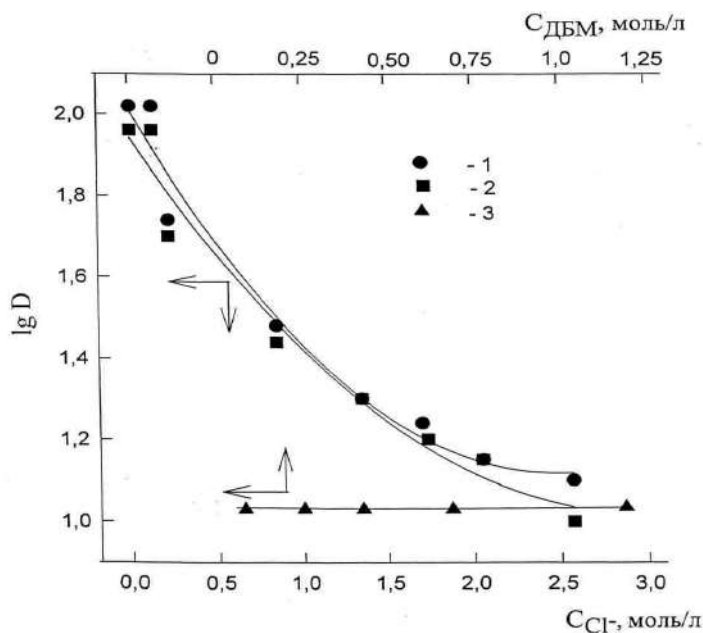


Рис. 1.31. Экстракция висмута растворами ТАБАХ в бензоле в зависимости от концентрации Cl^- -ионов в отсутствие ДБМ (1); в присутствии ДБМ (2); от концентрации ДБМ (3).

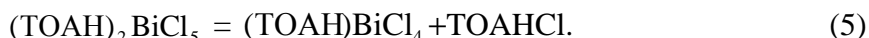
Исходные концентрации, моль/л:

ТАБАХ=0,16; Cl^- = 2,7(3); Bi^{3+} = 0,096; ДБМ = 0,22

Таким образом, влияние модификаторов на коэффициенты распределения висмута проявляется различным образом в условиях, близких к насыщению органической фазы и при избытке экстрагента. В то же время исследование характера поведения висмута в экстракционных системах, близких к насыщению, представляет интерес с точки зрения получения экстрактов для последующего пиролиза.

Как уже упоминалось, соли третичных алифатических аминов экстрагируют микроколичества висмута из хлоридных систем преимущественно в виде комплексного аниона BiCl_5^{2-} . В соответствии с [121], с ростом кон-

центрации висмута в экстрактах на основе ТОА обнаруживаются анионы BiCl_4^- . Таким образом, в органической фазе существует равновесие:



Аналогично ведут себя и экстракционные системы на основе ТАБАХ. С одной стороны, это подтверждается тем, что при насыщении органической фазы висмутом отношение ТАБАХ: Bi составляет не 2, как это следовало бы ожидать, принимая во внимание преимущественную экстракцию BiCl_5^{2-} , а имеет дробное значение $\approx 1,5$ (рис.30). С другой стороны, на это указывают данные УФ-спектроскопии [130]. Четвертая производная $d^4 A/d\lambda^4$ УФ-спектра насыщенного экстракта висмута имеет две полосы с максимумами при 317 и 328 нм, относящиеся к комплексным анионам BiCl_4^- и BiCl_5^{2-} . В присутствии полярных органических растворителей в бензольных экстрактах, содержащих $(\text{TOAN})_2 \text{BiCl}_5^{2-}$, наблюдается диссоциация комплексного аниона висмута с образованием BiCl_4^- и BiCl_3 . При введении в насыщенные экстракты висмута с ТАБАХ метилгексилкетона заметных изменений в УФ-спектрах экстрактов не происходит: по-прежнему имеются две компоненты с максимумами при 328 и 317 нм. Изотерма экстракции в присутствии МГК также практически не претерпевает изменений (рис. 1.30). Четвертая производная УФ-спектра экстракта, содержащего 5 моль/л АА, имеет уже три компоненты с максимумами при 303, 311 и 328 нм [130]. Компонента спектра с максимумом при 328 нм относится к комплексному аниону BiCl_5^{2-} , отнесение двух других затруднительно. В связи с тем, что в спектре отсутствует полоса комплексного аниона BiCl_4^- с максимумом при 317 нм, можно предположить, что в экстракте протекает процесс взаимодействия BiCl_4^- с ацетилацетоном в енольной форме:



Замещение иона Cl^- во внутренней сфере аниона BiCl_4^- может протекать глубже, например, до образования $[\text{BiCl}_2(\text{AA})_2]^-$. Во всяком случае, это взаимодействие приводит к образованию BiCl_5^{2-} , что, по-видимому, и усиливает экстракцию висмута ТАБАХ в присутствии АА, поскольку комплексный анион BiCl_5^{2-} экстрагируется анионообменными экстрагентами значительно лучше, чем BiCl_4^- [116]. Наличие взаимодействия АА с экстрагируемым комплексом висмута подтверждается данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре органической фазы, содержащей бензольный раствор ТАБАХ с АА, после контакта с водной фазой, не содержащей висмута, имеется широкая слабая полоса поглощения в области $2600\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний ОН-групп ацетилацетона в енольной форме [68]. При насыщении органической фазы висмутом поглощение в указанной области спектра исчезает.

Экстракция висмута солями органических оснований и нейтральными экстрагентами из роданидных растворов характеризуется относительно

низкими коэффициентами распределения [132, 133]. Как было показано в главе 1 раздел 1.1, европий может достаточно хорошо экстрагироваться из роданидных растворов при достаточно низких значениях pH, и изучение распределения висмута в похожих экстракционных системах является важным для поиска совместимых насыщенных экстрактов РЗЭ и висмута, пригодных для пиролиза и получения композитов. В водных роданидных растворах [134, 135] висмут образует комплексы состава $\text{Bi}(\text{CNS})_n^{3-n}$, ($n = 1-6$), при этом увеличение ионной силы раствора ведет к повышению устойчивости комплексов $\text{Bi}(\text{CNS})_n^{3-n}$. С ростом концентрации NaCNS наблюдается резкое снижение коэффициентов распределения висмута (рис. 1.32). Коэффициенты распределения висмута снижаются и с ростом концентрации HCl в исходной водной фазе (рис. 1.33).

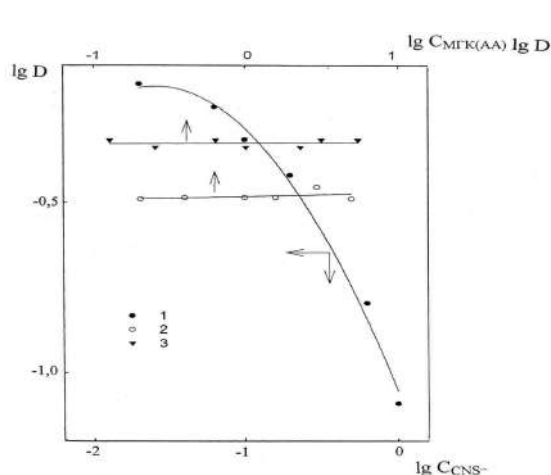


Рис. 1.32. Зависимость коэффициентов распределения висмута от концентрации NaCNS в исходной водной фазе (1); от концентрации AA (2) и МГК (3) в органической фазе.

Исходные концентрации, моль/л:

ТАБАР = 0,16; Bi^{3+} = 0,096; HCl = 1

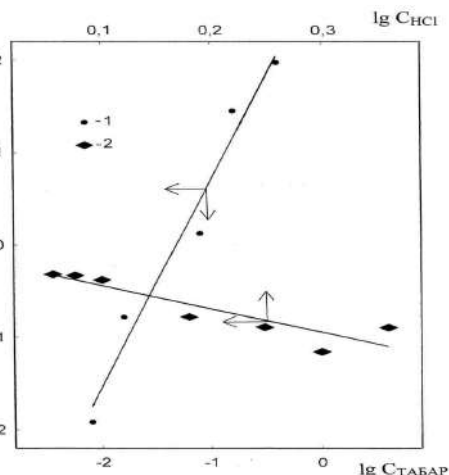


Рис. 1.33. Зависимость коэффициентов распределения висмута от концентрации ТАБАР (1) и HCl (2).

Исходные концентрации, моль/л:

Bi^{3+} = 0,096; NaCNS = 2

Из этого можно сделать заключение, что подавление экстракции висмута с ростом концентрации ионов CNS^- обусловлено, главным образом, конкурирующей экстракцией HCNS . Коэффициенты распределения висмута при экстракции из растворов HCl , не содержащих NaCNS , возрастают пропорционально росту концентрации ТАБАР во второй степени (рис. 1.33), то есть в органической фазе отношение экстрагент: висмут равно 2. Данные рис. 1.32 и 1.33 показывают, что кислые растворы NaCNS могут эффективно использоваться для реэкстракции висмута: распределение висмута в между фазами характеризуется низкими коэффициентами распределения, а перевод экстрагента в форму соли с анио-

ном CNS^- позволяет эффективно экстрагировать висмут из хлоридных растворов и использовать экстрагент в обороте.

Необходимо отметить, что на распределение висмута между хлоридно-роданидными растворами и фазой ТАБАР практически не влияет диэлектрическая проницаемость органической фазы. В частности, частичная замена бензола на АА и МГК (рис. 1.32) не оказывает влияния на коэффициенты распределения висмута.

С целью выяснения состава экстрагирующихся из хлоридно-роданидных растворов соединений висмута нами были проанализированы УФ и ИК-спектры экстрактов. В ИК-спектрах ТАБАР в бензоле и четыреххлористом углероде в области $2000 - 2200 \text{ см}^{-1}$ для бензольных растворов и в области $1800 - 2200 \text{ см}^{-1}$ для растворов в CCl_4 присутствует по одной узкой интенсивной полосе поглощения с максимумом при 2045 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям (ν) $\text{C}\equiv\text{N}$ – группы [68, 76]. Идентичные полосы поглощения обнаруживаются и в экстрактах висмута с ТАБАР как в бензоле, так и в CCl_4 . При этом не наблюдается ни уширения, ни расщепления указанной полосы поглощения, что, по-видимому, свидетельствует об отсутствии взаимодействия висмута с CNS^- -ионами в органической фазе, которое должно было привести к смещению указанной полосы поглощения [76]. В свою очередь УФ-спектр экстракта висмута с ТАБАР, полученный при экстракции из водного хлоридно-роданидного раствора, аналогичен УФ-спектру экстракта висмута, полученного экстракцией ТАБАХ из хлоридного раствора висмута, не содержащего NaCNS . В спектрах обоих экстрактов обнаруживается по одной полосе поглощения с максимумом при 328 нм, которая относится в соответствии с [123] к комплексному аниону $[\text{BiCl}_5]^{2-}$.

Ранее показано [119, 123], что при экстракции висмута из хлоридно-нитратных и хлоридно-сульфатных растворов висмут может извлекаться в органическую фазу в виде разнолигандных комплексных анионов. Совокупность вышеприведенных данных свидетельствует о том, что в отличие от экстракции из хлоридно-нитратных и хлоридно-сульфатных растворов висмут экстрагируется солью ЧАО из хлоридно-роданидных растворов преимущественно в форме комплекса $(\text{ТАБА})_2\text{BiCl}_5$ по схеме:



Таким образом, для достижения достаточно высоких коэффициентов распределения висмута при экстракции из роданидных растворов необходимым условием является высокая концентрация экстрагента и низкие концентрации CNS^- ионов и HCl .

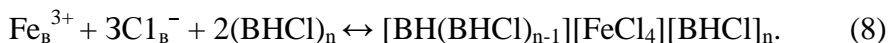
Сведения об экстракции железа очень обширны и систематизированы в монографиях [1, 5, 111]. Экстракция железа (III) из сульфатных растворов аминами описана в [136–138]. Изучено экстракционное равновесие системы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – Праймит JM-T – толуол и показано, что равновесие экстракции не достигается даже за 20 часов [136]. Методом вакуумной сушки были выделены соединения железа из органической

фазы состава $4(\text{RNH}_3)_2\text{SO}_4 \cdot [\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4]_2$ и $(\text{RNH}_2)_2[\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4]_2$ [137]. Раствор ди-(3,5,5-триметил)-гексиламина (0,1 моль/л) в бензоле применялся для экстракции из растворов, содержащих 1,0 моль/л $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при $\text{pH} = 2,32$ [138]. При этом состав выделенной из органической фазы соли соответствовал формуле $(\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2$.

В водных хлоридных растворах $\text{Fe}(\text{III})$ в зависимости от концентрации Cl^- – ионов существуют комплексы $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})$ и FeCl_4^- . В водных фазах после экстракции кислородсодержащими экстрагентами остаются низшие хлоридные комплексы главным образом $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})$.

Экстракция железа из хлоридных растворов простыми и сложными эфирами, алифатическими спиртами и кислотами, кетонами, аминами, ТБФ характеризуется значительными коэффициентами распределения [1, 5, 111, 139]. В подавляющем большинстве случаев железо (III) из хлоридных растворов экстрагируется в виде комплексных ионов с координационным числом 4. Например, вторичные амины экстрагируют железо в виде $[\text{FeCl}_4]^-$. Даже в случае полного отсутствия комплексов $[\text{FeCl}_4]^-$ в водных растворах спектры поглощения органических фаз соответствовали $[\text{FeCl}_4]^-$ -ионам. Раствор триизookтиламина в CCl_4 использовали для изучения экстракции железа из солянокислых сред [1]. Экстракция железа с ростом концентрации HCl проходит через максимум, что, как и в случае с висмутом, объясняется не увеличением концентрации Cl^- -ионов, а увеличением количества H^+ -ионов.

Об образовании ассоциатов при экстракции железа из солянокислых растворов третичными аминами сообщается в [140, 141]. Так, в случае использования гидрохлоридов ТОА и ди(3,5,5-триметил)гексиламина в хлороформе описано образование ассоциатов $\text{BHFCl}_4 \cdot x\text{BHCl}$ ($x = 1-4$) и $(\text{BHFCl}_4)_n$ ($n = 2-4$), где $\text{B} = \text{R}_3\text{N}$; R_2NH [142]. Аналогичные результаты были получены и при экстракции $\text{Fe}(\text{III})$ раствором ТОА в бензоле из солянокислых растворов с постоянной ионной силой, которую поддерживали добавлением хлористого лития [142]. В соответствии с [1] причиной дополнительной сольватации экстрагируемого комплекса железа молекулами соли амина является несимметричность молекулы $[\text{B}(\text{BHCl})_{n-1}][\text{FeCl}_4]$. Несмотря на то, что заряд катиона этой молекулы сильно экранирован ассоциатом молекул соли амина, заряд аниона сохраняется, и молекула в целом должна иметь значительный дипольный момент. Если разбавитель малополярен и не может сольватировать анион этого экстрагируемого соединения, последний может сольватироваться только ассоциатами соли аммония, присутствующими в растворе, с образованием соединений $[\text{B}(\text{BHCl})_{n-1}][\text{FeCl}_4][\text{BHCl}]_n$. Присоединение второго ассоциата $[\text{BHCl}]_n$ не затрагивает внутренней сферы комплекса $\text{Fe}(\text{III})$ и носит сольватационный характер. Тем не менее, ассоциаты $[\text{BHCl}]_n$ расходуются на образование экстрагируемого соединения по реакции:



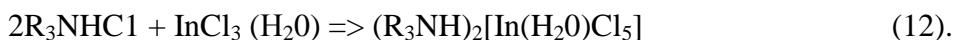
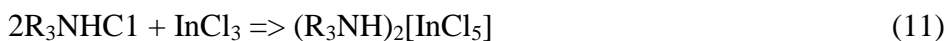
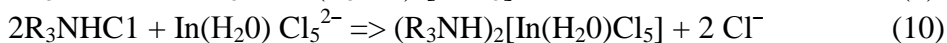
При образовании данного соединения, очевидно, зависимость $\lg D_{\text{Fe}}$ от $\lg_{\text{внсл}}$ должна описываться прямой с тангенсом угла наклона, равным двум [142]. В действительности, в зависимости от полярности разбавителя может проявляться меньшая тенденция к сольватации аниона $[\text{FeCl}_4]^-$ ассоциатом соли амина. Поэтому в общем случае кажущееся сольватное число для экстракции Fe (III) солями аминов должно лежать между единицей и двумя, приближаясь к двум для несольватирующих малополярных разбавителей и к единице для разбавителей, способных сольватировать анион $[\text{FeCl}_4]^-$ [1, 142–145]. Применяют для экстракции железа бинарные экстрагенты на основе органических фосфорных кислот [139]. Трехвалентное железо относительно хорошо экстрагируется солями аминов и ЧАО из галогенидных растворов при достаточно низких концентрациях галогеноводородной кислоты, что позволяет отделять его от многих других элементов [1, 111]. При этом экстракция железа (III) улучшается в последовательности первичные < вторичные < третичные алкиламины < ЧАО.

Индий в экстрактах на основе солей аминов и ЧАО находится в форме $[\text{InCl}_4]^-$, а в водных растворах в форме $[\text{InCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ [146, 147]. Однако ион In (III), относящийся в соответствии с принципом жестких и мягких кислот и оснований к жестким ионам, должен давать более прочную связь с водой, чем мягкие ионы, что затрудняет перестройку $[\text{InCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^- \Rightarrow [\text{InCl}_4]^-$. В этой связи индий экстрагируется аминами из хлоридных растворов существенно хуже, чем Fe (III), образующее аналогичный по строению комплексный анион, но не содержащий воду при больших концентрациях Cl^- -ионов [1, 5, 111, 148].

Аналогия с железом при экстракции индия аминами все же существует. Как и для железа, для индия характерна несимметричность молекулы, образуемой комплексным анионом металла с катионом ассоциации соли амина, приводящая к появлению незэкранированного заряда аниона и вызывающая сольватацию последнего в малополярных растворителях вторым ассоциатом молекул соли амина [1]. Тот факт, что индий экстрагируется, например, триоктиламином в виде комплекса $[\text{TOAN}^+(\text{TOAN}^+\text{Cl}^-)][\text{InCl}_4]^-$, подтвержден данными ИК-спектроскопии, измерениями проводимости и диэлектрической проницаемости органической фазы [5]. Получены [275, 276] два типа экстрактов, в которых индий находится в виде двух различных комплексов с соотношением концентраций ТОА: In, равным 1:1 и 2:1.

Сопоставление ИК-спектров этих экстрактов показало их существенные различия в области полос валентных колебаний ν (NH) и ν (ОН), обусловленное, очевидно, образованием различных водородных связей. В частности, для экстрагируемого комплекса индия 2:1 валентные колебания NH-связей в ИК-спектрах сдвинуты в низкочастотную область спектра (2500–2600 см^{-1}), в то время как для комплекса 1:1 эти колебания проявляются в области $\sim 3090 \text{ см}^{-1}$. Некоторые различия наблюдаются и в

области валентных колебаний молекул H_2O , присутствующих в экстракте и образующих как водородные связи, так и входящих в координационную сферу индия. Данные [140], свидетельствующие о том, что в органическую фазу извлекается комплексный анион $[\text{InCl}_4]^-$, находятся в противоречии с данными работы [150], в соответствии с которыми индий экстрагируется третичными аминами по схемам:



Таким образом, несмотря на то, что отношение концентраций амин: In в органической фазе, определенное в работах [140] и [150], совпадает, извлекающемуся в органическую фазу комплексу индия приписываются принципиально разные составы. Необходимо, однако, отметить, что в соответствии с [150] предполагается, что соли ЧАО экстрагируют индий в виде аниона $[\text{InCl}_4]^-$, в состав которого может входить координационно связанная молекула воды. Этим противоречия сведений о составе экстрагирующихся галогенидных комплексов индия не исчерпываются. Так, в частности, по данным [151] индий экстрагируется триоктиламином также в виде комплекса с отношением компонентов ТОА: In = 1 : 1.

Перспективными экстрагентами металлов для получения насыщенных органических фаз в экстракционно-пиролитическом методе получения материалов могут стать бифункциональные амины. Экстракция металлов этим классом экстрагентов исследована менее подробно по сравнению с их монофункциональными аналогами. Однако, например, тетраоктилалкилендиамины благодаря наличию в молекуле двух донорных атомов азота обладают склонностью к комплексообразованию с солями металлов. Кроме этого они имеют необходимую для экстрагентов низкую растворимость в воде и хорошую совместимость с большинством органических растворителей. Это ставит тетраоктилалкилендиамины в ряд наиболее перспективных экстрагентов для извлечения, разделения, концентрирования, а, значит, и получения насыщенных экстрактов металлов.

В настоящем разделе приведены экспериментальные данные исследования экстракции Bi (III), Fe (III), In (III) и Au (III) бензольными растворами тетраоктилалкилендиаминов из водных сульфато-хлоридных растворов указанных металлов. Изучены составы экстрагируемых комплексных соединений и влияние состава водной и органической фаз на экстракцию. Проведено сравнение экстракционных систем этих металлов с тетраоктилалкилендиаминов и экстракционных систем с три-н-октиламином, являющимся монофункциональным аналогом диаминов.

На рисунке 1.34 приведены зависимости логарифмов коэффициентов распределения висмута от концентрации Cl^- -ионов в исходном водном растворе при экстракции 5-процентными бензольными растворами тетра-

октилалкилендиаминов [152, 153]. На этом же рисунке для сравнения приводится кривая зависимости логарифма коэффициентов распределения висмута от концентрации Cl^- -ионов при экстракции 5-процентным раствором бензольным раствором ТОА.

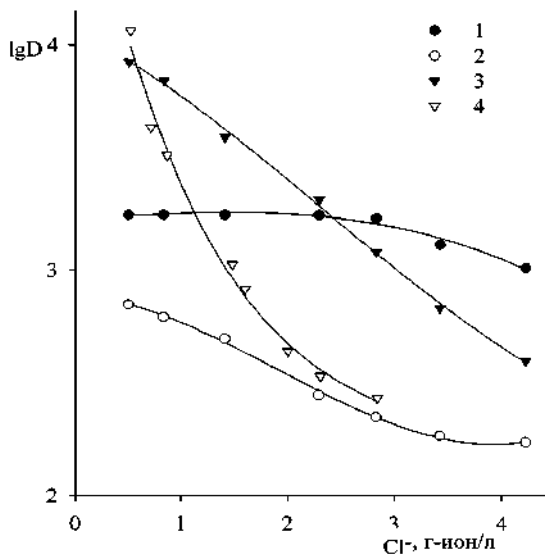


Рис. 1.34. Зависимости экстракции висмута 5-процентными растворами аминов в бензоле из сульфатохлоридных растворов от концентрации Cl^- -ионов:

1 – ТОГДА, 2 – ТОБДА, 3 – ТОЭДА, 4 – ТООА.

Исходные концентрации, моль/л: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,8$, $\text{Bi} = 2,4 \cdot 10^{-2}$

Как было показано в работах [152], экстракция висмута три-н-октиламином из сульфатохлоридных растворов характеризуется кривой зависимости $\lg D_{\text{Bi}}$ от концентрации Cl^- -ионов, проходящей через максимум. Восходящий участок кривой соответствует переходу в органическую фазу комплексных анионов $[\text{BiCl}_3\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{BiCl}_4]^-$ и $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ и обусловлен, главным образом, повышением концентрации хлоридных комплексов висмута в водном растворе. При высоких содержаниях Cl^- -ионов висмут экстрагируется ТООА только в виде комплексного аниона $[\text{BiCl}_5]^{2-}$, а с дальнейшим ростом концентрации Cl^- -ионов свыше 0,5 моль/л наблюдается снижение коэффициентов распределения висмута, что обусловлено ростом концентрации неэкстрагируемых комплексных анионов $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ в водной фазе, а не конкурирующей экстракцией HCl . Для всех исследуемых тетраоктилалкилендиаминов, кроме ТОГДА, наблюдается снижение коэффициентов распределения висмута с ростом концентрации Cl^- -ионов, также обусловленное увеличением концентрации комплексных анионов $[\text{BiCl}_6]^{3-}$. В отличие от других диаминных и ТООА экстракция висмута ТОГДА практически не зависит от концентрации Cl^- -ионов до концентрации $\text{Cl}^- = 3$ г-ион/л. Подобный аномальный характер имеют зависимости экстракции платины ТООЭДА и ТОГДА от концентрации HCl [153].

Методом сдвига равновесия определено отношение тетраоктилалкилендиамин: висмут в органической фазе. Это отношение составило соответственно для ТОЭДА, ТОБДА и ТОГДА – 1,7; 1,2; 1,65. Дробные значения, по-видимому, свидетельствуют об извлечении в органическую фазу комплексных анионов висмута различного состава. Вторые производные УФ спектров ненасыщенных экстрактов для всех тетраоктилалкилендиаминов имеют по два минимума при 328 и 317 нм, обусловленных поглощением комплексными анионами $[\text{BiCl}_4]^-$ и $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ [153].

Таким образом, в отличие от ТОА, который экстрагирует висмут из сульфатохлоридных растворов в том же диапазоне концентраций Cl^- ионов преимущественно в виде комплекса $[\text{BiCl}_5]^{2-}$, диамины экстрагируют висмут в форме двух различных комплексных анионов. Необходимо отметить, что присутствие SO_4^{2-} -групп в органической фазе при экстракции висмута диаминами в исследованном диапазоне концентраций Cl^- -ионов не обнаружено.

Известно, что сольватные числа (отношение концентраций экстрагент: металл в данном случае), найденные методом сдвига равновесия и методом насыщения, могут различаться, поскольку вблизи насыщения в органическую фазу могут извлекаться комплексы иного состава, чем при избытке экстрагента [5]. Поэтому необходимо проводить исследование зависимости коэффициентов распределения висмута от концентрации висмута в органической фазе.

На рисунке 1.35 приведена зависимость коэффициента распределения висмута от его концентрации в органической фазе при экстракции ТОГДА, а также результаты расчетов $\lg D_{\text{Bi}}$ по уравнению: $\lg D_{\text{Bi}} = K + n \lg (C_{\text{DAm}} - n C_{\text{Bi}})$ (13), выполненных для значений $K = 4,41$ и $n = 1$; C_{DAm} – исходная концентрация экстрагента – тетраоктилалкилендиамина.

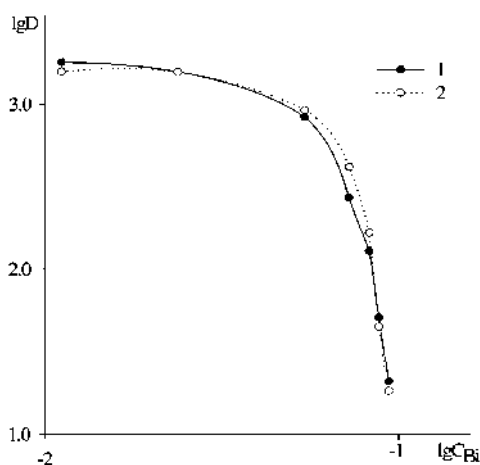


Рис. 1.35. Зависимость коэффициентов распределения висмута от его концентрации в органической фазе при экстракции 5-процентным раствором ТОГДА в бензоле (1) и в гексане (2).

Исходные концентрации, моль.л: $\text{NaCl} = 0,5$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,8$

Насыщение органической фазы наступает при отношении концентраций диамина: висмут, равно 1. При этом вторая производная УФ-спектра насыщенного экстракта имеет одну полосу с минимумом при 317 нм, что соответствует комплексному аниону $[\text{BiCl}_4]^-$ [153]. С учетом всего вышесказанного можно сделать вывод, что при избытке экстрагента висмут экстрагируется диаминами в виде двух комплексных соединений разного состава: первый комплекс – $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NHCl}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2]_2[\text{BiCl}_5]$ и второй комплекс – $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NHCl}(\text{CH}_2)\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2] [\text{BiCl}_5]$, причем вблизи точки насыщения извлекается только второй комплекс. По своей экстракционной способности диамины при экстракции висмута эквимоллярными растворами в бензоле располагаются в ряд $\text{ТОГДА} > \text{ТОБДА} > \text{ТОЭДА}$.

Проведенные исследования показали, что химизм экстракции металлов монофункциональным амином ТОА и диаминами помимо некоторых аналогий имеет и существенные различия. Очевидно, что эти различия будут определять и характер влияния модификаторов на экстракцию металлов диаминами. В данной работе уже рассмотрено влияние наиболее часто употребляемых модификаторов – метилгексилкетона и октилового спирта на экстракцию европия и висмута ТАБАХ. В отличие от экстракции висмута растворами ТОА в бензоле, для которой характерно резкое снижение коэффициентов распределения висмута с ростом концентрации МГК, для всех диаминов эта зависимость выражена значительно слабее (рис. 1.36) [154]. Такое различие в поведении экстрагентов объясняется, по-видимому, следующим образом. Необходимо отметить, что висмут экстрагируется диаминами только по анионообменному механизму. В присутствии МГК в органической фазе анион $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ диссоциирует с образованием $[\text{BiCl}_4]^-$, который не экстрагируется ТОА, и переходит в водную фазу, что и приводит к падению D_{Bi} . Как было показано выше, в отличие от ТОА диамины экстрагируют висмут как в форме $[\text{BiCl}_5]^{2-}$, так и в форме $[\text{BiCl}_4]^-$. По-видимому, это и обуславливает различие зависимостей D_{Bi} от концентрации МГК в системах с ТОА и диаминами.

Полученные данные показывают, что характер влияния октилового спирта на экстракцию металлов аминами не всегда одинаков [155–157]. Экстракция висмута с ростом концентрации ОС характеризуется линейными зависимостями, при этом до отношения $C_{\text{ОС}}:C_{\text{ТОА}}=2:1$ октанол не влияет на величину $\lg D_{\text{Bi}}$. При $C_{\text{ОС}} > 2$ начинается диссоциация экстрагируемого комплексного аниона $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ с образованием $[\text{BiCl}_4\text{RON}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{BiCl}_3]$ по-следовательно. Как и при экстракции висмута бензольно-октанольными растворами ТОА, октанол резко снижает коэффициенты распределения висмута при экстракции диаминами, например ТОЭДА (рис. 1.37), что обусловлено диссоциацией экстрагируемых анионов $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ и $[\text{BiCl}_4]^-$.

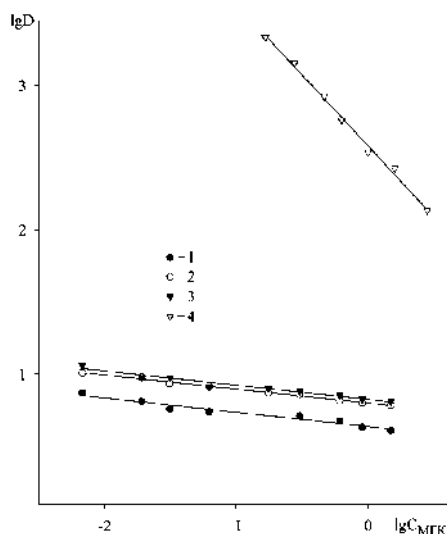


Рис. 1.36. Зависимость коэффициентов распределения висмута от концентрации МГК при экстракции 2-процентными растворами аминов в бензоле: 1-ТОГДА; 2-ТОБДА; 3-ТОЭДА; 4-ТОА.
Исходные концентрации, моль/л:
 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,8$; $\text{Bi} = 2,4 \cdot 10^{-2}$; $\text{Cl}^- = 0,5$

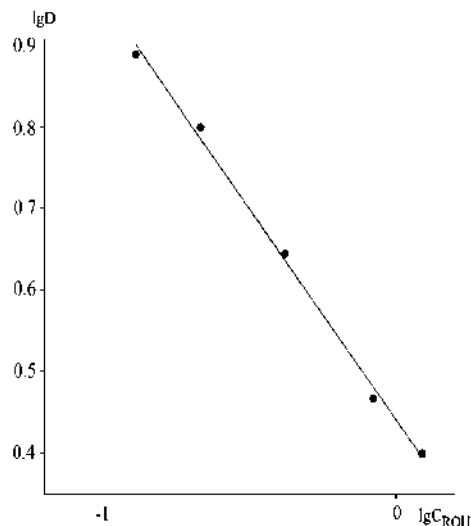


Рис. 1.37. Зависимость коэффициентов распределения висмута от концентрации октилового спирта при экстракции 2-процентными растворами ТОЭДА от концентрации октилового спирта.
Исходные концентрации, моль/л:
 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,5$; $\text{Bi} = 2,4 \cdot 10^{-2}$; $\text{Cl}^- = 0,5$

Диамины и β -дикетоны, в том числе и в присутствии модификаторов – метилгексилкетона и октилового спирта могут быть эффективно использованы для экстракции висмута с целью получения насыщенных экстрактов в экстракционно-пиролитическом методе для получения сложнооксидных композитов на основе РЗЭ. Учитывая тот факт, что β -дикетоны, в отличие от монофункциональных МГК и ОС, не подавляют экстракцию висмута, а также хорошую экстрагируемость ими РЗЭ, в данных экстракционных системах могут быть получены одинаковые по составу насыщенные металлами органические фазы, что немаловажно при осуществлении экстракционно-пиролитического метода синтеза материалов.

Зависимости коэффициентов распределения железа от исходной концентрации Cl^- -ионов при постоянной концентрации H_2SO_4 и металла в водной фазе при экстракции железа (III) 5-процентными бензольными растворами тетраоктиалкилендиаминов [269] представлены в билигарифмических координатах $\lg D_{\text{Fe}} - \lg C_{\text{Cl}^-}$ на рис. 1.38. С увеличением концентрации Cl^- -ионов в исходном водном растворе от 0,1 до 3,4 моль/л коэффициенты распределения железа растут. В данном случае повышение экстрагируемости железа с ростом концентрации Cl^- -ионов связано, очевидно, с повышением концентрации галогенидного комплекса железа $[\text{FeCl}_4]^-$ в исходной водной фазе. В целом характер зависимости $\lg D_{\text{Fe}}$ от

$\lg C_{Cl^-}$ при экстракции диаминами аналогичен зависимости при экстракции железа ТОА [141].

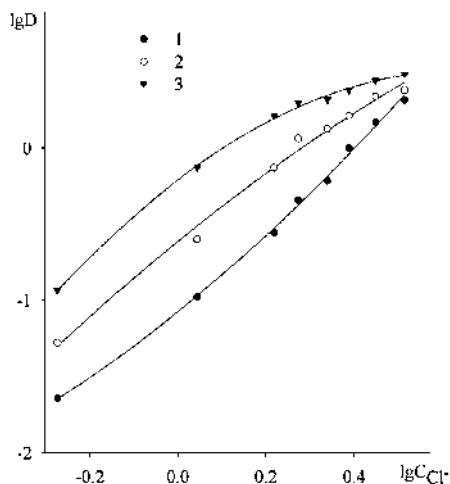


Рис. 1.38. Зависимость коэффициентов распределения железа от концентрации Cl^- -ионов при экстракции 5-процентными растворами в бензоле: 1 – ТОЭДА; 2 – ТОБДА; 3 – ТОГДА.
Исходные концентрации, моль/л:
 $H_2SO_4 = 0,5$; $Fe = 1,5 \cdot 10^{-2}$

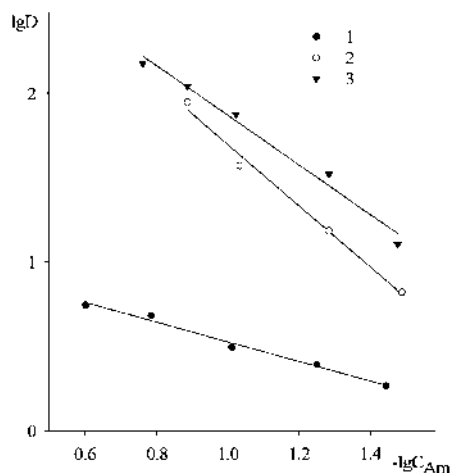


Рис. 1.39. Зависимость коэффициентов распределения железа от концентрации: 1 – ТОЭДА; 2 – ТОБДА; 3 – ТОГДА в бензоле.
Исходные концентрации, моль/л:
 $H_2SO_4 = 0,5$; $Cl^- = 3$; $Fe = 1,5 \cdot 10^{-2}$

При прочих равных условиях железо лучше экстрагируется диамином с наибольшим числом метиленовых заместителей между атомами азота, в данном случае с ТОГДА, а наиболее низкие коэффициенты распределения наблюдаются в экстракционной системе с ТОЭДА. Методом сдвига равновесия определено отношение концентраций экстрагент: железо в органической фазе (рис. 1.39). Из тангенсов углов наклона определено, что железо при экстракции ТОЭДА образует в органической фазе комплексное соединение, содержащее одну молекулу ТОЭДА, а при экстракции ТОБДА или ТОГДА – две молекулы этих экстрагентов.

С целью выяснения состава экстрагирующихся соединений были сопоставлены ИК-спектры экстрактов исходных диаминов и диаминов, переведенных в солевую форму путем контактирования с исходным сульфатохлоридным раствором, не содержащим железа, а также известные данные ИК-спектроскопического исследования экстрактов $Fe(III)$ аминами. В отличие от ИК-спектров исходных диаминов в спектрах всех экстрактов железа и в спектрах солей диаминов в области $2200-2600\text{ см}^{-1}$ появляются интенсивные широкие полосы с четырьмя максимумами, относящиеся к валентным колебаниям NH [68, 76] катионного комплекса $[DAmH_2 \cdots Cl_2 \cdots H_2DAm]$. В ИК-спектрах экстрактов железа присутствуют

интенсивные полосы поглощения ~ 385 и ~ 282 см^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям связей Fe – Cl комплексных анионов $[\text{FeCl}_4]^-$ [76].

В УФ-спектрах экстрактов железа со всеми диаминами проявляются две полосы поглощения 317 и 367 нм, соответствующие также аниону $[\text{FeCl}_4]^-$. Принимая во внимание тот факт, что в области частот валентных и деформационных колебаний SO_4^{2-} -группы поглощение в ИК-спектрах всех исследуемых экстрактов отсутствует [76], что согласуется также с химическим анализом органических фаз на присутствие SO_4^{2-} -группы, можно сделать вывод о существовании в экстрактах диаминов комплексных анионов $[\text{FeCl}_4]^-$.

Как уже отмечалось, система Fe-NaCl- H_2SO_4 -ТОЭДА, где отношение ТОЭДА: Fe = 1:1, характеризуется самыми низкими коэффициентами распределения. С учетом мольного соотношения ТОЭДА: Fe, данных УФ и ИК-спектроскопии, можно предположить, что в экстрактах присутствует соединение $(\text{ТОЭДАH}_2\text{Cl})[\text{FeCl}_4]$.

В органической фазе при экстракции бензольными растворами ТОБДА или ТОГДА, где мольное соотношение компонентов равно 2: 1, образуется ионный ассоциат $(\text{DAmH}_2\text{Cl})_2\text{Cl}[\text{FeCl}_4]$. В отличие от ИК-спектров экстрактов железа с ТОЭДА в ИК-спектрах на основе ТОБДА и ТОГДА кроме указанных выше полос поглощения присутствуют интенсивная узкая полоса поглощения при ~ 530 см^{-1} и полоса с максимумом ~ 1210 см^{-1} . В соответствии с данными [76] эти полосы поглощения могут быть отнесены к валентным колебаниям связей Fe-N и C-N. Как известно [1, 5, 111], некоторые металлы могут экстрагироваться по механизму присоединения с образованием нейтральных комплексов. Появление в ИК-экстрактах железа с ТОБДА и ТОГДА полос поглощения валентных колебаний связей Fe – N и C – N свидетельствует о присутствии наряду с указанными выше комплексными ионными ассоциатами железа $(\text{DAmH}_2\text{Cl})_2\text{Cl}[\text{FeCl}_4]$ координационно сольватированных нейтральных комплексов $\text{FeCl}_3\text{--DAm}$. Таким образом, можно сделать вывод о реализации двух механизмов экстракции железа исследуемыми диаминами: анионообменного и механизма присоединения.

Зависимости коэффициентов распределения индия от исходной концентрации Cl^- -ионов при экстракции 5-процентными бензольными растворами диаминов из водных растворов с постоянной концентрацией H_2SO_4 и самого металла представлены на рис. 1.40 [158]. С увеличением концентрации Cl^- -ионов в исходном водном растворе от 0,1 до 3,7 моль/л для всех диаминов наблюдается рост экстракции индия.

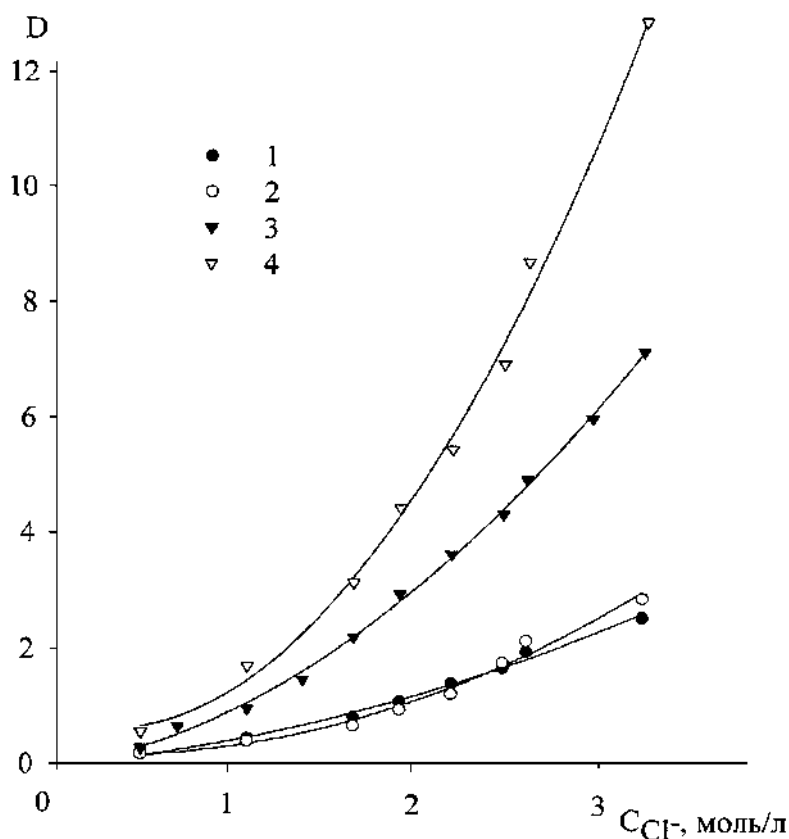


Рис. 1.40. Зависимость коэффициентов распределения индия от концентрации Cl^- -ионов при экстракции 5-процентными растворами в бензоле:

1 – ТОЭДА; 2 – ТОБДА; 3 – ТОГДА.

Исходные концентрации, моль/л: $H_2SO_4 = 0,5$; $In = 9,0 \cdot 10^{-3}$; $Cl^- = 3,5$

Сравнительно низкие коэффициенты распределения индия при экстракции аминами из солянокислых растворов объяснены ранее [159] с позиций принципа жестких и мягких кислот и оснований. Ион индия, как и ион европия [15], находится на границе между жесткими и пограничными ионами и должен давать более прочную связь с молекулами воды, чем мягкие ионы, что обуславливает переход индия в органическую фазу с большей потерей энергии гидратации. В то же время повышение экстрагируемости индия с ростом концентрации Cl^- -ионов связано, очевидно, с повышением концентрации экстрагируемых галогенидных комплексов индия в водной фазе. Наибольших значений коэффициенты распределения индия при прочих равных условиях достигают при использовании экстрагента ТОГДА, в котором атомы азота находятся в наиболее удаленном положении один от другого.

Ранее [1, 5] было установлено, что экстракционная способность аминов увеличивается с ростом числа алкильных групп, то есть с ростом электронной плотности на атоме азота – основности амина. Как видно на

рис. 1.40, в случае диаминов экстракционная способность закономерно увеличивается в последовательности, соответствующей росту длины углеродной цепи между атомами азота. Однако с этих позиций невозможно объяснить тот факт, что экстракционная способность ТОА, имеющего один атом азота, по отношению к индию оказалась выше, чем у диаминов ТОЭДА и ТОБДА. Кроме того, с ростом концентрации Cl^- -ионов в водной фазе в ряду диаминов, расположенных по экстракционной способности, ТОЭДА и ТОБДА меняются местами. Очевидно, что изложенные факты могут быть связаны с различным механизмом экстракции индия указанными экстрагентами.

Количество молекул амина, входящих в состав комплекса соответствует тангенсу угла наклона прямых зависимости логарифма коэффициентов распределения металла от логарифма концентрации амина. На рисунке 1.41 приведены зависимости подобные для экстракции индия ТОА и тетраоктилалкилендиаминами. Тангенсы углов наклона составили для ТОА $\sim 2,0$, для тетраоктилалкилендиаминов $\sim 1,0$. На основании этих данных можно сделать вывод, что в органическую фазу индий извлекается в виде комплексных соединений, содержащих в случае ТОА две молекулы экстрагента, а в случае тетраоктилалкилендиаминов – одну.

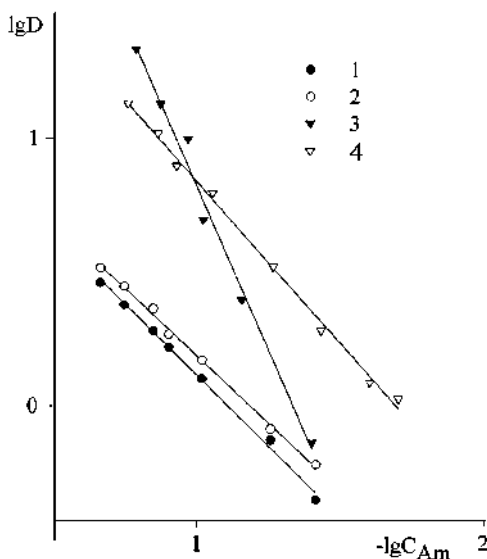


Рис. 1.41. Зависимость $\lg D_{In}$ от концентрации диамина в бензоле:
1 – ТОЭДА; 2 – ТОБДА; 3 – ТОГДА; 4 – ТОА.

Исходные концентрации, моль/л: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,5$; $\text{In} = 9,0 \cdot 10^{-3}$; $\text{Cl}^- = 3,5$

С целью выяснения состава экстрагирующихся комплексных соединений индия были записаны ИК-спектры экстрактов [158]. Для отнесения полос поглощения в ИК-спектрах экстрактов проведено их сопоставление со спектрами исходных растворов аминов в бензоле и четыреххлористом углероде, а также со спектрами аминов, переведенных в солевую форму

путем контактирования с исходным сульфатохлоридным раствором, не содержащим индия. В отличие от ИК-спектров исходных аминов, в спектрах экстрактов индия и в спектрах растворов аминов, переведенных в солевую форму, в области $\sim 2500 \text{ см}^{-1}$ появляются интенсивные широкие полосы поглощения, которые относятся к валентным колебаниям NH^+ [68]. Наличие полос поглощения, отсутствующих в спектрах самих экстрагентов, а также изменения в положении отдельных полос поглощения обусловлено присутствием в органической фазе комплексных соединений индия. Так, в ИК-спектрах экстрактов индия с ТОА и ТОГДА имеются узкие интенсивные полосы поглощения с максимумом при 332 см^{-1} и 320 см^{-1} . Эти полосы поглощения отнесены к валентным колебаниям связей $\text{In} - \text{Cl}$ комплексного аниона $[\text{InCl}_4]^-$ [158].

В соответствии с [158, 160] в ИК-спектре экстракта $[(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH})[\text{InCl}_4]^-]$ валентные (ν_3, ν_4) колебания слабо искаженного тетраэдрического иона $[\text{InCl}_4]^-$ симметрии C_{3v} представлены соответственно полосами поглощения с максимумами при 337 и 321 см^{-1} . Для анионов $[\text{InCl}_5]^{2-}$ и $[\text{InCl}_6]^{3-}$ характерно поглощение в области частот ниже 300 см^{-1} [160].

Принимая во внимание тот факт, что в области частот валентных и деформационных колебаний SO_4^{2-} -группы в ИК-спектрах экстрактов полоса поглощения отсутствует [68], что согласуется также с химическим анализом органических фаз на SO_4^{2-} -группу, можно сделать вывод о присутствии в экстрактах ТОА и ТОГДА комплексных анионов $[\text{InCl}_4]^-$. Поскольку отношение концентраций ТОА: In в органической фазе равно двум, ТОА экстрагирует индий в виде комплексного соединения состава $\text{TOAH}[\text{InCl}_4]^- \cdot \text{TOAHCl}$. Учитывая, что отношение концентраций ТОГДА: In в органической фазе составляет 1:1, можно предположить, что в этом случае экстрагируется комплексное соединение индия состава $[\text{ТОГДАH}_2]\text{Cl} \cdot \text{InCl}_4$.

В отличие от ИК-спектра экстракта, содержащего комплекс $\text{TOAH}[\text{InCl}_4]^- \cdot \text{TOAHCl}$, в спектре экстракта на основе ТОГДА кроме полос поглощения, отвечающих колебаниям тетраэдрического иона $[\text{InCl}_4]^-$, присутствуют также интенсивная узкая полоса поглощения с максимумом при 528 см^{-1} и полоса поглощения при 1210 см^{-1} . Указанные полосы поглощения присутствуют также в ИК-спектрах экстрактов индия с ТОЭДА и ТОБДА, но в то же время в спектрах этих двух экстрактов отсутствует поглощение в области частот валентных колебаний $[\text{InCl}_4]^-$ [161]. В соответствии с [68, 76] полосы поглощения с максимумами при 528 и 1210 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям связей $\text{In}-\text{N}$ и $\text{C}-\text{N}$ соответственно. Известно [162], что некоторые платиновые металлы, а также цинк и ртуть экстрагируются по механизму присоединения с образованием связей $\text{M}-\text{N}$ в виде нейтральных комплексов состава $[\text{MAmCl}_n]$. Отсутствие в ИК-спектрах экстрактов ТОЭДА и ТОБДА полос поглощения, отвечающих колебаниям $[\text{InCl}_4]^-$, и высших хлоридных комплексов индия, а также появление полосы поглощения валентных колебаний свя-

зей In-N и низкочастотной компоненты частоты $\nu(\text{CN})$ свидетельствуют о том, что индий экстрагируется указанными диаминами по механизму присоединения с образованием комплексов $[\text{In}(\text{DAm})\text{Cl}_3]$.

Таким образом, на основании приведенных выше результатов можно сделать вывод о наличии различных механизмов экстракции индия аминами анионообменного с ТОА и механизма присоединения для диаминов ТОЭДА и ТОБДА. Для диамина ТОГДА реализуются оба указанных механизма, что, по-видимому, и обуславливает максимальную по сравнению с другими диаминами экстракцию индия.

Проведено изучение влияния модификаторов МГК и ОС, добавляемых в экстракционные системы для исключения образования третьей фазы, на экстракцию индия аминами [163, 164]. С увеличением концентрации Cl^- -ионов в исходном растворе от 0,5 до 6,0 моль/л для всех изучаемых тетраоктилалкилендиаминов так же, как и для ТОА наблюдается закономерный рост экстракции индия, связанный, очевидно, с повышением концентрации экстрагируемых хлоридных комплексов индия в водной фазе. При этом введение в органическую фазу 10% МГК приводит к повышению D_{In} для всех исследованных аминов, что согласуется с данными [1] об увеличении экстракционной способности аминов при использовании в качестве модификаторов кетонов. На рисун-

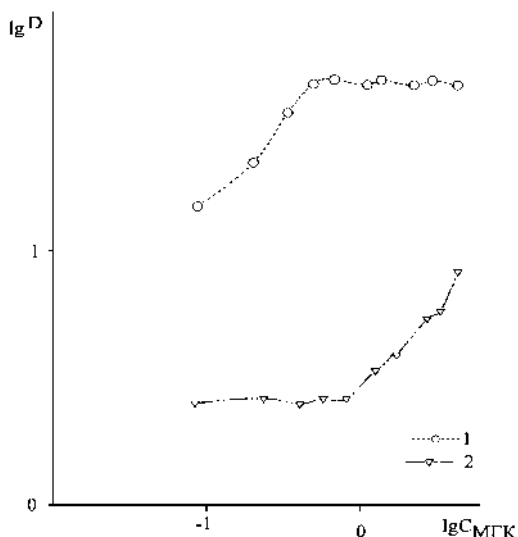


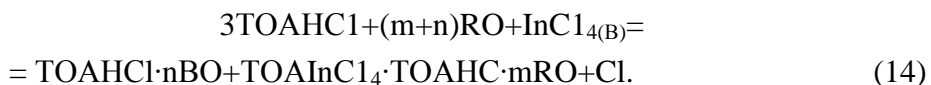
Рис. 1.42. Зависимость $\lg D_{\text{In}}$ индия от концентрации МГК при экстракции растворами: 1 – ТОА; 2 – ТОБДА в бензоле.

Исходные концентрации, моль/л:
 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,5$; $\text{In} = 9,0 \cdot 10^{-3}$; $\text{Cl}^- = 3,5$;
 $\text{МГК} = 0,23$; $\text{Dam} = 0,23$

ке 1.42 приведены зависимости $\lg D_{\text{In}}$ от \lg концентрации МГК при экстракции индия. Как было показано выше, индий извлекается в органическую фазу при экстракции бензольным раствором ТОА в виде комплексного соединения состава $\text{ТОА} \cdot \text{HInCl}_4 \cdot \text{ТОАНCl}$ [163, 164]. С целью выяснения природы влияния МГК на экстракцию индия было определено отношение концентраций $\text{Dam} : \text{In}$ в равновесной органической фазе. Наклоны прямых в билогарифмических координатах $\lg D_{\text{In}} - \lg C_{\text{Dam}}$ соответственно для ТОА и диамина равны 2 и 1 и остаются неизменными во всем исследованном интервале концентраций МГК. Такие же отношения концентраций $\text{DAm} : \text{In}$ найдены и для бензольных растворов аминов без модификаторов.

Таким образом, МГК не влияет на стехиометрию экстракции индия диаминами. Известно [1, 165], что кетоны сольватируют катионы солей аминов. В случае диаминов экстрагентом является не соль диамина, а сам диамин, который, вероятно, не сольватирован метилгексилкетонем.

Экстракция индия из хлоридных растворов бензольным раствором ТОА в присутствии кетона (RO) с учетом основных равновесий может быть описана следующим уравнением:

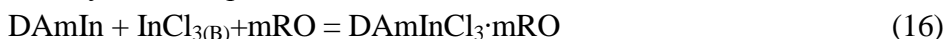


Из материального баланса изменение концентрации индия в органической фазе будет описываться выражением:

$$[\text{TOAHInCl}_4 \cdot \text{TOAHCl} \cdot m\text{RO}] = \\ = (1/m - 2n)(C_{\text{RO}} - nC_{\text{TOA}} + [\text{TOAHCl}] - [\text{RO}]), \quad (15)$$

где C_{RO} и C_{TOA} – исходные концентрации кетона и амина.

При малых концентрациях кетона $[\text{RO}] \rightarrow 0$, а $nC_{\text{TOA}} + [\text{TOAHCl}]$ есть величина постоянная, определяемая константой соответствующего равновесия $\text{TOAHCl} \leftrightarrow \text{TOA} + \text{HCl}$. Следовательно, в этом случае концентрация индия в органической фазе будет расти с ростом концентрации МГК. Из выражения (15) видно, что при $C_{\text{RO}} > C_{\text{TOA}}$ разность $(C_{\text{RO}} - nC_{\text{TOA}}) - [\text{RO}]$ принимает постоянное значение (при условии $C_{\text{In}} \ll C_{\text{TOA}}$), а равновесная концентрация TOAHCl также будет постоянна, то есть экстракция индия не зависит от концентрации МГК, что и подтверждается экспериментально (рис. 1.42). В случае диамина (DAm). основные равновесия могут быть описаны следующим образом:



Из материального баланса для концентрации $\text{DAmInCl}_3 = m$

$$[\text{DAmInCl}_3 \cdot m\text{RO}] = (1/m - n)(C_{\text{RO}} - nC_{\text{TOA}} - [\text{RO}] + n[\text{DAmH}_2\text{Cl}_2]) \quad (19)$$

где C_{RO} и C_{DAm} – соответственно исходные концентрации кетона и диамина.

Из выражения (19) видно, что концентрация индия в органической фазе представлена более сложной зависимостью от концентрации МГК. Вероятно, рост коэффициента распределения индия при $C_{\text{RO}} > nC_{\text{DAm}}$ обусловлен смещением указанных равновесий в сторону образования свободного диамина.

На рисунке 1.42 показано, что экстракция индия повышается с ростом концентрации сольвата $\text{TOAHCl} \cdot 2\text{RO}$ и фактически можно говорить об экстракции бинарным экстрагентом [139]. В случае диамина концентрация сольвата $\text{DAmH}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{RO}$ не оказывает влияния на экстракцию индия, что еще раз подтверждает правильность вывода о различном механизме экстракции индия ТОА и диаминами. Необходимо также отметить, что в изученных системах, как показали предварительные исследования, экстракцию

индия собственно МГК можно не принимать во внимание, поскольку она характеризуется низкими коэффициентами распределения $D_{In} = 0,003-0,02$. Поэтому, очевидно, можно говорить также о наличии синергизма в этих экстракционных системах.

На рисунке 1.43. представлены зависимости $\lg D_{In}$ от логарифма концентрации октилового спирта (РОН) при экстракции индия из сульфатохлоридного водного раствора бензольными растворами, содержащими 0,46; 0,23 и 0,12 моль/л ТОА. Во всех случаях указанные зависимости представлены прямыми с изломом при $C_{РОН}: C_{ТОА} = 2$ ($C_{РОН}$ и $C_{ТОА}$ – исходные концентрации РОН и ТОА). Изменение характера влияния концентрации октилового спирта на коэффициент распределения индия при $C_{РОН}: C_{ТОА} = 2$, очевидно, свидетельствует об образовании дисольвата $ТОА \cdot HCl \cdot 2ROH$.

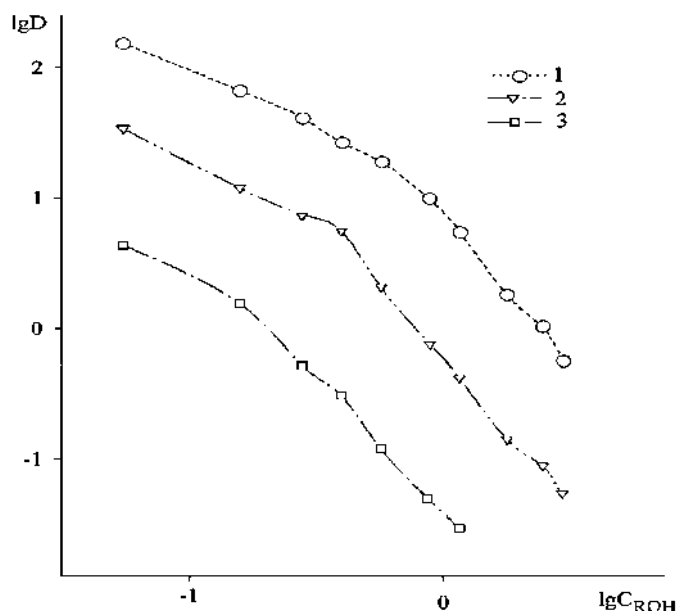


Рис. 1.43. Зависимость коэффициентов распределения индия от концентрации октилового спирта при экстракции бензольными растворами ТОА.

Исходные концентрации, моль/л: 1-ТОА = 0,46; 2- ТОА = 0,23; 3 – ТОА = 0,12; $H_2SO_4 = 0,5$; $In = 9,0 \cdot 10^{-3}$; $Cl^- = 3,5$

Прямые для систем с различными концентрациями ТОА параллельны и, следовательно, для начальных и конечных участков имеют одинаковые угловые коэффициенты (рис. 1.43). Для начальных участков тангенс угла наклона приближается к 1,0 и для конечных – к 2,4.

С целью выяснения природы влияния октанола на экстракцию индия методом сдвига равновесия было определено отношение концентраций $ТОА:In$ в равновесной органической фазе при постоянных отношениях $ОС:ТОА$. Угловые коэффициенты прямых в координатах $\lg D_{In} - \lg C_{ТОА}$ равны единице при $C_{ОС} < 2C_{ТОА}$, а при $C_{ОС} > 2C_{ТОА}$ угловые коэффициенты имеют значение $\sim 0,5$. Последнее может быть обусловлено тем, что при

больших концентрациях ОС экстракция индия самым спиртом становится соизмеримой с экстракцией индия солью амина. С учетом того, что индий извлекается в органическую фазу из хлоридных растворов при экстракции бензольными растворами ТОА в виде комплексного соединения $\text{TOAHInCl} \cdot \text{TOAHCl}$, можно сказать, что введение октанола в систему с ТОА влияет на стехиометрию экстракционного равновесия, то есть исчезает сольватация экстрагируемого комплекса дополнительной молекулой TOAHCl . Аналогичное изменение сольватного числа экстрагируемого комплекса в присутствии н-тетрадеканола имеет место [1, 165] при экстракции железа из хлоридных растворов. Кроме того, необходимо отметить, что в ИК-спектре экстракта индия, содержащего 20% ТОА и 80% октанола, отсутствуют полосы поглощения в области $332\text{--}320\text{ см}^{-1}$, относящиеся в соответствии с данными [161] к колебаниям связей In-Cl иона $[\text{InCl}_4]^-$. Иными словами, введение спирта в экстракционную систему оказывает влияние как на стехиометрию экстракционного равновесия, так и на состав экстрагирующихся комплексных соединений. Кроме того, спирты, как известно [166], сольватируют соли аминов, при этом параметры сольватации металлокомплексных солей в 2–2,5 раза меньше параметров сольватации простых солей аминов [159]. По-видимому, все перечисленные факторы и обуславливают подавление экстракции индия ТОА с ростом концентрации октанола.

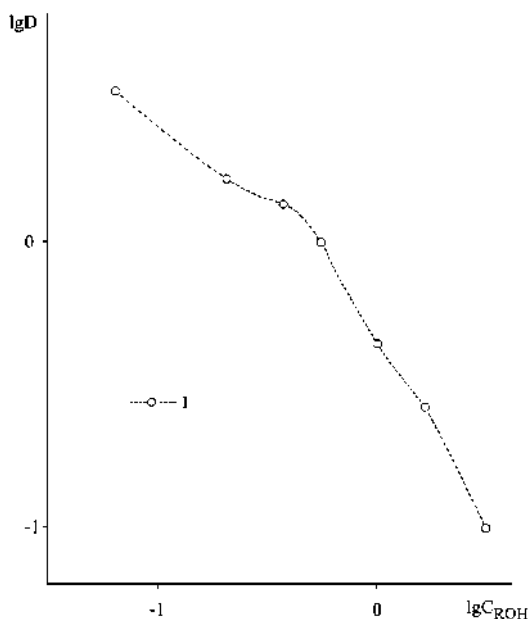


Рис. 1.44. Зависимость коэффициентов распределения индия от концентрации октанола при экстракции бензольными растворами ТОЭДА.

Исходные концентрации, моль/л:

ТОЭДА = 0,12; H_2SO_4 = 0,5; $\text{In} = 9,0 \cdot 10^{-3}$; Cl^- = 3,5

Как было отмечено выше, для данных, приведенных на рис. 1.43, на начальном участке тангенс угла наклона приближается к единице, а на конечном – к 2,4. Несколько неожиданным является тот факт, что характер влияния октилового спирта на экстракцию индия в случае использования ТОЭДА (рис. 1.44) аналогичен характеру влияния ОС при экстракции ТОА. В системе с ТОЭДА изменение характера влияния октилового ОС на $\lg D_{\text{In}}$ наблюдается при отношении $\text{РОН}:\text{ТОЭДА}=4$. Отношение в органической фазе ТОЭДА: In приближается к единице при $\text{C}_{\text{РОН}}:\text{C}_{\text{ТОА}}<4$ и к 0,5 при $\text{C}_{\text{ОС}}:\text{C}_{\text{ТОА}}>4$. ТОЭДА экстрагирует индий в данных экстракционных системах по механизму присоединения в виде комплексного соединения состава $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4(\text{C}_2\text{H}_4)\text{N}\cdot\text{InCl}_3$.

Как показано выше, характер влияния МГК на экстракцию индия ТОА принципиально отличается от характера влияния МГК на экстракцию индия ТОЭДА. Аналогичный характер влияния концентрации спирта на $\lg D_{\text{In}}$ при экстракции ТОА и ТОЭДА может быть объяснен, если принять во внимание возможность сольватации спиртом не только соли амина, но и самого амина, как показано в [1].

Изучение экстракции металлов – индия, железа, висмута, ТОА и диаминами позволило разработать способ извлечения металлов из водных сред [167] и получать насыщенные металлами экстракты для их дальнейшего использования в низкотемпературном экстракционно-пиролизическом методе получения функциональных композитов.

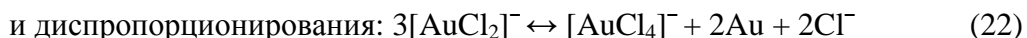
Цирконий (IV) весьма склонен к образованию в водных растворах анионных комплексных соединений с различными лигандами [11] и поэтому для экстракции могут быть использованы экстрагенты разной природы. При экстракции гексафторцирконата калия из сернокислых растворов сульфатом три-н-октиламония цирконий (IV) переходит в органическую фазу в виде аниона $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ [168]. В сульфатофторидных растворах цирконий образует смешанные сульфатофторидные комплексные соединения [169], что и приводит, как установлено нами, к подавлению экстракции циркония из указанных растворов [168]. Из сульфатных растворов при достаточно высокой концентрации кислоты цирконий (IV) экстрагируется аминами в виде анионов $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_4]^{4-}$. Экстракция Zr (IV) из галогенидных растворов имеет место только при достаточно высоких концентрациях галогенидов и минеральных кислот [1, 111]. При экстракции аминами цирконий извлекается в органическую фазу в виде комплексного аниона $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$. Из нитратохлоридных растворов экстрагируются смешанные комплексные анионы $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$. Цирконий из оксалатно-нитратных растворов экстрагируется аминами в виде комплексного аниона $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ [1]. Однако при экстракции из указанных растворов наблюдается образование третьей жидкой фазы. Использование оксалатно-хлоридных растворов позволяет исключить этот недостаток. В этой связи экстракцию циркония проводили из оксалатных растворов, а в качестве анионообменного экстрагента использовали три-н-октиламин [170]. Более

того, после частичной отгонки бензола из экстрактов удастся повысить концентрацию в них циркония до 0,4 моль/л. При введении в экстракционную систему модификатора – МГК коэффициенты распределения циркония еще более повышаются [170]. Таким образом, экстракция циркония (IV) из оксало-латно-хлоридных растворов может успешно использоваться для получения насыщенных цирконием органических фаз в экстракционно-пиролитическом методе синтеза композитов на основе оксидов циркония.

Поведение золота, серебра и платины в экстракционных процессах в значительной степени определяется состоянием их ионов в исходных водных растворах. Для золота и серебра характерна способность к комплексообразованию с кислород-, азот- и серосодержащими лигандами, известны внутрикомплексные соединения. Координационные числа, характерные для серебра – 2, 3, 4; для Au (III) – 4, Au (I) – 2 [171]. Для комплексов Au (III) ряд устойчивости имеет следующий вид: $\text{SO}_4^{2-} \ll \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{CNS}^- < \text{I}^- < \text{OH}^- < \text{NH}_3 \ll \text{CN}^-$, а для комплексов Au (I): $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{CNS}^- < \text{I}^- < \text{NH}_3 < \text{OH}^- < \text{Thio} < \text{S}_2\text{O}_3^{2-} < \text{SO}_3^{2-} < \text{S}^{2-} < \text{CN}^-$ [171].

Очевидно, что экстракты, полученные экстракцией цианидных комплексов БМ из водных растворов, образующихся, например, при использовании цианидного выщелачивания для извлечения БМ из обогащенного передела минерального сырья, не могут быть подвергнуты пиролизу. В процессах выщелачивания золота и серебра предлагают использовать тиокарбамидные растворы [172], наиболее перспективным методом извлечения металлов из которых может быть жидкостная экстракция [5, 111]. С учетом возможности использования таких систем в экстракционно-пиролитическом методе получения функциональных материалов с благородными металлами в данном разделе представлены результаты именно таких исследований.

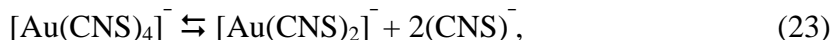
Au (III) существует в виде $[\text{AuCl}_4]^-$ во всей области концентраций HCl [171]. При избытке золота образуется растворимый комплекс $[\text{AuCl}_2]^-$. Ввиду кинетических затруднений устойчивость хлоридных комплексов золота в кислых растворах контролируется процессами распада:



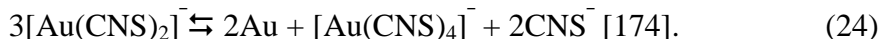
Таким образом, хлоридный комплекс Au (I) при комнатной температуре оказывается метастабильным.

Растворимость AgCl в растворах соляной кислоты или хлоридов щелочных металлов еще меньше, чем в воде, однако при возрастании концентрации хлорид-ионов растворимость начинает увеличиваться из-за перехода серебра в раствор в виде комплексных анионов. Так, при концентрации KCl 0,1–0,5 М в растворе преимущественно образуется комплексный анион $[\text{AgCl}_2]^-$, а при увеличении концентрации KCl > 1,5 М преобладает комплекс $[\text{AgCl}_4]^{3-}$, в промежуточной области концентраций KCl в растворе сосуществуют оба эти комплекса, а также комплекс $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ [173].

Тиоцианатные комплексы известны и для Au (I) и для Au (III). Комплекс Au(III) самовосстанавливается по схеме:



образующийся комплекс золота (I) диспропорционирует по уравнению



Растворение серебра и его соединений в растворах тиоцианатов сопровождается образованием промежуточной твердой фазы тиоцианата серебра и последующим его растворением с образованием комплексных ионов. В растворе существуют комплексные ионы $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CNS})_3]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CNS})_4]^{3-}$ [175, 176]. Состав комплексных ионов зависит от концентрации тиоцианат-ионов в растворе. Например, очевидна тенденция упрочнения комплексов одновалентного золота по сравнению с трехвалентным: гало-генидные комплексы Au (I) при комнатной температуре почти полностью диспропорционируют на Au (III) и Au, у тиоцианатных комплексов при равновесии уже значительная часть золота находится в виде $[\text{Au}(\text{CNS})_2]^-$.

Переход к аддендам с более сильными восстановительными свойствами приводит к тому, что такой сильный восстановитель, как тиокарбамид образует комплексы только с одновалентным золотом. В тиокарбамидных растворах золото образует комплексный ион $[\text{AuThio}_2]^+$ [177]. Его гидролиз начинается при pH 5,5-6 и сопровождается появлением соломенно-желтой окраски, что связано с образованием коллоидного раствора сульфида золота. Для предотвращения гидролиза растворы необходимо подкислять до pH = 3.

В отличие от золота серебро образует с тиокарбамидом целый ряд устойчивых мооядерных и биядерных комплексов состава $[\text{Ag}(\text{Thio})_n]^+$, где $n = 1; 1,5; 2; 3; 4$ [178, 179]. При комплексообразовании серебра с тиокарбамидом и тиоцианат-ионами в водно-диоксановых и водно-ацетоновых растворах имеет место упрочнение связей $\text{Ag}^+ - \text{CNS}^-$ и $\text{Ag}^+ - \text{Thio}$ по сравнению с однородными комплексами [180]. При этом добавление избытка тиоцианат-ионов, например, к комплексу $[\text{AgThio}_4]^+$ приводит к полному замещению молекул тиокарбамида на тиоцианат-ионы, а при добавлении избытка тиокарбамида к комплексу $[\text{Ag}(\text{CNS})_4]^{3-}$ замещение одного лиганда другим происходит до образования комплекса $\text{AgCNS}(\text{Thio})_3$.

Для экстракционного извлечения и концентрирования БМ из растворов используют нейтральные кислород- и серосодержащие экстрагенты. Данные по экстракции БМ систематизированы в монографиях [1, 14, 111]. Из хлоридных, бромидных и иодидных растворов серебро хорошо извлекается высокоактивными растворителями, такими как ТБФ, циклогексанон, метилбутилкетон, метилизоамилкетон, бутиловый спирт. ТБФ, являясь активным растворителем, хорошо извлекает серебро не только из бромидных, но и из хлоридных, сульфато-хлоридных и тиоцианатных растворов [181]. В отсутствие специально вводимых добавок из сульфато-

тиокарбамидных растворов серебро извлекается лишь частично. Извлечение увеличивается при повышении концентрации сульфата натрия. По-видимому, при этом экстрагируются ионные ассоциаты состава $[\text{Ag}(\text{Thio})_n^+ \cdot \text{HSO}_4^-]$ [182, 183].

Главные особенности поведения золота при экстракции его из хлоридных растворов заключаются в специфике зависимостей $D_{\text{Au}} = f(C_{\text{HCl}})$ и $D_{\text{Au}} = f(C_{\text{Au}})$, обусловленной своеобразием состояния золота в водных и неводных хлоридных средах [111]. Уже при незначительной концентрации соляной кислоты ацидокомплекс $[\text{AuCl}_4]^-$ должен быть практически единственной формой существования Au (III) в водных растворах. Поэтому при экстракции из таких растворов процесс образования комплекса $[\text{AuCl}_4]^-$ не может лимитировать полноту извлечения золота. В действительности кривые зависимостей $D_{\text{Au}} = f(C_{\text{HCl}})$ в ряде случаев имеют не только восходящую, но и ниспадающую ветвь. Учитывая сказанное, сопоставлять экстракционную способность различных растворителей по отношению к Au (III) можно, пользуясь лишь данными, полученными в условиях, сопоставимых по концентрации металла и кислоты. Судя по ним, наиболее полно извлекают золото кетоны, особенно метилизобутилкетон, несколько хуже извлекает золото этилацетат, далее следует изоамиловый спирт, диэтиловый эфир, изоамилацетат, диизопропиловый эфир [111]. В широком диапазоне концентраций Au (III) эффективно извлекает ТБФ [111, 184] и ТОФО [184]. В органическую фазу экстрагируется HAuCl_4 . Комплексная кислота HAuCl_4 экстрагируется в гидратированной и сольватированной форме (по гидратно-сольват-ному механизму). Извлекаемые трибутилфосфатом соединения имеют общую формулу $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{ТБФ} \cdot n\text{H}_2\text{O} \dots [\text{AuCl}_4]^-$ и представляют собой ионные ассоциаты, катионная часть которых имеет переменный состав. В случае разбавленных растворов ТБФ вода не входит в состав соединений ($n = 0$), а при постепенном переходе к 100% ТБФ значение n возрастает до трех. В присутствии небольших количеств тиоцианат-ионов золото способно хорошо экстрагироваться из разбавленных растворов соляной кислоты такими растворителями, как метилизобутилкетон, и смесью ТБФ с диэтиловым эфиром [111].

Экстракция золота из тиокарбамидных растворов с учетом катионного характера тиокарбамидного комплекса золота исследована в присутствии анионообразующих реагентов, например тетранитродиаминокобальтата аммония. 2,4,6-тринитрофенол извлекает золото более чем на 50% из кислых водных растворов [185]. Динитрофенол – более слабая кислота и, соответственно, она менее эффективна. Введение в систему карбоновых кислот не улучшает извлечение золота. ТБФ количественно извлекает золото только из разбавленных тиокарбамидных растворов [5, 111].

Нейтральные серосодержащие реагенты (R_2S) такие, как органические сульфиды, сульфиды нефти, кетосульфиды, производные тиомочевины широко применяются для экстракционного извлечения благородных

металлов [186]. Органические сульфиды, диалкилсульфиды и сульфиды нефти характеризуются высокой избирательностью и эффективностью при экстракции золота и серебра из хлоридных растворов [187, 188]. Экстракция золота, в отличие от экстракции серебра, зависит также от стерических эффектов и уменьшается с удлинением радикалов в R_2S [187]. По этой причине, по-видимому, не наблюдается столь существенного, как для серебра, увеличения экстракции при переходе от диалкилсульфидов к сульфидам нефти. Процесс экстракции золота сопровождается образованием только одного сольвата $AuCl_3 \cdot S$ [187]. Таким образом, для трудно протонирующихся органических сульфидов типичная для кислородсодержащих соединений экстракция в форме комплексной металлокислоты не имеет места.

Кетосульфиды по своей экстракционной способности превосходят индивидуальные и нефтяные сульфиды [187, 188]. Механизм экстракции кетосульфидами не отличается от механизма экстракции индивидуальными органическими сульфидами. Макроциклические соединения, содержащие в качестве гетероатомов серу, азот и кислород, перспективны как избирательные экстрагенты для БМ [189]. Наличие в молекулах макроциклов разнообразных донорных атомов расширяет их комплексообразующие и экстракционные свойства и создает дополнительные возможности для варьирования селективности. Предложено большое количество макроциклических соединений, селективно извлекающих серебро [189–191]. Относительно доступный промышленный реагент пропиконазол рекомендован в качестве группового экстрагента БМ: золота, палладия, платины [192].

В серноокислых и хлоридных растворах ДФТМ является эффективным экстрагентом и извлекает серебро количественно из 0,1–10 N H_2SO_4 или HCl [219]. ДФТМ селективно извлекает золото из хлоридных растворов [111], только в отличие от серебра, эффективная экстракция золота происходит при концентрации соляной кислоты более 1 моль/л (при меньших концентрациях HCl наблюдается плохой материальный баланс). Следует подчеркнуть, что при экстракции золота и серебра ДФТМ не экстрагируются Fe, Co, Ni, Zn, поэтому они легко могут быть отделены от благородных металлов.

Экстракция серебра 100-процентным ТБФ из серноокислых растворов, содержащих тиоцианат-ионы, характеризуется высокими коэффициентами распределения (IgD достигает значения 1,5). В то же время на практике из-за высоких вязкости и плотности используют растворы ТБФ в различных разбавителях. 50-процентный раствор ТБФ в бензоле плохо экстрагирует серебро из серноокислых растворов с малым содержанием CNS^- -ионов. Экстракция еще более подавляется с ростом концентрации CNS^- -ионов в водном растворе (рис. 1.45) [193]. Бензольный раствор, содержащий 0,022 моль/л ДФТМ, экстрагирует серебро из сульфатороданидных растворов с низкими коэффициентами распределения (рис. 1.45). Экс-

тракция серебра из тиоцианатных растворов значительно улучшается при использовании смеси 1,80 моль/л ТБФ и 0,22 моль/л ДФТМ в бензоле (рис. 1.45). Очевидно, что повышение коэффициентов распределения серебра на ~ 3 порядка при использовании смеси экстрагентов в сравнении с индивидуальными экстрагентами не может быть обусловлено аддитивной экстракцией, а является следствием синергизма.

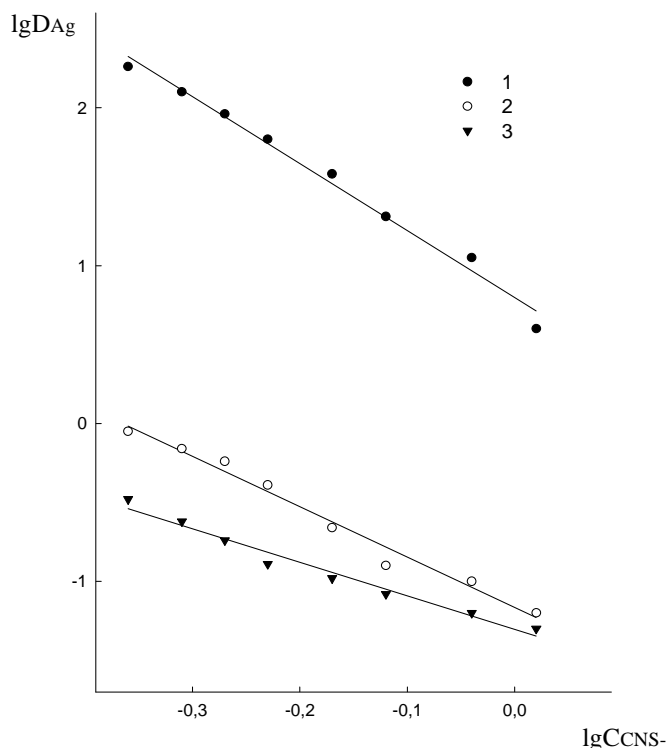


Рис. 1.45. Зависимость коэффициентов распределения серебра при экстракции растворами ТБФ и ДФТМ (1), ТБФ (2), ДФТМ (3) в бензоле от концентрации

CNS^- -ионов. Исходные концентрации, моль/л:

$\text{Ag} = 4 \cdot 10^{-3}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,1$; ТБФ=1,8 (1,2); ДФТМ=0,2 (1); ДФТМ = 0,02 (3)

Как и при экстракции индивидуальными экстрагентами, экстракция серебра смесью ДФТМ +ТБФ подавляется с ростом концентрации CNS^- -ионов в исходном водном растворе. Это может быть обусловлено и конкурирующей экстракцией роданистоводородной кислоты, и образованием в водной фазе не экстрагирующихся высокозарядных комплексов серебра. Рост коэффициентов распределения серебра с повышением кислотности исходных водных растворов (рис. 1.46) свидетельствует в пользу второй причины.

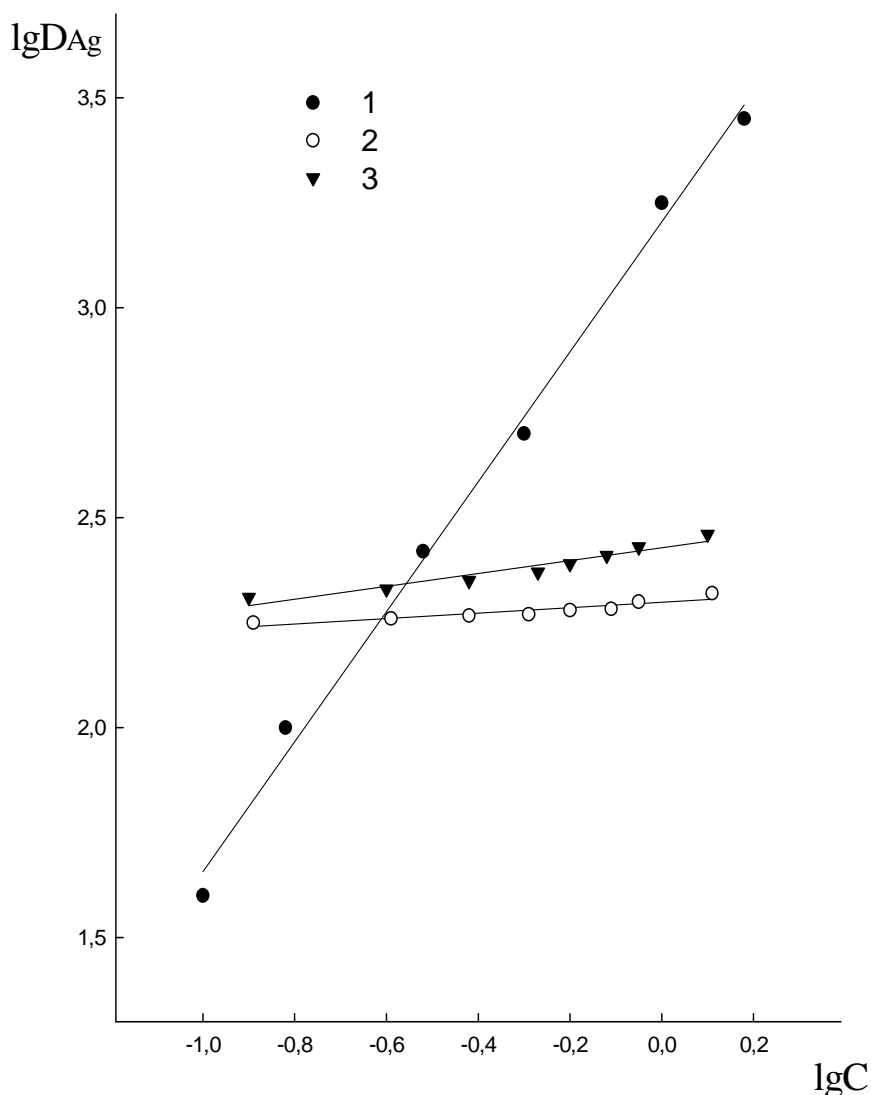


Рис. 1.46. Зависимость коэффициентов распределения серебра при экстракции растворами ТБФ и ДФТМ в бензоле от концентрации серной кислоты (1), МГК (2) и октанола (3). Исходные концентрации, моль/л: $\text{Ag} = 0,004$; $\text{CNS}^- = 0,44$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,10$ (2,3); ТБФ = 1,80; ДФТМ = 0,22

Тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Ag}}$ от $\lg C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ (рис. 1.46) приближается к 1, то есть отношение $\text{H}^+ : \text{Ag}^+$ в органической фазе равно 2, следовательно, экстрагируемый комплекс серебра имеет состав $\text{H}_2\text{Ag}(\text{CNS})_3$. Причиной подавления экстракции серебра, по-видимому, является образование в водной фазе комплексов $\text{Ag}(\text{CNS})_4^{3-}$, образующихся в растворе с ростом концентрации CNS^- ионов. Коэффициенты распределения серебра возрастают пропорционально росту концентрации ДФТМ в первой степени, то есть отношение ДФТМ: $\text{Ag} = 1 : 1$ [193]. Таким образом, серебро экстрагируется в виде ассоциата $\text{H}_2\text{Ag}(\text{CNS})_3$

·ДФТМ ·nТБФ. На экстракцию серебра смесью ДФТМ и ТБФ практически не влияет диэлектрическая проницаемость (D_p) разбавителя. При частичной замене бензола ($D_p = 2,28$) на октанол ($D_p = 10,34$) и метилгексилкетон ($D_p = 10,3$) коэффициенты распределения серебра остаются на одном уровне (рис. 1.46), что, по-видимому, указывает на высокую прочность экстрагируемого ассоциата серебра. Изменение концентрации H_2SO_4 от 0,1 до 3,0 моль/л в исходном водном растворе мало влияет на коэффициенты распределения серебра при экстракции бензолными растворами ДФТМ и ТБФ [193]. Это позволяет сделать вывод о том, что протоны и SO_4^{2-} -ионы не входят в состав экстрагирующегося комплекса. Повышение концентрации Cl^- -ионов в исходном водном растворе от 0,003 до 3,5 моль/л приводит к росту экстракции серебра [193], что связано с повышением концентрации экстрагируемых комплексов. Тангенс угла наклона указанной зависимости при концентрации Cl^- -ионов $> 0,3$ моль/л в билогарифмических координатах приближается к единице, что указывает на наличие экстрагируемого комплексного соединения с соотношением $Ag: Cl^- = 1: 1$.

Рост концентрации тиокарбамида в исходном водном растворе приводит к уменьшению коэффициентов распределения серебра [193]. Как было показано выше, серебро в водных растворах образует с тиокарбамидом моно- и биядерные комплексы различного состава. Подавление экстракции серебра с увеличением концентрации Thio скорее всего обусловлено образованием в водном растворе не экстрагирующихся высших тиокарбамидных комплексов серебра. Химический анализ реэкстрактов показал, что отношение Thio и Ag^+ в экстрагируемом комплексе равно 1: 1. В диапазоне концентраций ТБФ от 50 до 100 об. % отношение ТБФ: Ag приближается к трем [193]. На основании этого сделан вывод, что серебро экстрагируется в форме комплекса состава $AgClThio(ТБФ)_3(H_2O)_x$. При малых концентрациях Thio при экстракции смесью ТБФ с ДФТМ из солянокислых растворов коэффициенты распределения серебра увеличиваются примерно на порядок [194] по сравнению с 1,82 моль/л раствором ТБФ в бензоле. Повышение концентрации Thio в водном растворе резко снижает коэффициенты распределения серебра, что позволяет реэкстрагировать серебро из тиокарбамидных растворов [195, 196].

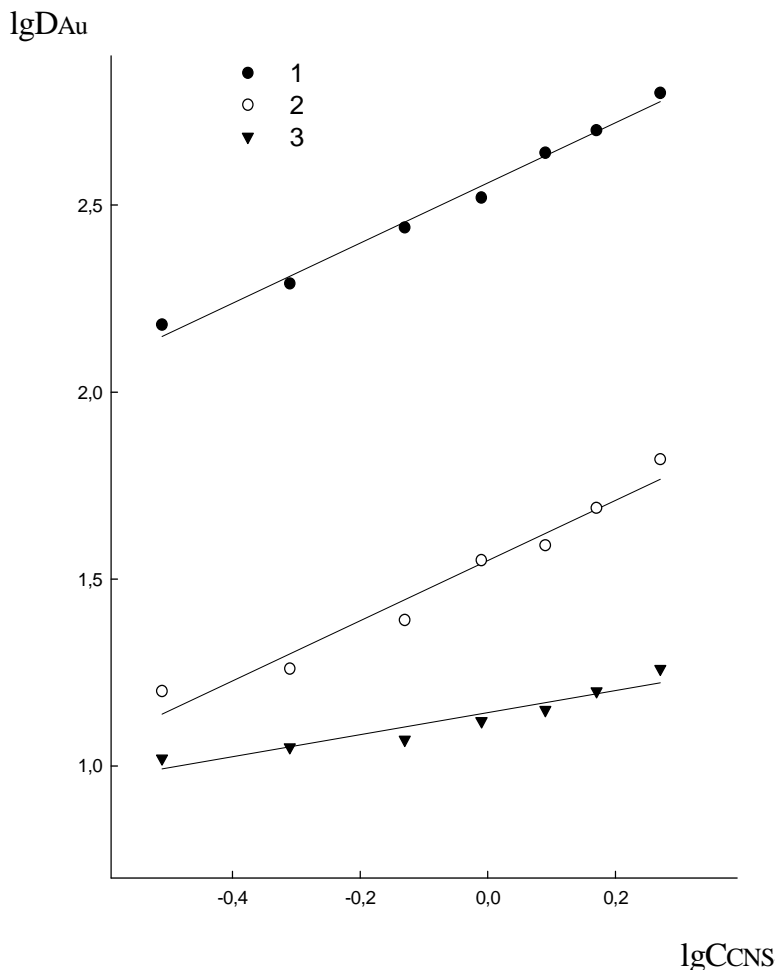


Рис. 1.47. Зависимость коэффициентов распределения золота при экстракции растворами ТБФ и ДФТМ в бензоле от концентрации CNS^- -ионов.

Исходные концентрации, моль/л: $\text{Au} = 0,004$; $\text{HCl} = 0,05$; $\text{ТБФ} = 1,8$; $\text{ДФТМ} = 0,22$ (1); $\text{ДФТМ} = 0,02$ (2)

В отличие от серебра при экстракции золота ДФТМ, ТБФ и их смесью с ростом концентрации CNS^- -ионов в исходном водном растворе коэффициенты распределения золота возрастают (рис. 1.47). Кроме того, золото, в отличие от серебра, довольно неплохо экстрагируется бензольным раствором 1,82 моль/л ТБФ + 0,02 моль/л ДФТМ. Экстракция золота возрастает примерно на порядок при использовании смеси указанных экстрагентов (рис. 1.47). На рис. 1.48 приведены зависимости коэффициентов распределения золота от концентрации HCl и H_2SO_4 . Из данных, приведенных на рис. 1.47 и 1.48, следует, что отношение $\text{H}^+ : \text{Au}^+ : \text{CNS}^-$ в органической фазе составляет 2: 1: 1.

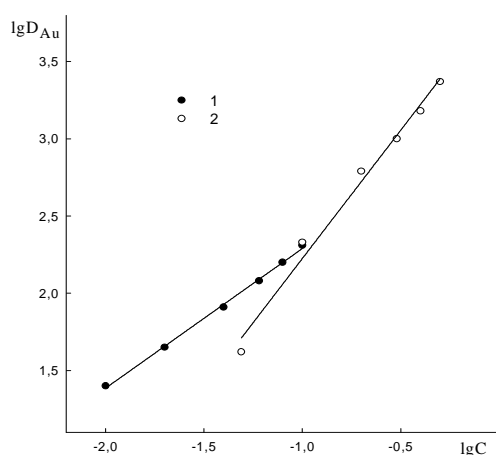


Рис. 1.48. Зависимость коэффициентов распределения золота при экстракции растворами ТБФ и ДФТМ в бензоле от концентрации H_2SO_4 (1) и HCl (2).

Исходные концентрации, моль/л:

$\text{Au} = 0,004$; $\text{CNS}^- = 0,96$; ТБФ = 1,80;
ДФТМ = 0,22

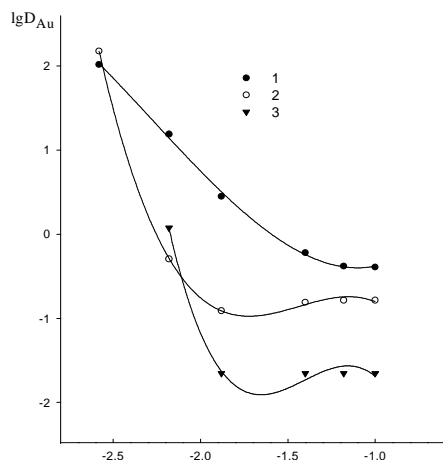


Рис. 1.49. Зависимость коэффициентов распределения золота при экстракции бензольными растворами ТБФ и ДФТМ (1), ТБФ (2), ДФТМ (3) от концентрации Thio .

Исходные концентрации, моль/л:

$\text{Au} = 0,004$; $\text{HCl} = 1,0$; ТБФ = 1,8 (1,2);
ДФТМ = 0,22 (1); ДФТМ = 0,02 (2)

Как отмечалось выше, трехвалентное золото в тиоцианатных растворах восстанавливается до одновалентного, значит, можно предположить, что золото экстрагируется в виде комплекса $\text{H}_2\text{AuCl}_2\text{CNS} \cdot x\text{ДФТМ} \cdot y\text{ТБФ}$. Подобные комплексы характерны для золота (III). В частности, известны разногалогенидные и галогениднотиоцианидные комплексные соединения золота [197].

Изучена зависимость коэффициентов распределения золота при экстракции растворами ТБФ или ДФТМ в бензоле, а также их смесью из хлоридных растворов от концентрации тиокарбамида в водной фазе (рис. 1.49).

В спектрах поглощения исходных водных растворов, записанных при комнатной температуре, имеется ассиметричная полоса поглощения с максимумом при ~ 310 нм. Преобразование нормальных спектров указанных растворов во вторые производные $d^2A/d^2\lambda$ позволило разрешить две полосы с минимумами при 308 и 323 нм. Эти полосы присутствуют и в спектрах экстрактов, полученных из водных растворов с исходной концентрацией тиокарбамида менее 0,01 моль/л. Такой вид спектров характерен для водных растворов $[\text{AuCl}_4]^-$ [194] и, очевидно, свидетельствует о том, что при этих условиях высокие коэффициенты распределения золота обусловлены тем, что в органическую фазу Au извлекается преимущественно в форме тетрахлораурат-иона. С ростом концентрации тиокарбамида интенсивность указанных полос в спектрах как водных, так и органических растворов снижается. Поглощение в области $\sim 300\text{--}400$ нм в спек-

трах экстрактов, полученных из бесцветных водных растворов с большим избытком тиокарбамида, отсутствует, что, по-видимому, обуславливает характер кривых на рис. 49.

Образующиеся тиокарбамидные комплексы золота практически не экстрагируются индивидуальными экстрагентами и слабо экстрагируются смесью ДФТМ с ТБФ. Повышение концентрации индивидуальных экстрагентов приводит к росту коэффициентов распределения золота, в частности, для 100% ТБФ значение $\lg D_{Au}$ приближается к 1. К некоторому росту экстракции золота приводит повышение кислотности исходного водного раствора или концентрации золота в исходной водной фазе. Наибольший рост коэффициентов распределения золота наблюдается при введении в тиокарбамидные растворы тиоцианат-ионов.

Линейный вид изомолярных серий (зависимости коэффициентов распределения золота и серебра от молярного соотношения $Thio$ и $NaCNS$ в исходном водном растворе), по-видимому, свидетельствует о том, что смешанные тиокарбамидно-тиоцианатные комплексы золота в органическую фазу не извлекаются. Как было показано выше, золото из тиоцианатных растворов экстрагируется смесью ДФТМ и ТБФ в виде комплекса состава H_2AuCl_2CNS , сольватированного молекулами ТБФ и ДФТМ. При высоких концентрациях тиомочевина золото практически не экстрагируется смесью ДФТМ с ТБФ. Это позволяет сделать заключение, что тиомочевина не переходит в органическую фазу вместе с золотом и, следовательно, такие экстракты могут быть использованы без лишних проблем в экстракционно-пиролитическом методе синтеза материалов.

Золото и платина с высокими коэффициентами распределения экстрагируются солями аминов и ЧАО [111, 198-200]. Хлоридом тетраоктиламмония золото экстрагируется из галогенидных растворов в виде комплексного аниона $[Au\Gamma_4]^-$ ($\Gamma - Cl, Br$) [200]. При экстракции $HAuCl_4$ избытком этого экстрагента наблюдается количественное извлечение золота в органическую фазу независимо от условий (от $C_{HCl} = 2$ моль/л до pH 8). В отличие от солянокислых растворов при экстракции золота солями ЧАО из царской водки с ростом концентрации последней коэффициенты распределения золота снижаются от $\lg D = 2,8$ до $\lg D = 0,8$ [111, 198]. По-видимому, это обусловлено увеличением концентрации NO_3^- ионов, которые затрудняют ионный обмен $AuCl_4^-$. Тот факт, что золото экстрагируется из растворов царской водки, как и из хлоридных растворов, в виде $AuCl_4^-$, подтвержден данными УФ спектроскопии. При равных концентрациях золота и экстрагента экстракция уменьшается в ряду $HCl > \text{царская водка} > HBr$.

Исследована экстракция золота из хлоридных растворов бензолными растворами тетраалкилалкилендиаминов ТОЭДА, ТОБДА и ТОГДА (рис. 1.50), в том числе и в присутствии в водной фазе тиомочевина. Необходимо отметить, что при концентрации тиомочевина в исходной водной фазе, превышающей 0.05 моль/л, растворы окрашены в желтый цвет, а выше этой концентрации растворы бесцветны. Известно [197] и уже

отмечалось в этом разделе, что добавление тиомочевины в хлоридные растворы золота (III) может приводит к восстановлению последнего до одновалентного с образованием при избытке тиомочевины комплексного соединения $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{Cl}$. Желтая окраска раствора указывает, по-видимому, на присутствие при концентрации тиомочевины менее 0,05 моль/л трехвалентного золота, не связанного в комплекс с тиомочевинной.

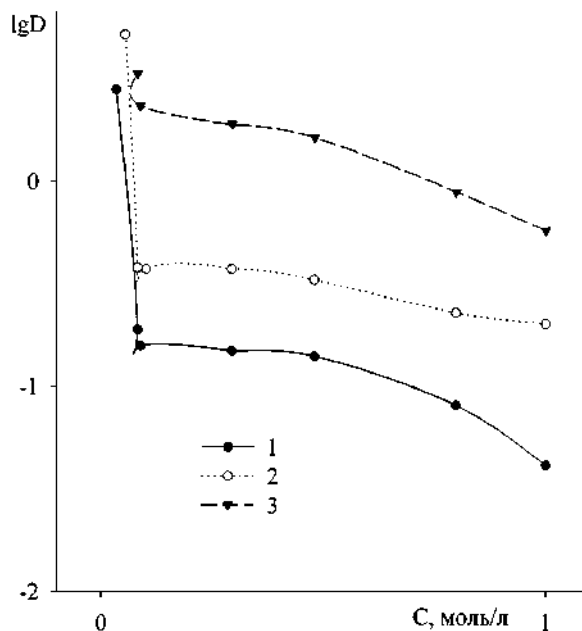


Рис. 1.50. Зависимость коэффициентов распределения золота от концентрации тиомочевины при экстракции 5-процентными бензольными растворами:
1 – ТОБДА; 2 – ТОЭДА; 3 – ТОГДА.

Исходные концентрации, моль/л: $\text{Cl}^- = 0,56$; $\text{Dam} = 0,23$

В спектрах поглощения исходных водных растворов, окрашенных в желтый цвет, имеется интенсивная ассиметричная полоса поглощения с максимумом при ~ 310 нм. Преобразование нормальных спектров указанных растворов во вторые производные $d^2A/d^2\lambda$, позволило разрешить две полосы с минимумами при 308 и 323 нм. Эти полосы присутствуют и в спектрах экстрактов со всеми тетраоктилалкилендиаминами, полученных из водных растворов с исходной концентрацией тиомочевины менее 0,05 моль/л. Такой вид спектров характерен для водных растворов $[\text{AuCl}_4]^-$ [196] и, очевидно, свидетельствует о том, что в этих условиях золото в органическую фазу извлекается в виде такого аниона.

С ростом концентрации тиомочевины интенсивность указанных полос при 308 и 323 нм в спектрах как водных, так и органических растворов снижается. Полосы поглощения в области ~ 300 –400 нм в спектрах экстрактов, полученных при экстракции тетраоктилалкилендиаминами из

бесцветных исходных водных растворов золота с большим избытком тиомочевины, не проявляются.

При низких концентрациях тиомочевины золото сравнительно хорошо экстрагируется всеми тремя тетраоктилалкилендиаминами, вероятно, по анионообменному механизму в форме $[\text{AuCl}_4]^-$ (рис. 1.51). При концентрациях тиомочевины более 0,05 моль/л диамины ТОБДА и ТОЭДА практически не извлекают золото в органическую фазу, в то время как ТОГДА в заметной степени экстрагирует золото из указанной водной фазы. В области малых концентраций тиомочевины с ростом концентрации Cl^- -ионов в водной фазе коэффициенты распределения золота повышаются для всех диаминов. В то же время при экстракции ТОЭДА зависимость $\lg D_{\text{Au}}$ от концентрации Cl^- -ионов имеет иной характер по сравнению с экстракционными системами на основе диаминов ТОБДА и ТОГДА.

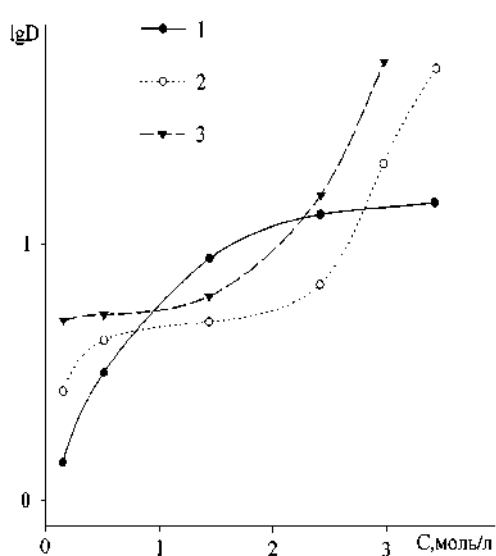


Рис. 1.51. Зависимость коэффициентов распределения золота от концентрации NaCl при экстракции 5-процентными бензольными растворами: 1 – ТОЭДА; 2 – ТОГДА; 3 – ТОБДА. Исходные концентрации, моль/л: $\text{Thio} = 0,05$; $\text{Dam} = 0,23$

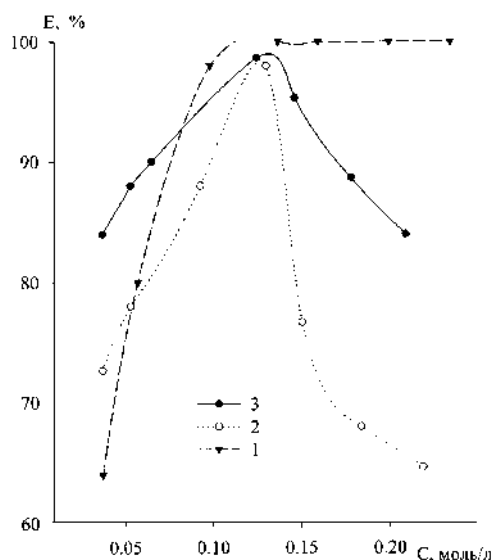


Рис. 1.52. Извлечение золота в органическую фазу в зависимости от концентрации диаминов в бензоле: 1– ТОЭДА; 2– ТОБДА; 3 – ТОГДА. Исходные концентрации, моль/л: $\text{Thio} = 0,05$; $\text{Cl}^- = 0,56$ моль/л

Аномальный характер имеют зависимости извлечения золота в органическую фазу от концентрации экстрагентов при $\text{C}_{\text{Thio}} = 0,05$ моль/л (рис. 1.52). Для диаминов ТОБДА и ТОГДА эти зависимости имеют вид кривых, проходящих через максимум, а для ТОЭДА извлечение золота сначала увеличивается, а затем остается на уровне ~100%. При концентрации тиомочевины 0,3 моль/л в исходных водных растворах эти зависимости в билогарифмических координатах имеют линейный характер.

Тангенс угла наклона прямых для экстракционных систем с ТОГДА ~ 2 , а для ТОЭДА и ТОБДА ~ 1 .

Экстракция платиновых металлов аминами изучена достаточно хорошо, так как этот процесс представляет интерес для промышленного применения [11]. В галогенидных растворах платина существует в виде комплексов PtX_6^{2-} и PtX_4^{2-} и в виде таких комплексных анионов извлекается в органическую фазу [5]. Исследована экстракция платины и палладия вторичными диоктилалкилендиаминами $\text{R}_2\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_2)_n \cdot 2\text{HCl}$ и третичными тетраоктилалкилендиаминами $\text{R}_2\text{N}_2(\text{CH}_2)_n \cdot 2\text{HCl}$ ($n=2,4,6$) [202, 203]. По экстракционной способности к платине диамины превосходят ТОА и располагаются в ряд: ТОЭДА > ТОБДА > ТОГДА. По отношению к палладию эта последовательность имеет обратный порядок. Тетраоктилалкилендиамины являются более эффективными экстрагентами для хлоркомплексов платины и палладия, чем ТОА. Тогда, как диоктилалкилендиамины экстрагируют эти металлы намного хуже ТОА. Для получения насыщенных платиной органических фаз для последующего пиролиза были выбраны два варианта экстракционных систем. В качестве исходного водного раствора использовали раствор платины в 0.01 М HCl , предварительно прокипяченном с тиоцианатом натрия. Экстракцию проводили бензольным раствором 1.82 моль/л ТБФ+0.02 моль/л ДФТМ. В качестве альтернативного варианта использовали трехкратную экстракцию платины 0.23 моль/л раствором ТОА в бензоле из водных растворов, содержащих 0.026 моль/л платины. Для удаления избытка соляной кислоты, увеличение концентрации которой в водной фазе резко снижает коэффициенты распределения платины, исходный раствор упаривали на плитке до влажных солей, затем разбавляли водой.

Систематизация литературных данных по экстракции металлов – благородных, редкоземельных, переходных, непереходных, позволяет определить эффективные экстракционные системы для получения насыщенных металлами экстрактов с целью их использования в экстракционно-пиролитическом синтезе функциональных композитов. Показана эффективность использования для получения насыщенных металлами фаз анионообменных, нейтральных и хелатообразующих экстрагентов. При этом обращено внимание на состав экстрагирующихся комплексных соединений металлов, так как от этого, как будет показано в главе 3, напрямую зависят морфология, состав и условия формирования сложнооксидных и другие композитов.

Глава 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ

2.1. Синтез смешаннолигандных координационных соединений РЗЭ с β -дикетонами, ацидо-, анионо-обменными и нейтральными лигандами

Синтез и экстракция разнолигандных координационных соединений РЗЭ с β -дикетонами, ацидо- и нейтральными лигандами проводятся из водных растворов хлоридов, нитратов, ацетатов и других солей в условиях, способствующих в первом случае выделению комплексов в кристаллическом состоянии, во втором – извлечению образующихся комплексов в органическую фазу. Для этого с учетом растворимости исходных и образующихся веществ подбираются определенные условия проведения указанных процессов: концентрации реагентов, значения рН среды, органический растворитель и т.п. На основании данных, полученных при синтезе смешанных комплексов РЗЭ и корреляций кислотно-основных свойств β -дикетонов с устойчивостью образуемых ими комплексов, предложена последовательность лигандов в рядах замещения β -дикетонов [10, 203]. В свою очередь, некоторые моно- и бидентатные нейтральные лиганды по устойчивости аддуктов β -дикетонатов РЗЭ расположены в следующей последовательности: $\text{ДП} \geq \text{ФЕН} > \text{ТФФО} > \text{ТОФО} > \text{ТБФ}$ [40], что соответствует ослаблению донорных свойств нейтральных лигандов [15, 204]. Следует отметить, что эта последовательность была обнаружена для β -дикетонов с электродонорными алкильными и арильными заместителями: ДПМ, БА, ДБМ. Кроме того, ослабление донорных свойств нейтральных лигандов соответствует, как показано в главе 1, уменьшению коэффициентов распределения разнолигандных комплексов РЗЭ в экстракционных системах с β -дикетонами и нейтральными лигандами. Такая же закономерность отмечена в [15] при систематизации результатов извлечения экстракции РЗЭ кислотами R_2PSSH и нейтральными лигандами.

Возможно образование различных форм разнолигандных комплексных соединений РЗЭ с карбоновыми кислотами, β -дикетонами или нейтральными лигандами [6, 36, 40–43, 46, 69, 78–86, 94–97, 107, 206], а широко известные полезные свойства β -дикетонатов РЗЭ [36, 40, 94, 108,

206, 207] (люминесценция и электролюминесценция, летучесть и другие свойства) могут быть улучшены в смешанных комплексах с карбоновыми кислотами.

Исследованы [86, 107, 108, 207] строение, термические, флуоресцентные и фотохимические свойства разнолигандных карбоксилатов: трифторацетатов, толуилатов и циннаматов европия с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Изучены электролюминесцентные свойства биядерных смешанных ацетатов и пивалатов РЗЭ [36, 78, 108], люминесцентные и другие физико-химические свойства комплексных соединений европия и тербия с производными бензойной и других ароматических кислот, а также разнолигандных соединений с β -дикетонами [96, 205, 208–215]. Причем для β -дикетонатов РЗЭ наиболее характерна островная структура с бидентатно-циклической координацией β -дикетонов к иону Ln^{3+} [27, 33, 34, 36, 40–43, 61, 63, 82–85, 96], карбоксилаты имеют, как правило, димерное или полимерное строение [27, 31, 33, 34, 45, 46, 61, 63, 95–97, 206–215].

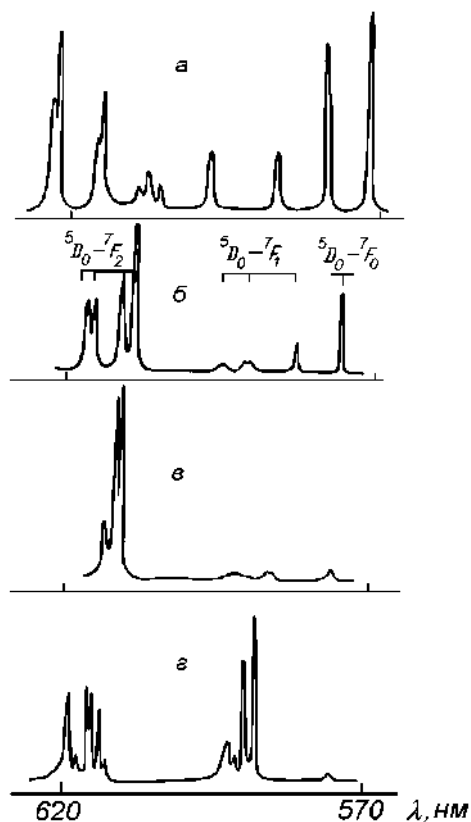


Рис. 2.1. Спектры люминесценции (77 К): а – $\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{CH}_3\text{COO}$; б – $[\text{Eu}(\text{ДПМ})_3]_2$; в – $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; г – $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Как показано в главе 1, при экстракции β -дикетонами в присутствии карбоновых кислот обнаружено значительное увеличение извлечения РЗЭ в органическую фазу в результате образования разнолигандных комплексных соединений. Из водноорганических растворов получены кристаллические разнолигандные карбоксилатодибензоилметанаты РЗЭ [103] различного состава: $[\text{Ln}(\text{ДБМ})_2(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где Ln – ион РЗЭ, кроме La и Ce; $[\text{Ln}(\text{ДБМ})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где Ln – La, Pr, Nd; $[\text{Eu}(\text{ДБМ})_2(\text{RCOO})]$, где R – CH_3 , C_2H_5 , $\text{C}_3\text{H}_7(\text{i})$ – группы. Сравнение спектров люминесценции комплексных ацетато-, пропионато- и изобутилатодибензоилметанатов европия, а также их рентгенограмм подтверждает индивидуальность соединений и указывает на отсутствие примесей трис-дибензоилметаната и исходных карбоксилатов европия (рис. 2.1, а). Для сравнения на рис. 2.1 приведены также спектры люминесценции трис-дибензоилметаната (в) и ацетата европия (г).

Спектры люминесценции карбоксилатодибензоилметанатов европия значительно различаются по характеру расщепления полос и распределению интенсивностей по полосам $^5D_0-^7F_j$ переходов от спектров люминесценции ранее известных β -дикетонатов европия и комплексов его с органическими кислотами [33, 36]. Интенсивность полос, соответствующих триплетному $^5D_0-^7F_1$ переходу, на порядок ниже интенсивности линий $^5D_0-^7F_0, 2$ переходов, на которые приходится основная доля энергии излучения (полуширина линии синглетного перехода $^5D_0-^7F_0$ при 77 К не превышает уацетатодибензоилметаната европия 5 см^{-1}). Компоненты $^5D_0-F_1$ перехода значительно удалены друг от друга ($\Delta F_1 = 498-521\text{ см}^{-1}$). Наиболее чувствительны к замене карбоксилатной группы полосы $^5D_0-^7F_2$ перехода (табл. 2.1), где наблюдается до десяти компонент.

Таблица 2.1

Значения волновых чисел (ν , см^{-1}), относительных интенсивностей ($I_{\text{отн}}$) и величины расщепления уровней $E(\text{см}^{-1})$ в спектрах люминесценции карбоксилатодибензоилметанатов европия при 77 К

Переход	Eu(ДБМ) ₂ CH ₃ COO		Eu(ДБМ) ₂ C ₂ H ₅ COO		Eu(ДБМ) ₂ C ₃ H ₇ COO	
$^5D_0-^7F_j$	ν (I)	E	ν (I)	E	ν (I)	E
$^5D_0-^7F_0$	17318 (100)	0	17326 (100)	0	17330 (100)	0
$^5D_0-^7F_1$	17148 (43,2)	170	17160 (25,1)	166	17163(21,5)	167
	16939 (14,7)	379	16925 (19,4)	401	16933(17,2)	397
	16650 (14,9)	668	16651 (23,9)	675	16642 (14,3)	688
$^5D_0-^7F_2$	16441 (7,5)	877	16433 (20,6)	893	16436 (16,4)	894
	16384 (9,8)	934	16384 (41,6)	942	16380 (60,1)	950
	16355 6,2)	963	16351 (35,0)	975	16364 (25,5)	966
	16202 (30,2)	1116	16196 (100)	1130	16211 (38,2)	1119
	16188 (18,6)	1130	16187 (89,6)	1139	16197 (61,6)	1133
	16186 (18,0)	1128	16065 (70,6)	1265	16183 (65,4)	1147
	16049 (100)	1269	16031 (94,6)	1295	16077 (14,3)	1253
	16031 (29,4)	1287	16021 (91,4)	1307	16035 (100)	1295
	16016 (9,0)	1302	15937 (12,4)	1389	16007 (32,8)	1323
					15944 (8,1)	1386

Общий характер спектров люминесценции соединений по ряду от ацетато- к пропионато- и изобутилатодибензоилметанатам европия сохраняется. Однако при замене карбоксильной группы происходит перераспределение интенсивностей линий внутри $^5D_0-^7F_j$ переходов и наблюдаются изменения в тонкой структуре расщепления штарковских компонент 7F_2 уровня иона Eu^{3+} .

Результаты ИК-спектроскопического изучения карбоксилато-дibenзоилметанатов европия сведены в табл. 2.2, где с учетом литературных данных [68, 76] проведено отнесение основных полос поглощения. Надо отметить, что интерпретация ИК-спектров полученных смешаннолигандных соединений РЗЭ с дibenзоилметаном и карбоновыми кислотами затруднена из-за наложения полос колебаний отдельных групп: COO^- – (ДБМ и кислоты), бензольных колец и других групп.

Таблица 2.2

Значения важнейших колебательных частот (см^{-1}) в ИК-спектрах карбоксилатодibenзоилметанатов европия $\text{Eu}(\text{ДБМ})_2 \text{RCOO}$

R = CH_3	R = C_2H_5	R = C_3H_7	Отнесение
357, 426, 512	359, 427, 516	360, 428, 513	$\nu(\text{M-O})+$
672, 684, 689	680, 685, 694	654, 684, 690	δ хелат. кольца ($\pi + \delta$)
715, 749, 780	715, 749, 780	715, 748, 780	COO^- δ цикла + + $\delta(\text{CH})$
1021	1020	1020	$\nu(\text{C-C})+$
1024	1025	1025	+ $\rho(\text{CH}_3)$
1063	1069	1064	
1069	1070	1072	
1217	1216	1214	$\delta(\text{CH}) +$
1280	1281	1282	+ $\nu(\text{C-C})+$
1302	1303	1302	+ $\nu(\text{C-CH}_3)$
1307	1308	1307	
1344	1362	1361	$\nu_s(\text{COO}^-)+$
1382	1386	1388	+ $\delta(\text{CH}_3)$
1445	1451	1453	
1468	1473	1472	
1500 пл	1495 пл	1487 пл	
1509	1514	1516	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ + ν аром. кольца
1547	1546	1543	
1552 пл	1553 пл	1554 пл	
1572	1575	1574	$\nu(\text{C=O})_{\text{ДБМ}}$
1590	1589	1580	

Положение, интенсивность и форма полос в ИК-спектрах карбоксилатодibenзоилметанатов и трис-dibenзоилметаната европия имеют подоб-

ный характер. Однако наблюдается ряд новых полос, а также значительные изменения в положении отдельных полос, обусловленных вхождением COO^- -групп карбоновых кислот в координационную сферу европия. Полоса валентного колебания ($\text{C}=\text{O}$) $\sim 1590\text{ см}^{-1}$ координированной карбоксильной группы ДБМ в ИК-спектрах карбоксилатодибензоилметанатов европия сдвинута в высокочастотную область на 10 см^{-1} по сравнению с аналогичной полосой в спектре трис-дибензоилметаната [68,76]. В области $615\text{--}685\text{ см}^{-1}$ проявляются интенсивные полосы деформационных колебаний COO^- -группы. В ИК-спектрах комплексов состава $[\text{Ln}(\text{ДБМ})(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ интенсивность полосы в области деформационных колебаний COO^- -групп $\sim 670\text{ см}^{-1}$ резко возрастает. В ИК-спектрах ацетатодибензоилметанатов в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ отчетливо проявляются полосы валентных, а в области 1614 см^{-1} – деформационных колебаний координированной OH -группы воды, а в спектрах ацетатодибензоилметанатов РЗЭ состава $[\text{Ln}(\text{ДБМ})_2\text{CH}_3\text{COO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ такие полосы поглощения малоинтенсивны. По-видимому, молекулы воды не связаны координационной связью с атомом РЗЭ.

На наличие такой некоординированной воды к иону РЗЭ указывает температура ($90\text{--}100^\circ\text{C}$) первого эндотермического эффекта на кривых ДТА и ДТГ, соответствующая потере двух молекул воды.

Найдено, %: H_2O – 5,4.

Для $[\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{CH}_3\text{COO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: H_2O – 5,19.

Найдено, %: H_2O – 5,00

Для $[\text{Tb}(\text{ДБМ})_2\text{CH}_3\text{COO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: H_2O – 5,14.

Безводный $\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{CH}_3\text{COO}$ получен высушиванием при температуре 70°C , спектр люминесценции соединения идентичен спектру дигидратного комплекса. Этот факт также подтверждает, что молекулы воды не координируются к иону европия.

Наиболее заметные сдвиги в ИК-спектрах карбоксилато-дибензоилметанатов РЗЭ по сравнению с трис-дибензоилметанатами претерпевают полосы поглощения при $1360\text{--}1400$ и $1520\text{--}1560\text{ см}^{-1}$, что объясняется проявлением в ИК-спектрах дополнительных полос, соответствующих валентным симметричным (ν_s) и антисимметричным (ν_{as}) колебаниям связей координированных карбоксилатных групп. Величина разности частот $\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$ составляет примерно $100\text{--}120\text{ см}^{-1}$, что, согласно [31, 76], свидетельствует о мостиковой координации карбоксилатных групп. При увеличении числа координированных ацетатогрупп в комплексах с лантаном, празеодимом и неодимом заметных сдвигов полос валентных симметричных и антисимметричных колебаний COO^- -групп в ИК-спектрах не происходит, что обусловлено сохранением их мостиковой функции. Наличие нескольких интенсивных полос в области деформационных колебаний COO^- указывает на неэквивалентность карбоксильных групп [31, 76].

Как уже отмечалось, европий имеет относительно простую картину расщепления 5D_0 - 7F_j уровней ($j = 0, 1, 2$) в поле лигандов, что позволяет использовать данные люминесценции для описания строения и спектральных свойств полученного класса соединений [33, 36]. Спектры карбоксилато-дибензоилметанатов европия в некоторой степени схожи по характеру расщепления полос переходов со спектрами люминесценции димерного дипивалоилметаната европия $[Eu(ДПМ)_3]_2$ (рис. 2.1, б). Сравнение люминесцентных характеристик $[Eu(ДПМ)_3]_2$, структура которого аналогична известной структуре $[Pr(ДПМ)_3]_2$ [40, 108], позволяет сделать некоторые предположения о строении карбоксилатодибензоилметанатов РЗЭ.

Как видно на рис. 2.1, а и б, полосы 5D_0 - 7F_1 перехода в спектрах люминесценции сравниваемых комплексов одинаково сильно расщеплены в поле лигандов. Интенсивность 5D_0 - 7F_0 перехода у исследуемых соединений резко возрастает, что свидетельствует о еще более значительном искажении координационного полиэдра Eu^{3+} . Переход 5D_0 - 7F_2 в спектрах люминесценции комплексов состоит из нескольких дублетных линий. Такая картина штарковского расщепления 7F_2 терма иона Eu^{3+} проявляется, по-видимому, в результате взаимодействия иона европия в димере. Это усложняет спектры люминесценции 5D_0 - 7F_j переходов иона европия, как и у известных карбоксилатов [27, 33, 36], и приводит к наличию в спектрах большего, чем $2j+1$ числа компонент. Интенсивность люминесценции ацетатодибензоилметаната европия сильно зависит от температуры. При температуре $-30^\circ C$ наблюдается разгорание люминесценции. В интервале температур от $-40^\circ C$ до $-70^\circ C$ изменяется длина волны люминесцентного свечения иона Eu^{3+} в комплексе. Фактически ацетатодибензоилметанат европия чувствительно реагирует на колебание температур в $5^\circ C$. При температуре ниже $-70^\circ C$ интенсивность люминесценции Eu^{3+} в разнолигандном комплексе не меняется. Исследуемым разнолигандным комплексам европия на основании схожести характера расщепления линий и распределения их интенсивностей в спектрах люминесценции с аналогичными характеристиками в спектрах известного дипивалоилметаната европия можно приписать димерное строение. В соответствии с ИК-спектроскопическими данными в роли мостиковых, по-видимому, выступают ацетато- (- пропионато, – изобутилато) группы, то есть два соседних атома европия в димере «сшиты» двумя атомами кислорода от $RCOO^-$ групп со значительным искажением внутренней координационной сферы. Ацетатодибензоилметанаты других РЗЭ одного и того же состава изоструктурны, что подтверждено рентгенографическим анализом, поскольку близкий набор межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов на рентгенограммах указывает на идентичность соединений.

Вывод о тридентатной мостиково-циклической функции карбоксилато-групп $RCOO^-$ в смешаннолигандных карбоксилатодибензоилметанатах РЗЭ подтверждается известными данными о способах координации их к ионам РЗЭ. Согласно [31, 76, 206, 213], наиболее вероятна бидентатная

(циклическая или мостиковая) и тридентатная мостиково-циклическая координация карбоксилатного лиганда к лантанидам. Осуществление той или иной координации при учете стремления РЗЭ к высоким координационным числам зависит от количества карбоксильных групп. По мере увеличения числа COO^- -групп, входящих в состав комплекса, координация их изменяется от тридентатной мостиково-циклической к бидентатно-мостиковой, а затем к бидентатно-циклической и монодентатной [31, 95]. При данном составе в исследуемых соединениях должна, по-видимому, выполняться тридентатная мостиково-циклическая функция RCOO^- -групп, и координационное число иона РЗЭ будет равно семи (рис. 2.2). Действительно, если предположить наличие островной структуры и бидентатно-циклической координации RCOO^- -групп у карбоксилатодибензоилметанатов РЗЭ, то реализуется координационное число шесть, что маловероятно. РЗЭ имеет возможность повысить координационное число за счет повышения координационной емкости COO^- -группы карбоновой кислоты. Кроме того, спектры люминесценции соединений европия островной структуры должны быть подобны спектрам известных β -дикетонатов (рис. 2.1, в). Высказывая предположение о димерном строении, нельзя исключать возможности полимеризации исследуемых разнолигандных карбоксилатодибензоилметанатов РЗЭ. Наблюдаемые в ИК и люминесцентных спектрах закономерности будут иметь место и при полимерном строении карбоксилатодибензоилметанатов РЗЭ.

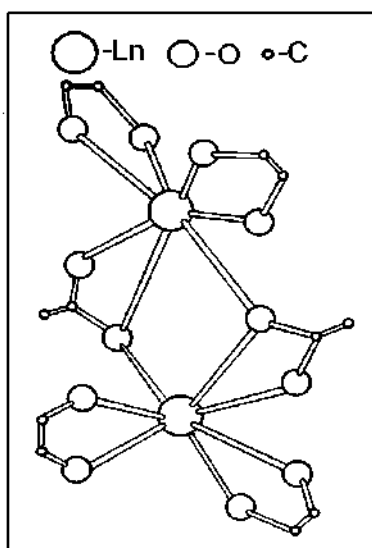


Рис. 2.2. Фрагмент строения димерного комплекса $[\text{Ln}(\text{ДБМ})_2\text{CH}_3\text{COO}]$

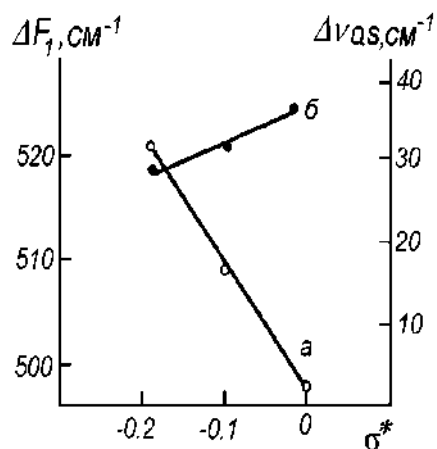


Рис. 2.3. Зависимость величины расщепления ${}^7\text{F}_1$ уровня в спектрах люминесценции (а) и разности колебательных частот $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ в ИК-спектрах (б) $\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{RCOO}$ от σ^*

Изменения спектрально-люминесцентных характеристик (табл. 2.3) $[\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{RCOO}]$ связаны с природой заместителей карбоксилатных ио-

нов RCOO^- ($\text{R} - \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ (i)). Электронное влияние заместителей можно охарактеризовать постоянной Тафта σ^* индукционного эффекта, пропорциональной перераспределению электронной плотности, вызываемому заместителями на реакционном центре [216]. Величина расщепления штарковских компонент термина ${}^7\text{F}_1$ (ΔF_1) в спектрах люминесценции карбоксилатодибензоилметанатов европия растет в ряду ацетат < пропионат < изобутилат. На рис. 2.3, а приведена зависимость ΔF_1 от σ^* .

Индукционный эффект заместителей влияет на характер взаимодействия COO^- группы с ионом европия. Наибольшее индукционное электронодонорное действие оказывает $\text{R} - \text{C}_3\text{H}_7(\text{i})$ с $\sigma^* = -0,190$. По мере увеличения электронной плотности на кислородном атоме RCOO^- при замене CH_3 на $\text{C}_3\text{H}_7(\text{i})$ должна увеличиваться прочность связи $\text{Ln}-\text{O}(\text{RCOO}^-)$ и соответственно ослабляться связь $\text{Ln}-\text{O}$ (ДБМ).

Указанная корреляция проявляется в ИК-спектрах карбоксилатодибензоилметанатов европия. Две полосы поглощения в области валентных антисимметричных колебаний COO^- -групп дибензоилметана и карбоновой кислоты претерпевают монотонный сдвиг. Расстояние между ними уменьшается по ряду ацетат > пропионат > изобутилат (табл. 2.3, рис. 2.3), то есть по мере роста индукционного эффекта заместителя одна из полос поглощения в указанной области $\sim 1545 \text{ см}^{-1}$ смещается в низкочастотную, другая – $\sim 1515 \text{ см}^{-1}$ в высокочастотную сторону.

Данные физико-химического исследования разнолигандных карбоксилатодибензоилметанатов РЗЭ позволяют сделать некоторые выводы о строении их координационной сферы. Комплексы имеют димерное или полимерное строение, причем в роли мостиковых между ионами РЗЭ выступают карбоксилатогруппы с тридентатно-мостиковоциклической координацией. Такое строение приводит к значительному искажению внутренней координационной сферы РЗЭ и усилению взаимодействия ионов РЗЭ друг с другом, что сказывается на расщеплении штарковских компонент термов в спектрах люминесценции иона европия.

В [13] приводятся сведения о синтезе разнолигандных хлоридных комплексных соединений La , Pr , Nd и Sm с тетраметиламмонием состава $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{LnCl}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Существенное значение как в экстракции, так и в синтезе комплексных соединений РЗЭ имеет контроль pH среды, в которой осуществляется получение комплексов. Особенно необходим учет этой величины при проведении синтеза в водной среде – лиганды не должны осаждать гидроокись или гидроксосоль РЗЭ. Именно поэтому трудно выделяются из водных и водноорганических растворов комплексы РЗЭ с аминами [40, 61]. А синтез разнолигандных комплексов определенного состава с аминами из водных растворов еще более затруднен и требует специальных приемов.

В этом смысле перспективным является получение разнолигандных комплексов из экстракционных систем со слабо сольватирующим растворителем бензолом. В присутствии ~ 2 моль/л NH_4Cl в водной фазе в орга-

ническую фазу извлекаются смешанные комплексы ТАБА[EuCl₃AA] с одной молекулой AA во внутренней координационной сфере. При экстракции европия из хлоридных растворов смесью ТАБАХ и AA из насыщенных экстрактов был выделен разнолигандный комплекс ТАБА[EuCl₃AA]. Состав соединения подтвержден методом химического элементного анализа.

Сравнение люминесцентных характеристик соединения ТАБА[EuCl₃AA] и тетраakis-ацетилацетонатоевропиатов калия и аммония [50, 51] показывает (табл. 2.3), что распределение энергии излучения по переходам и отдельным линиям внутри переходов примерно одинаково во всех спектрах. Особенно схожи спектры тетраakis-соединений калия и аммония, что свидетельствует о преимущественном влиянии на 4f-оболочку иона Eu³⁺ атомов кислорода ацетилацетонатных групп по сравнению с внешнесферными катионами калия и аммония. Наибольшие различия в величине расщепления штарковских компонент иона Eu³⁺ наблюдаются в спектре ТАБА[EuCl₃AA], что обусловлено как координацией Cl⁻ ионов ионом европия, так и тем, что комплекс с учетом координационного числа европия, по-видимому, полимеризован.

Таблица 2.3

Значения волновых чисел (ν , см⁻¹), относительных интенсивностей (I) и величины расщепления уровней E (см⁻¹) в спектрах люминесценции тетраakis-ацетилацетонатоевропиатов при 77 К

Переход	K[Eu(AA) ₄]		NH ₄ [Eu(AA) ₄]		ТАБА[EuCl ₃ AA]	
⁵ D ₀ – ⁷ F _j	ν (I)	E	ν (I)	E	ν (I)	E
⁵ D ₀ – ⁷ F ₀	17236 (0,7)	0	17237 (0,6)	0	17239 (1,7)	0
⁵ D ₀ – ⁷ F ₁	16914 (4,4)	322	16909 (4,1)	328	16901 (3,2)	338
	16862 (5,2)	374	16875 (5,0)	362	16883 (4,3)	356
	16844 (5,7)	392	16855 (4,1)	382	16861 (3,9)	378
⁵ D ₀ – ⁷ F ₂	16361 (100)	875	16360 (100)	877	16359 (100)	880
	16307 (1,7)	929	16309 (4,1)	928	16304 (10,3)	935
	16265 (9,1)	971	16243 (9,0)	994	16265 (8,1)	974
	16252 (5,7)	984	16224 (5,0)	1013	16242 (6,5)	990
	16197 (1,7)	1039	16198 (11,8)	1039	16172 (1,8)	999

Спектр люминесценции разнолигандного комплекса ТАБА[EuCl₃AA] обнаруживает некоторое сходство со спектром люминесценции кристаллического соединения EuCl₃·6H₂O при 77 К. Это особенно проявляется в характере расщепления полос ⁵D₀–⁷F_{1,2} перехода и увеличении интенсивности полосы ⁵D₀–⁷F₀ перехода по сравнению с аналогичной полосой в спектрах тетраakis-ацетилацетонатоевропиатов щелочных элементов [50–52].

Из водно-органических растворов синтезированы тетраakis- β -дикетонаты РЗЭ состава $[M(\beta)_4]ДФГА$, где внешнесферным катионом является ион дифенилгуанидина, а лигандами – β -дикетоны: АА, БА, ДБМ, БТФА, ТТА, ГФАА [85]. Комплексные соединения Eu^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} с β -дикетонами и ДФГА интенсивно люминесцируют. Спектры люминесценции соединений при 77 К носят линейчатый характер. На рис. 2.4 приведены участки спектров наиболее интенсивных электронных переходов – $Sm(^6G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2})$, $Tb(^5D_4 \rightarrow ^7F_5)$, $Dy(F_{9/2} \rightarrow ^6H_{12/2})$. Спектры люминесценции иона Eu^{3+} , наиболее информативные при анализе, типичны для тетрасоединений европия (рис. 2.4) [34, 40, 50–52]. Так, интенсивность головной полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ перехода на два порядка выше интенсивности полосы резонансного $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ перехода.

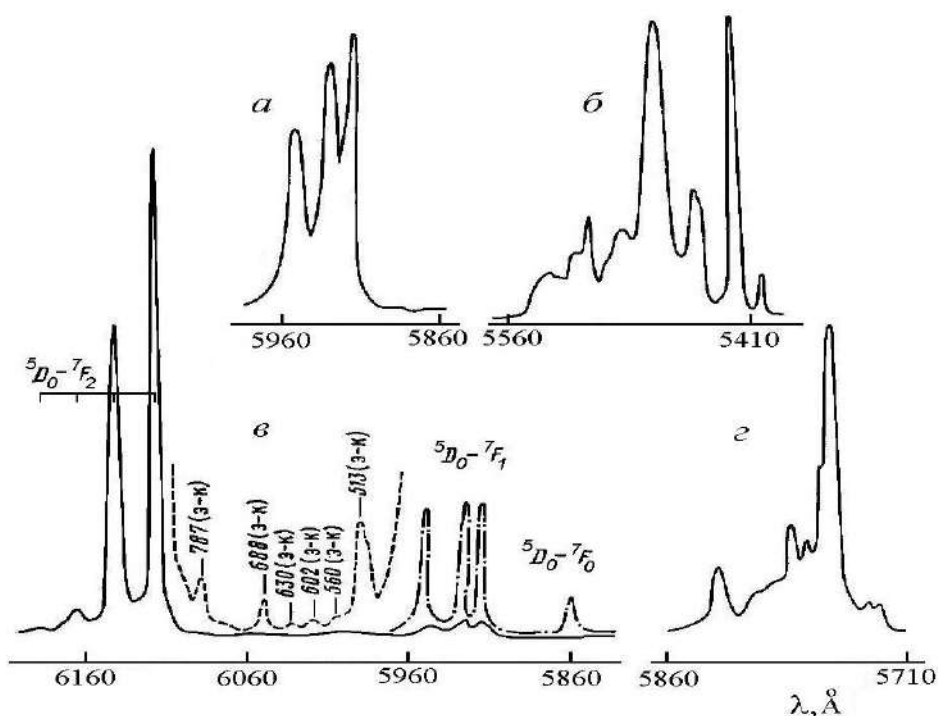


Рис. 2.4. Спектры люминесценции (77 К): а- $[Sm(БТФА)_4]ДФГА$ (переход $^6G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$); б – $[Tb(БТФА)_4]ДФГА$ (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$); в – $[Eu(ДБМ)_4]ДФГА$ (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$) – сплошная линия; электронно-колебательные полосы (cm^{-1}) – штриховая линия); г – $[Dy(БТФА)_4]ДФГА$ (переход $F_{9/2} \rightarrow ^6H_{12/2}$)

В переходе $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ наблюдаются три-четыре компоненты вместо пяти, что обусловлено неполным снятием вырождения для относительно симметричного окружения центрального иона в тетраakis-комплексах. Электрическое поле лигандов, в котором находится ион Eu^{3+} , полностью снимает вырождение 7F_1 терма – в области 580–590 нм наблюдаются три штарковские компоненты, величина расщепления которых является чувствительной ха-

рактической характеристикой донорно-акцепторного и ковалентного вклада координируемых лигандов [37, 40, 47]. В качестве примера на рис. 2.4 приведен участок спектра люминесценции $[\text{Eu}(\text{ДБМ})_4]\text{ДФГА}$, включающий ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_{0,1,2}$ электронные переходы. При тридцатикратном усилении выявлены полосы, отнесенные к электронно-колебательным повторениям резонансного ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_0$ перехода, численные значения которых приведены на спектре. Их величины в пределах ошибки совпадают с ИК-спектроскопическими данными.

В ИК-спектрах тетракомплексов РЗЭ с ДФГА в области $250\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ наблюдается большое число полос поглощения, важнейшие из которых сведены в табл. 2.4. Полосы $3360, 3460\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре свободного ДФГА отнесены [68, 76] к валентным колебаниям NH-групп. При комплексообразовании происходит понижение частот (табл. 2.4) преимущественно валентных колебаний аминокетонных групп, образующих межмолекулярные водородные связи. Смещение полос не одинаково для соединений с разными β -дикетонами.

Таблица 2.4

Важнейшие колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах поглощения комплексных β -дикетонатов РЗЭ с дифенилгуанидином

Соединение	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
$[\text{Eu}(\text{АА})_4]\text{ДФГА}$	3150 3190	1660	1590 (1620)	415
$[\text{Eu}(\text{БА})_4]\text{ДФГА}$	3120 3290	1655	1588 (1615)	400
$[\text{Eu}(\text{ДБМ})_4]\text{ДФГА}$	3190 3270	1658	1583 (1595)	360
$[\text{Eu}(\text{БТФА})_4]\text{ДФГА}$	3280 3420	1630	1605 (1620)	300
$[\text{Eu}(\text{ТТА})_4]\text{ДФГА}$	3290 3310	1648	1600 (1606)	357
$[\text{Eu}(\text{ГФАА})_4]\text{ДФГА}$	3310 3340	1645	1638 (1690)	500
ДФГА	3360 3460	1630	-	-

Отсутствие в ИК-спектрах полос несвязанной карбонильной группе кетоформы β -дикетона в области $1750\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ указывает на координацию кислорода β -дикетонатных групп к центральному иону. Полосы, отнесенные к $\nu(\text{C}=\text{O})+\delta$ кольца координированной енольной формы β -дикетона [50, 51, 68], испытывают длинноволновое смещение на $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$ по сравнению с их положением в спектре свободного β -дикетона (табл. 2.4, в скобках).

Как правило, в области низких частот $300\text{--}500\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями связи $\text{Eu}-\text{O}$ и деформационными колебаниями хелатного кольца [68, 76]. Нарушение монотонного хода частот колебаний $\nu(\text{M}-\text{O}) + \delta$ кольца при переходе от

соединений с алкильными и арильными заместителями к фторсодержащим β -дикетонам обусловлено различной величиной эффективных зарядов на атомах кислорода координируемых лигандов, поскольку первые заместители являются донорами электронной плотности, а последние выступают в качестве акцепторов.

Для тетрасоединений РЗЭ с островной структурой координация β -дикетона атомом металла носит бидентатный характер – восемь атомов кислорода четырех β -дикетонатных ацидолигандов образуют, как правило, искаженный додекаэдр или квадратную антипризму [63]. Изменение эффективного заряда на атомах кислорода, образующих искаженный восьмивершинник, в центре которого расположен Eu^{3+} [63], отражается на спектроскопических величинах $\nu(\text{Eu-O})$ и ΔF_1 . В ряду тетрасоединений европия с ДФГА наблюдается пропорциональная зависимость величины расщепления $^7\text{F}_1$ уровня от $\nu(\text{Eu-O})$, указывающая на то, что по мере упрочнения связи Eu^{3+} с атомами кислорода β -дикетона растет величина ΔF_1 .

Характер зависимости указанных спектроскопических величин в тетра- β -дикетонатах европия при переходе от β -дикетонов с электродонорными алкильными (арильными) заместителями к акцепторным фторсодержащим заместителям указывает на донорно-акцепторное взаимодействие внешнесферного ДФГА с центральным атомом [85, 217]. В каждом случае это приводит к ослаблению положительного или отрицательного индукционных эффектов заместителей β -дикетонов в комплексах.

Для направленного синтеза смешанных β -дикетонатов РЗЭ с заданными свойствами, как и для понимания механизма экстракции в многокомпонентных экстракционных системах РЗЭ необходимы сведения о конкурирующей способности исходных ацидолигандов. Комплексообразующая способность β -дикетонов, согласно значениям pK_{HA} , уменьшается в ряду $\text{AA} > \text{BA} > \text{ДБМ} > \text{БТФА} > \text{ТТА} > \text{ГФАА}$ [40]. В соответствии с отмеченной в [40] корреляцией кислотно-основных свойств и местоположением лигандов в этом ряду взаимного замещения следовало бы ожидать, что каждый предыдущий β -дикетон способен вытеснить из внутренней сферы иона комплексообразователя все последующие. Однако при разнолигандном комплексообразовании в присутствии нейтральных лигандов наблюдается обращение ряда [218].

Дополнительный заряд, возникающий на атомах кислорода β -дикетона из-за перераспределения электронной плотности при переходе от ТТА к БА усиливает ковалентную составляющую связей $\text{Eu}^{3+}\text{-O}_{\beta}$ в тройных комплексах [40, 217]. Усиление ковалентной составляющей в указанных смешаннолигандных тройных комплексах можно рассматривать как частичный перенос электронов с анионов на атом РЗЭ и, следовательно, компенсацию заряда иона РЗЭ при меньших координационных числах. При комплексообразовании РЗЭ в присутствии хелатных лигандов образование четырехчленных металлоциклов приводит к повышению координационного числа вплоть до 12. Образование пятичленных циклов не из-

меняет координационного числа, а шестичленные металлоциклы циклы способствуют понижению координационного числа до 8 у легких РЗЭ, к которым относится европий, и до 7 – у тяжелых РЗЭ [40, 217, 219].

Сведения о составе комплексов, образующихся в растворах в результате реакций замещения, можно получить методом спектроскопии ЯМР. Проанализированы [220] процессы, протекающие в системах $\text{Eu}(\beta)_3\text{ФЕН}\cdot\text{CDCl}_3$ (β), для установления условий замещения ацидолигандов в координационной сфере Eu^{3+} . Следует отметить, что для смешанных трис- β -дикетонатов европия известны [33, 36, 40, 61, 63, 75, 78–80, 82, 84] комплексы, содержащие в своем составе одну или две молекулы фенантролина, причем для комплекса с двумя молекулами ФЕН выделены две модификации [78, 79, 82]. В качестве лигандов выбраны β -дикетоны, обладающие различными кислотными свойствами: АА и ГФАА, ($\text{pK}_{\text{АА}}=9,0$ и $\text{pK}_{\text{ГФАА}}=4,6$). При растворении β -дикетонатов европия с 1,10-фенантролином в хлороформе их состав и строение не изменяются и идентичны исходным кристаллическим соединениям.

В качестве примера на рис. 2.5 приведены спектры ПМР таких комплексов. Введение в эти растворы других β -дикетонов по-разному влияет на характер происходящих процессов, который определяется в основном природой вводимого лиганда [220]. При добавлении АА к раствору $\text{Eu}(\text{ГФАА})_3\text{ФЕН}$ в спектрах ПМР регистрируются резонансные линии, характерные для ацетилаcetона, растворенного в хлороформе, и исходного комплексного соединения (рис. 2.5). Из этого следует, что ацетилацетон не замещает связанного с ионом европия гексафторацетилацетона ни при каких изученных значениях отношения $m = \text{АА} : \text{ГФАА}$, изменяющегося от 10 до 0,8.

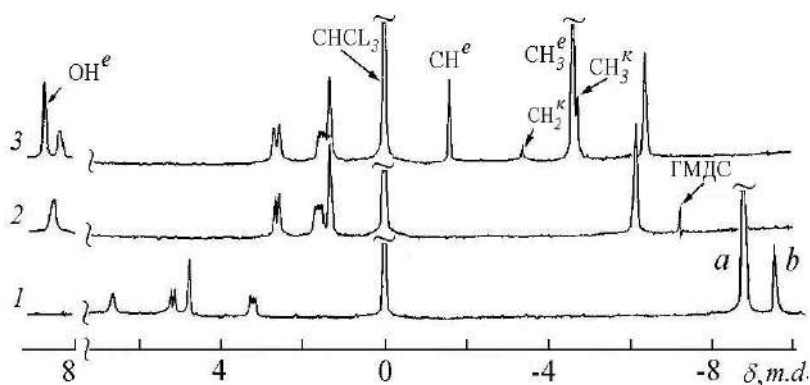


Рис. 2.5. Спектры ПМР комплексов $\text{Eu}(\text{АА})_3\text{ФЕН}$ (1), $\text{Eu}(\text{ГФАА})_3\text{ФЕН}$ (2) и системы $\text{Eu}(\text{ГФАА})_3\text{ФЕН} + (\text{HAA})_n$ (3) в CDCl_3 при 223 К

Этот факт согласуется с предложенной в [40, 218] последовательностью ацидолигандов, определяющей направление реакций замещения в комплексах РЗЭ. Небольшие изменения величин δ сигналов ЯМР, при-

надлежащих как лигандам комплексов европия, так и молекулам АА, по-видимому, являются результатом внешнесферного взаимодействия вводимого АА с рассматриваемым комплексом.

Напротив, уже при введении небольшого количества ГФАА в раствор $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{ФЕН}$ характер спектров ПМР и люминесценции изменяется, что свидетельствует о появлении комплексов другого состава или строения. В спектрах ПМР появляются новые резонансные линии в областях, характерных для сигналов как нейтральных молекул комплекса, так и β -дикетонатов. При $m \sim 10$, кроме линий кетонного и енольного таутомеров свободного АА, появляющегося в растворе в результате вытеснения его из координационной сферы европия в комплексе с ГФАА, и сигналов исходного комплекса в спектре ПМР регистрируются новые линии: a_1 , b_1 и c_1 (рис. 2.6). Спектр ЯМР ^{19}F при этом состоит из синглета e_1 (рис. 2.7). Положение и зависимость химических сдвигов обсуждаемых сигналов от температуры свидетельствует о принадлежности последних к лигандам, координированных ионом европия.

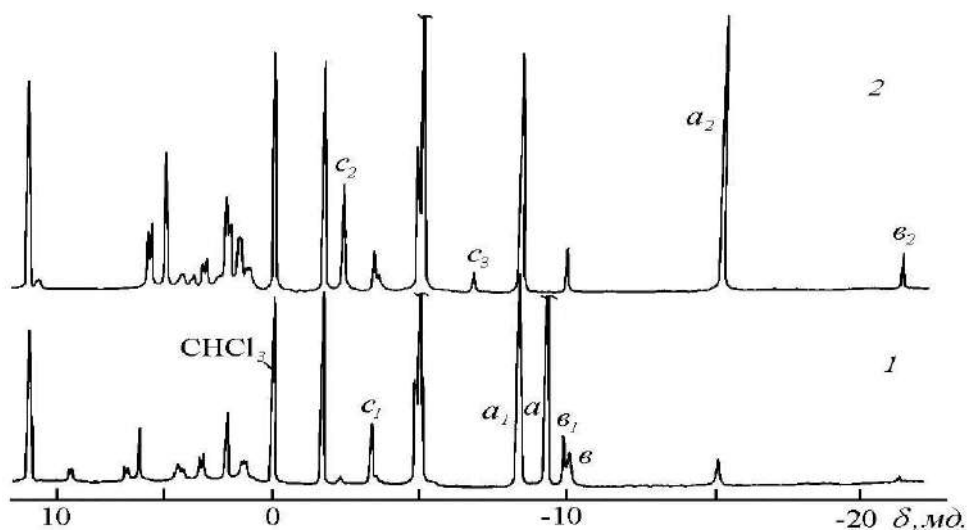


Рис. 2.6. . Спектры ПМР системы $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{ФЕН} + (\text{ГФАА})$ при $2 < m < 3,5$ (1) и $m \approx 1,7$ (2) при температуре 223 К

Сравнение интенсивностей сигналов СН-групп разных β -дикетонатов нового комплекса позволяет однозначно установить состав последнего: $\text{Eu}(\text{AA})_2(\text{ГФАА})\text{ФЕН}$. Доля этого комплекса в растворе увеличивается с уменьшением m , и он становится доминирующим при $3 < m < 6$. При этих же концентрациях ГФАА в спектрах ЯМР ^{19}F исследуемых растворов появляется еще одна линия e_2 (рис. 2.7), принадлежащая другому смешаннолигандному комплексу, количество которого растет по мере увеличения концентрации ГФАА в растворе. С учетом появления в спектре ПМР новых сигналов a_2 , b_2 и c_2 с соотношением интегральных интенсивностей

6:1:2 можно сделать вывод о появлении в исследуемом растворе смешанного комплекса другого состава $\text{Eu}(\text{AA})(\text{ГФАА})_2\text{ФЕН}$.

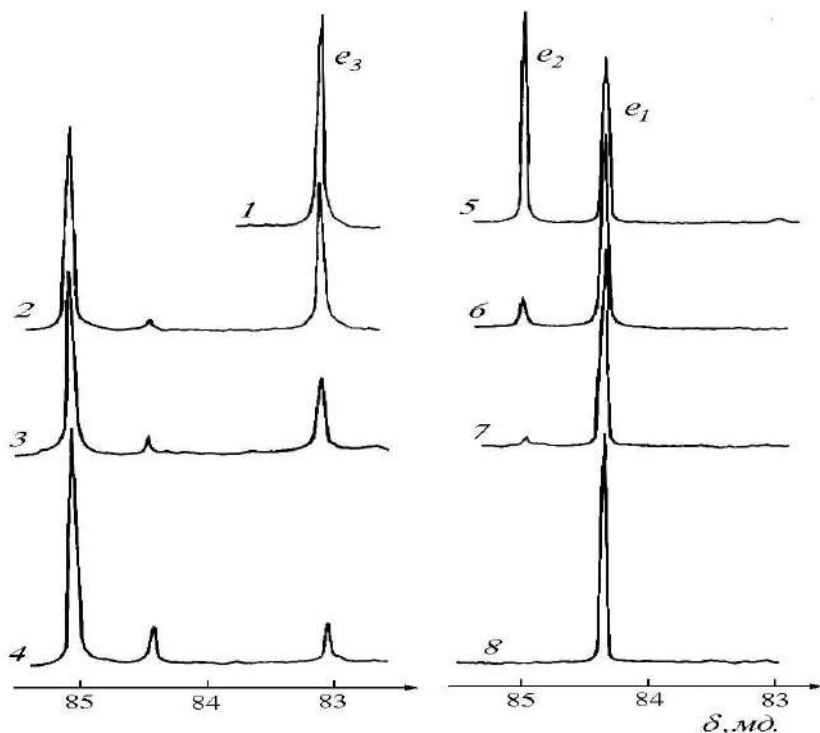


Рис. 2.7 Спектры ЯМР ^{19}F (223 К) исследуемой системы $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{ФЕН} + \text{Eu}(\text{ГФАА})_3\text{ФЕН}$ в CDCl_3 при различных соотношениях $m = \text{AA}/\text{ГФАА}$: 0 (1), 0,37 (2), 0,51 (3), 0,67 (4), 0,96 (5), 1,98 (6), 2,73 (7), 6,4 (8)

Таким образом, наряду с остатками исходного соединения в исследуемой системе при $2 < m < 3,5$ существуют и смешанные комплексы и замещение лигандов в координационной сфере иона европия происходит последовательно по следующему уравнению ($n=0, 1, 2$):



Дальнейшее уменьшение m приводит к полному исчезновению триацетилацетонатного комплекса и появлению аддукта $\text{Eu}(\text{ГФАА})_3\text{ФЕН}$, которому в спектрах ЯМР ^{19}F и ^1H отвечают синглеты e_3 и c_3 соответственно. С увеличением концентрации ГФАА в растворе остаются преимущественно бис- и трис-гексафторацетилацетонатные комплексы. Последние становятся доминирующими в растворе при $m \gg 1$. При меньших значениях m в растворе присутствует свободный ГФАА, которому в спектре ЯМР ^{19}F принадлежит сигнал с $\delta \approx 87$ м.д.

Из анализа температурных спектров ЯМР и люминесценции следует, что исходные и образующиеся в процессе замещения смешанные ком-

плексы имеют одинаковое строение: три бидентатных β -дикетона атомами кислорода, а 1,10-фенантролин двумя атомами азота координируются к иону Eu^{3+} . То есть, при замене одного β -дикетона другим координационное число иона европия, равное в данном случае 8 [63, 216], сохраняется, что указывает на происходящее по механизму «взаимного обмена» замещение лигандов в комплексах [221].

В индивидуальном виде с использованием процессов экстракции синтезированы комплексы $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ФЕН}$ [75] и тройные разнолигандные комплексы $\text{Eu}(\text{AA})_2 (\text{ГФАА})\text{ФЕН}$ и $\text{Eu}(\text{AA}) (\text{ГФАА})_2\text{ФЕН}$, обладающие интенсивной люминесценцией и индивидуальными спектрами (табл. 2.5). Причины, приводящие к получению устойчивых форм тройных разнолигандных комплексов европия, заключаются в следующем: при замене ацетилацетона на гексафторацетилацетон трифторметильные группы, акцептируя электронную плотность, способствуют более прочному связыванию молекул 1,10-фенантролина с ионами европия и соответствующему увеличению суммарного ковалентного вклада. О смещении электронной плотности с атомов кислорода на CF_3 -группы β -дикетона в комплексе свидетельствует положительный химический сдвиг уровней $\text{Eu}_{4d5/2}$, $\text{Eu}_{3d5/2}$, O_{1s} , установленный по данным РЭС [74]. На упрочнение связи 1,10-фенантролина с хелатом европия при замене АА на ГФАА указывает как увеличение значений частоты валентного колебания $\nu(\text{Eu}-\text{N})$ в ИК-спектрах обсуждаемых комплексов европия [75, 78–82], так и отмеченная в [74] тенденция к возрастанию энергии связи внутренних электронов на атоме азота 1,10-фенантролина.

Таблица 2.5

Значения волновых чисел (ν), относительных интенсивностей (I) и расщепления штарковских уровней (E) в спектрах люминесценции тройных смешанных ацидокомплексов европия при 77 К

Переход	$\text{Eu}(\text{AA})_2 (\text{ГФАА})\text{ФЕН}$		$\text{Eu}(\text{AA}) (\text{ГФАА})_2\text{ФЕН}$	
	ν (I)	E	ν (I)	E
$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$				
$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$	17235 (15,1)	0	17244 (0,5)	0
$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$	16939 (5,9)	296	16952 (6,7)	292
	16885 (8,6)	350	16874 (4,4)	370
	16758 (3,2)	477	16799 (4,4)	445
$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$	16315 (100)	920	16364 (100)	880
	16300 (70,0)	935	16237 (80,0)	917
	16202 (24,2)	1033	16198 (5,1)	1046
	16119 (14,6)	1116		
	16169 (7,0)	3066		

Полученные результаты показывают, что конкурентная способность ГФАА в аддуктах Eu^{3+} выше, чем у АА, вследствие чего первый вытесняет АА из координационной сферы иона европия. Процесс замещения АА на ГФАА включает несколько равновесных стадий, в результате которых образуются все возможные разнолигандные комплексы состава $\text{Eu}(\text{AA})_{3-n}(\text{ГФАА})_n$ ФЕН. Изучение методом ЯМР реакций замещения β -дикетонатов в тетракис-комплексах определило ту же последовательность каждого лиганда в ряду их реакционной способности: ГФАА > ТТА > ТФАА > БТФА > ДБМ, БА, АА [222]. Глубина протекания реакций замещения в исследуемых системах зависит от соотношения конкурирующих β -дикетонатов в растворе.

При экстракции из водных растворов нитратов РЗЭ β -дикетонами и нейтральными лигандами, как показано в главе 1, образуются разнолигандные координационные соединения. Синтезированы [84] обладающие интенсивной триболоминесценцией [223, 224] тройные комплексные соединения $\text{Eu}(\beta)_2\text{NO}_3(\text{PO})_2$, где β : ТТА, ДБМ, БА; РО: ТФФО, ТБФО, ТБФ. Комплексы с ДБМ, нитратогруппой и ТФФО выделены для всех РЗЭ. Состав соединений $\text{Ln}(\text{ДБМ})_2\text{NO}_3(\text{ТФФО})_2$ остается неизменным для всего ряда РЗЭ.

В таблице 2.6 представлены с учетом литературных данных [68, 76] важнейшие колебательные частоты в ИК-спектрах поглощения комплексных соединений европия с β -дикетонами, нитратогруппой и фосфиноксидами.

Таблица 2.6

Важнейшие колебательные частоты $\nu(\text{см}^{-1})$ в ИК-спектрах комплексов европия состава $\text{Eu}(\beta)_2\text{NO}_3(\text{PO})_2$

БА		ДБМ		ТТА		Отнесение
ТФФО	ТБФО	ТФФО	ТБФО	ТФФО	ТБФО	
1606	1613	1600	1611	1614	1611	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{R})$
1590	1593	1586	1592	1596	1595	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$
1564 1552	1564 1550	1573 1542	1575 1544	1565 1525	1565 1527	$\nu(\text{C}=\text{C})$ бензол. + тиофен. колец
1515 1478	1514 1478	1510 1472	1510 1472	1493 1475	1495	$\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{CH})$ $+ \nu_4(\text{B}_1) \text{NO}_3^-$
1434		1434		1430		$\nu(\text{C}-\text{C})$ ТФФО
1403 1334	1401 1360	1399 1334	1400 1360	1405 1348	1402 1360	$\nu(\text{C}-\text{R}) + \nu(\text{C}=\text{C})$
1315	1300	1310	1306	1295 1240 1225	1300 1243 1226	$\nu_1(\text{B}_1) \text{NO}_3^-$ $\nu(\text{C}=\text{S})$ ТТА + $\nu(\text{CH})$ ТТА

Окончание табл. 2.6

БА		ДБМ		ТТА		Отнесение
ТФФО	ТБФО	ТФФО	ТБФО	ТФФО	ТБФО	
1164	1128	1166	1125	1170	1135	$\nu(\text{P}=\text{O})$
1036	1035	1035	1034	1029	1033	$\nu_2(\text{A}_1) \text{NO}_3^-$
998	997	996	995	995	995	$\nu(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)+$
928	890_{\text{ш.}}	924	925	925	931	$\nu(\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
816	814	818	819	814	816	$\nu_6(\text{B}_2) \text{NO}_3^-$
760	770	781	792	785	785	$\text{n}(\text{CH})$ бенз.+тиофен.колец
752	755	754	770	764	765	$+\nu(\text{C}-\text{CF}_3) + \nu(\text{A}_1)+\nu(\text{C}=\text{S})$
722	720	720	715	723	730	$+\nu(\text{CH}) + \nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{R})$
443	450	445	455	445	445	δ хелат. кольца+ $\nu(\text{Ln}-\text{O}) \text{NO}_3^-+$
434	412	425	411	413	412	$+\nu(\text{Ln}-\text{O})\beta$ -дикетона +
404	400	357	362	348	390	$+\nu(\text{Ln}-\text{O})$
304	290	313	355	306	313	фосфиноксида
291	260	303	266	300	270	

Отсутствие в ИК-спектрах комплексов полос поглощения, характерных для $(\text{C}=\text{O})$ -группы свободных β -дикетонов, и появление интенсивных полос поглощения в области более низких частот ν ($1596\text{--}1586\text{ см}^{-1}$) указывает [76] на бидентатную координацию β -дикетонов кислородными атомами карбонильных групп к центральному иону европия. В ИК-спектрах соединений (табл. 2.7) помимо полос поглощения, характерных для известных трис- β -дикетонатов [40, 68, 76], наблюдаются дополнительные полосы, что свидетельствует о координации нитратогруппы и нейтрального фосфиноксида. Рассмотрим, к примеру, ИК-спектр тройного комплекса $\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{NO}_3(\text{ТФФО})_2$ в области $300\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ и сравним с ИК-спектрами нитрата, трис-дибензоилметаната и аддукта трис-дибензоилметаната европия с ТФФО.

Однозначно на координацию фосфиноксида в $\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{NO}_3(\text{ТФФО})_2$ указывает смещение характеристических полос поглощения $\nu(\text{P}=\text{O})$ в сторону низких частот в спектрах комплексов по сравнению с положением этой полосы в спектрах свободных фосфиноксидов (для ТБФО – $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1164 см^{-1} , для ТФФО – $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1195 см^{-1} [40], что свидетельствует о их координации через фосфорильный кислород. В ИК-спектре $\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{NO}_3(\text{ТФФО})_2$ по сравнению со спектром $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3(\text{ТФФО})_2$ появляются две интенсивные полосы 818 и 1035 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями $\nu_2(\text{A}_1)$ и $\nu_6(\text{B}_2)$ бидентатно координированной нитратогруппы [76]. Кроме того, появляется интенсивная полоса в области

1310 см^{-1} колебания $\nu_2(A_1)$ NO_3^- -группы [76]. Выводы о строении $\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{NO}_3(\text{ТФФО})_2$ подтверждены результатами рентгеноструктурного исследования монокристаллов [225]. Координационный многогранник представляет собой додекаэдр, несколько вытянутый вдоль поворотной двойной оси симметрии (рис. 2.8). Координация европия осуществляется восемью атомами кислорода: четыре от двух ионов ДБМ и по два от NO_3^- -группы и ТФФО. Основу кристаллической структуры соединения составляют молекулы $\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{NO}_3(\text{ТФФО})_2$, в которых центральный атом европия окружен атомами ацидо- и нейтральных лигандов [225]. Длины связей $\text{Eu}-\text{O}(\text{ДБМ}, \text{ТФФО}, \text{NO}_3^-)$ составляют соответственно 2,247; 2,335; 2,549 Å. Понижение симметрии полиэдра, выраженное в неравноценности его ребер, обусловлено донорно-акцепторными свойствами лигандов. Повороты фенильных колец относительно друг друга определяются как особенностями упаковки лигандов молекулы, так и условиями упаковки молекул в кристалле. Кристалл построен из мономерных молекул, и все межмолекулярные контакты за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий лежат в допустимых пределах.

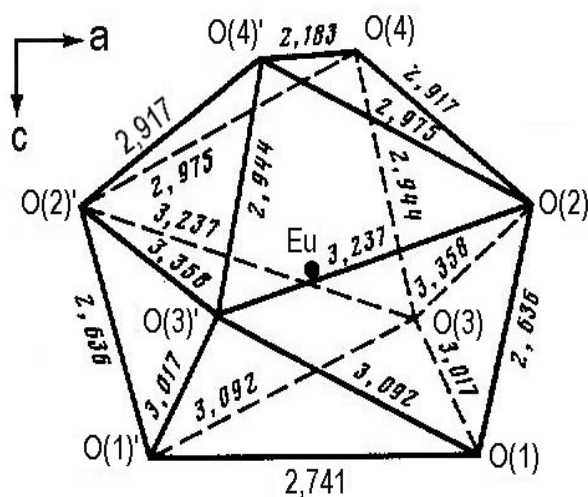


Рис. 2.8. Проекция координационного полиэдра атома европия на плоскость bc

Следует отметить, что разнотипный характер координируемых ацидолигандов приводит к искажению координационного полиэдра $\text{Eu}(\text{III})$. Разность между расстояниями $\text{Eu}-\text{O}$ наиболее и наименее удаленных атомов лигандов составляет 0,3 Å. Изоструктурность тройных комплексных соединений лантанидов $\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{NO}_3(\text{ТФФО})_2$ сохраняется по всему ряду от La к Lu. Дифрактограммы тройных комплексных соединений РЗЭ имеют близкий набор межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов [84].

Сравнивая ИК-спектры разнолигандных комплексов изучаемого ряда $\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{NO}_3(\text{ТФФО})_2$ можно отметить, что некоторые полосы чувствительны к замене РЗЭ и претерпевают монотонный сдвиг с ростом атомного номера. В низкочастотной области наиболее чувствительны к замене РЗЭ полосы поглощения ~ 350 и $\sim 313 \text{ см}^{-1}$, которые сдвигаются в высокочастотную сторону по ряду РЗЭ: $\Delta\nu (\text{Ln-O})$ для La и Lu составляет 16 и 10 см^{-1} . Эти полосы отнесены (табл. 2.6) к комбинациям валентных колебаний связей Ln-O и деформационных колебаний хелатного кольца. В высокочастотную область сдвигаются также полосы, относящиеся к колебаниям связей атомов кислорода с углеродом (ДБМ) (~ 1540 , $\sim 1585 \text{ см}^{-1}$) и фосфором (ТФФО) ($\sim 1165 \text{ см}^{-1}$), а также колебания NO_3^- -группы ν_1 и ν_2 . Разность частот для La и Lu соответственно 20 и 10 см^{-1} . Увеличение частот данных колебаний для $\text{Ln}(\text{ДБМ})_2\text{NO}_3(\text{ТФФО})_2$ одинакового состава и строения по ряду РЗЭ свидетельствует об увеличении порядка связей C=O, P=O и Ln-O. Это обусловлено усилением передачи электронной плотности с донорных фенильных заместителей лигандов через связи C=O, P=O на связь Ln-O с ростом электроноакцепторной [15] способности РЗЭ по мере уменьшения ионного радиуса элемента.

Исследована термическая устойчивость комплексных соединений ряда в области температур $25\text{--}900^\circ \text{C}$. На кривых ДТА и ДТГ наблюдаются эндотермические эффекты без потери массы. Температуры эндоэффектов соответствуют измеренным точкам плавления соединений, лежащих в пределах $170\text{--}210^\circ \text{C}$. В области более высоких температур $300\text{--}400^\circ \text{C}$ наблюдается ряд экзоэффектов, обусловленных разложением органической части молекулы.

Тройные комплексы европия с β -дикетонами, нитратогруппой и фосфиноксидами обладают интенсивной люминесценцией красного цвета как при 77 К, так и при комнатной температуре. Данные расчета спектров представлены в табл. 2.7. В спектрах изученных комплексов европия линия, относимая к переходу $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_0$, единична, что свидетельствует об индивидуальности соединений [27, 34]; ее полуширина колеблется при замене лиганда в пределах $10\text{--}25 \text{ см}^{-1}$. Распределение энергии излучения по переходам и отдельным линиям внутри переходов аналогично во всех спектрах. Основная доля энергии излучения приходится на переход $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$. Электрическое поле лигандов полностью снимает вырождение $^7\text{F}_1$ -терма Eu^{3+} : переход $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ содержит три компоненты [34]. Наиболее схожи по характеру расщепления линий и распределения интенсивностей спектры люминесценции тройных комплексов европия с нитратогруппой, β -дикетоном и фосфиноксидом, отличающихся только одним из заместителей β -дикетона. Отмеченная аналогия в распределении энергии излучения в спектрах исследуемых соединений позволяет предположить, что комплексы имеют строение координационного полиэдра, аналогичное строению $\text{Eu}(\text{ДБМ})_2\text{NO}_3(\text{ТФФО})_2$, структура которого расшифрована прямым методом. В то же время, следует отметить, что интенсивность линии

$^5D_0 - ^7F_0$ перехода комплексов незначительна и последовательно увеличивается при замене ГФАО на ТТА, ДБМ, БА и АА.

Таблица 2.7

Значения волновых чисел (ν), относительных (i) и интегральных (I) интенсивностей, величин расщепления уровней (E , ΔF_1) в спектрах люминесценции комплексов $Eu(\beta)_2NO_3(PO)_2$

$Eu(ДБМ)_2NO_3(ТФФО)_2$				$Eu(ДБМ)_2NO_3(ТФФО)_2$				Переход
$\nu, \text{см}^{-1}$	i	$E, \text{см}^{-1}$	$I, \%$	$\nu, \text{см}^{-1}$	i	$E, \text{см}^{-1}$	$I, \%$	
			79.1	16183	100	1032	85.0	$^5D_0 - ^7F_2$
16166	100	1071		16197	67.4	1018		
16186	40.9	1051		16208	34.2	1007		
16256	19.7	981		16323	68.4	892		
16740	5.1	497	16.3	16825	10.5	390	14.6	$^5D_0 - ^7F_1$
16899	10.1	338		16858	13.7	357		
16953	13.6	284		16877	15.8	338		
17237	18.7	0	4,5	17215	1.1	0	0.4	$^5D_0 - ^7F_0$
213				52				ΔF_1
$Eu(БА)_2NO_3(ТФФО)_2$				$Eu(ДБМ)_2NO_3(ТБФО)_2$				Переход
$\nu, \text{см}^{-1}$	i	$E, \text{см}^{-1}$	$I, \%$	$\nu, \text{см}^{-1}$	i	$E, \text{см}^{-1}$	$I, \%$	
16042	5.2	1211	78.9	16188	99.0	1046	79.9	$^5D_0 - ^7F_2$
16149	100	1104		16198	100	1036		
16297	67.0	956		16252	33.0	982		
16377	18.8	876		16369	17.6	865		
16714	4.7	539	15.0	16751	5.5	483	15.7	$^5D_0 - ^7F_1$
16904	16.6	349		16916	16.5	318		
17044	28.8	209		16944	16.8	290		
17253	22.0	0	5.4	17234	25.5	0	4.4	$^5D_0 - ^7F_0$
330				193				ΔF_1

Наибольшие различия в спектрах данного ряда соединений европия проявляются в величинах расщепления штарковских компонент $^7F_{1,2}$ уровней. Корректно вычислить расстояние между крайними верхним и нижним уровнями терма 7F_2 по спектрам люминесценции комплексов не представляется возможным: в спектрах проявляются три–четыре ком-

поненты из пяти разрешенных электродипольных переходов с 7F_2 уровня. По-видимому, число компонент уменьшилось за счет совпадения частот линий [27, 34]. Для расчета величины штарковского расщепления наиболее пригоден в данном случае переход ${}^5D_0-{}^7F_1$. Расщепление двух крайних компонент этого перехода существенно изменяется (табл. 2.7) при замене β -дикетона в комплексах. Наибольшее расщепление между крайними линиями ${}^5D_0-{}^7F_1$ перехода наблюдается для соединений с ацетилацетоном и бензоилацетоном.

Величина расщепления уровней определяется поляризацией 4f-оболочки, обусловленной изменением параметров электрического поля лигандов, в котором находится ион Eu^{3+} [27, 34]. С учетом этого можно предположить, что симметрия поля вокруг иона Eu^{3+} повышается от комплексов с БА (АА) к комплексам с ТТА (ГФАА), что проявилось (табл. 2.7) также в увеличении интенсивности линии запрещенного электродипольного перехода ${}^5D_0-{}^7F_0$. Интенсивность этого перехода в определенной степени связана с расстоянием Eu^{3+} – лиганд [34], в данном случае в однотипных рядах соединений с β -дикетоном, нитратогруппой, ТФФО, ТБФО, или ТБФ с расстоянием Eu^{3+} – O_F . Наибольшее индукционное электронодонорное действие на реакционный центр – кислород β -дикетона оказывают заместители в БА (C_6H_5 и CH_3) с суммарной величиной постоянной Тафта $\sigma^* = 0.6$, являющейся мерой индукционного эффекта заместителей [40, 61, 63]. С ростом величины σ^* , то есть с уменьшением электронодонорного эффекта заместителей β -дикетона и уменьшением pK_{HA} β -дикетона (pK_{HA} ТТА = 6,2; pK_{HA} ДБМ = 9,2 от БА к ДБМ и ТТА, отношение интегральных интенсивностей ${}^5D_0-{}^7F_0$ и ${}^5D_0-{}^7F_2$ переходов, а также величина расщепления ${}^5D_0-{}^7F_1$ уровня уменьшается.

Закономерности разнолигандного комплексообразования РЗЭ с β -дикетонами, ацидо-, анионообменными и нейтральными лигандами необходимо учитывать как при направленном синтезе соединений с заданными свойствами, так и при экстракции – для эффективного извлечения комплексов РЗЭ, с целью их дальнейшего использования в качестве предшественников получения различных нанотубулярных форм композитов.

2.2. Аддукты β -дикетонатов РЗЭ с аминокислотами

В литературе существует достаточно сведений о синтезе и исследовании кристаллических комплексных соединений РЗЭ с аминокислотами, так же как о β -дикетонатах РЗЭ различного состава [34, 36, 40, 46, 61, 93, 226–228]. Аминокислоты в кристаллических соединениях с РЗЭ могут выступать как в роли нейтральных лигандов, образуя молекулярные комплексы, так и хелатирующих лигандов, образуя внутрикомплексные соединения.

При проведении синтеза твердых комплексных соединений РЗЭ с аминокислотами значение pH раствора выбирается исходя из распределе-

ния протонированных и депротонированных форм аминокислоты в водном растворе в зависимости от pH, поскольку при образовании комплексов РЗЭ с аминокислотами в него будет преимущественно входить именно та форма аминокислоты, которая преобладает в растворе [93, 226–228]. Константы образования хелатных комплексов выше, чем молекулярных и они преобладают в растворе при более низких значениях pH, но выделение их в твердом виде из водных растворов затруднено, так как при этом образуется вязкая масса.

Очень часто выделение хелатных комплексов сопровождается образованием в водном растворе полимерных ассоциатов, что затрудняет их синтез в кристаллическом состоянии. В твердом состоянии аминокислотные комплексы РЗЭ получают обычно упариванием смеси концентрированных растворов простой соли РЗЭ и соответствующей аминокислоты, взятых в стехиометрических отношениях при различных значениях pH. Однако в этих условиях комплексы РЗЭ с аминокислотами плохо поддаются кристаллизации и выделению в виде индивидуальных веществ. Используют [93] метод смешивания растворов исходных веществ с последующей концентрацией маточного раствора упариванием и кристаллизацией комплекса при изотермическом испарении. Известно [229], что при добавлении в водные растворы некоторых органических растворителей устойчивость моно- и бис-глицинатных комплексов металлов повышается. В некоторых случаях для получения комплексов с РЗЭ используют неводные растворители, что возможно при условии достаточной растворимости аминокислоты в органическом растворителе.

Получение кристаллических разнолигандных комплексных соединений РЗЭ с аминокислотами и β -дикетонами из водных растворов затруднено, что может быть связано со сложной зависимостью концентрации различно протонированных форм как кислоты, так и β -дикетона от pH среды. Значения pH выделения хелатных комплексов РЗЭ с аминокислотами и β -дикетонами находятся в одной области – 7 – 8, что по-видимому приводит к конкуренции за место в координационной сфере иона РЗЭ. С учетом констант устойчивости известных β -дикетонатов [40, 230] и аминокислотных комплексов РЗЭ [93, 230], а также лучшей кристаллизации из водных растворов β -дикетонатных комплексов, в этих условиях будут образовываться или β -дикетонаты РЗЭ или, скорее всего, смеси соединений. При более высоких значениях pH начинается гидролиз солей РЗЭ. При более низких значениях pH β -дикетоны находятся в кетонной форме и не образуют координационных соединений с металлами, а аминокислоты будут образовывать молекулярные комплексы – аддукты типа $\text{LnX}_3 \cdot \text{Am} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где X – ион Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- и другие ионы солей РЗЭ, используемые для синтеза. По-видимому, необходимо искать какие-либо отличающиеся от традиционных методы синтеза таких соединений.

Для целей синтеза разнолигандных соединений РЗЭ с аминокислотами и β -дикетонами был использован экстракционный метод. Известны

немногочисленные примеры получения из экстрактов трудно синтезируемых в водных или водно-органических средах по тем или иным причинам соединений [8, 9, 227, 228, 231]. Разнолигандные кристаллические комплексные соединения РЗЭ с β -дикетонами и аминокислотами состава $M(\beta)_3 \cdot (Am)_2$, где $M = La, Eu, Tb, Dy, Lu$; β – ГФАА или ТТА; Am – глицин, β -аланин, α -аланин, валин, норвалин, аспарагин, гистидин, пролин, серин, цистеин, получены экстракцией растворами ГФАА или ТТА в гексане или бензоле из водного раствора с $pH = 6-7$ хлорида РЗЭ и аминокислоты при мольном отношении $Ln^{3+} : \beta : Am = 1:2:3$ [106, 232, 233]. Показана также [106] возможность образования разнолигандных комплексов европия с ДБМ и глицином. С ацетилацетоном кристаллические разнолигандные соединения с аминокислотами в аналогичных условиях выделить не удалось. Этот факт может быть, по-видимому, объяснен с позиций принципа жестких и мягких кислот и оснований [15, 34, 93, 221], хотя не следует сбрасывать со счетов и различия в растворимости образующихся разнолигандных комплексов [34, 229, 230–233]. β -дикетонаты РЗЭ можно рассматривать как льюисовские кислоты, способные присоединять электронные пары. Аминокислоты же могут быть отнесены к основаниям, так как имеют электронные пары, пригодные для передачи кислотам. Такой подход к функции органических кислот был применен при изучении процессов комплексообразования в экстракционных системах с β -дикетонами и бензойной кислотой [45]. Кислотность MX , где X – органический реагент, наряду с электронной конфигурацией металла, определяется индуктивными эффектами заместителей X [47, 74, 86, 101, 115, 106, 204, 216–221, 231], в данном случае β -дикетона. Электроноакцепторные заместители увеличивают кислотность β -дикетона ($pK_{ГФАА} = 4,6$; $pK_{АА} = 9,0$) и, соответственно, комплексов MX . Учитывая индуктивные эффекты заместителей β -дикетона [131], можно ожидать наиболее кислотных свойств у гексафторацетилацетонатов и наименьших – у дипивалоилметанатов и ацетилацетонатов РЗЭ. Такие закономерности подтверждены изучением электронной структуры трис- β -дикетонтов европия, показавшем уменьшение электронной плотности на атомах кислорода β -дикетона в трис-гексафторацетилацетонатах по сравнению с ацетилацетонатами [74, 216]. Кислотная жесткость, присущая РЗЭ [15], и усиление кислотных свойств гексафторацетилацетонатов и теноилтрифторацетонатов РЗЭ приводит к образованию ими более устойчивых аддуктов с аминокислотами, в которых аминокислота выступает в роли льюисова основания.

Спектры люминесценции разнолигандного комплексного соединения $Eu(ГФАА)_3 \cdot 2Am$ (рис. 2.9, а, б) состоят из одной интенсивной и трех слабых линий перехода $^5D_0 - ^7F_2$, трех интенсивных линий перехода $^5D_0 - ^7F_1$ и одиночной линии средней интенсивности $^5D_0 - ^7F_0$ перехода. По характеру расщепления полос переходов спектры люминесценции синтезированных аддуктов отличаются от спектра дигидрата трис-гексафторацетилацетоната европия (рис. 2.9).

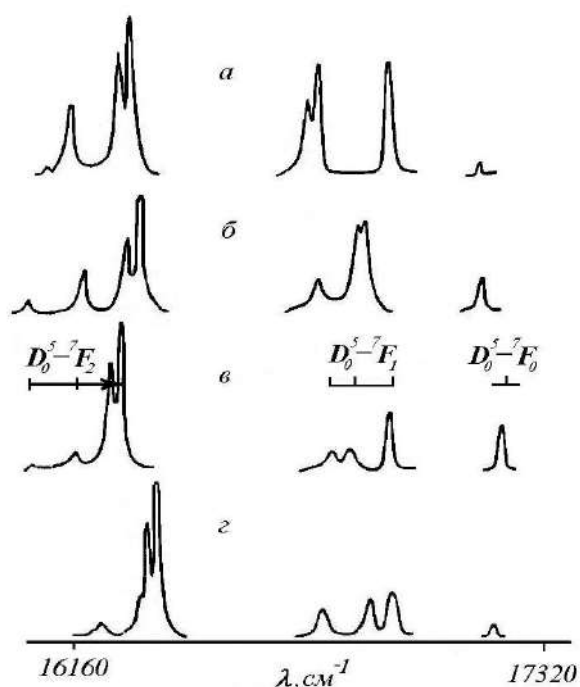


Рис. 2.9. Спектры люминесценции $\text{Eu}(\Gamma\text{FAA})_3 \cdot 2\text{Pro}$ (а); $\text{Eu}(\Gamma\text{FAA})_3 \cdot 2\text{Val}$ (б); $\text{Eu}(\Gamma\text{FAA})_3 \cdot 2(\beta\text{-Ala})$ (в); $\text{Eu}(\Gamma\text{FAA})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (з) при 77 К (I полос ${}^5D_0\text{-}{}^7F_{0,1}$ перехода по отношению к I (${}^5D_0\text{-}{}^7F_2$) увеличена в 5 раз)

Химический и ИК-спектроскопический анализ показывают, что аддукты гексафторацетилацетонатов европия не содержат координированных молекул воды (поглощение $\nu(\text{OH})$ в области $3400\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ отсутствует) (табл. 2.8).

Таблица 2.8

Важнейшие колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах аддуктов $\text{Eu}(\beta)_3 \cdot (\text{Am})_2$

H_2O	Gly	$\alpha\text{-Ala}$	Val	Nval	Asp	His	Pro	Отнесение
			3632	3625	3500			
	3650	6503	3540	3515		3635	3625	$\nu(\text{OH})_{\text{к-ты}}$
	3350	3348			3375		3335	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
	5315	3325			3280	3300	3200	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
3200 3400								$\nu(\text{H}_2\text{O})$
	3125	3110	3130 3030	3115	3125 3080	3150	2720 2650	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$

Окончание табл. 2.8

H ₂ O	Gly	α -Ala	Val	Nval	Asp	His	Pro	Отнесение
1640	1644	1649	1680 1640	1685 1640	1680 1650	1640	1640	ν (C=O) ГФАА+к-ты
	1600	1600	1625	1600	1625	1600	1605	δ (NH ₃ ⁺)
	1588	1589	1597		1590		1585	ν (C=O) _{к-ты}
	1570	1568	1560	1565	1575		1570	δ (NH ₃ ⁺)
1557	1550	1550	1550	1555	1550	1555	1550	ν (C=O) _{ГФАА}
1528	1525	1525	1521	1530	1520	1530	1524	ν (C – F)
1495	1500	1498	1485	1485	1475 1410	1490	1460	ν (C-O) +
1252 1211	1250 1218 1195	1251 1219 1194	1252 1225 1197	1250 1228 1215 1205	1249 1222 1210 1200	1250 1225 1210	1250 1225	+ δ (CH) + + ν (C-C;F) δ (C-OH)
	1000 920	1002 922	1008 945	965 910	948 918	965 920	1010 980 920	$\nu_{as}(\text{CCN})$
664	660	664	660	660	655	660	662	ν (CF ₃)
598 531 470 378 318	584 525 512 413 364 328 314	583 524 414 363 324 315	580 542 524 460 370 310	584 555 525 468 360 328 312	580 522 450 405 360 310	585 555 525 465 365 313	584 530 524 486 360 330 300	ν (M-O) δ хелат. кольца δ (CNH ₂) + + δ (C-CNH ₂)

Изменение характера спектров люминесценции аддуктов по сравнению со спектром дигидрата гексафторацетилацетоната европия указывает на изменение ближнего окружения Eu³⁺, связанное с заменой молекул воды на молекулы аминокислоты. Однако значительных изменений в перераспределении интенсивностей полос по переходам и в сдвигах полос переходов не происходит (табл. 2.9). Можно предположить, что аминокислота в соединениях выступает в качестве нейтрального лиганда, замещая две молекулы воды в координационной сфере Eu³⁺: нижний невозбужденный энергетический уровень F₀ не вырожден и ему соответствует лишь одна линия электронного перехода 5D₀–⁷F₀. Наличие в спектрах люминесценции аддуктов европия одиночной линии в области ⁵D₀–⁷F₀ 17226–17242 см^{–1} наряду с данными рентгенографического исследования указывает на однородность состава полученных соединений. Интенсив-

ность линии $^5D_0-^7F_0$ перехода в спектрах люминесценции аддуктов больше интенсивности линии этого же перехода в спектрах $Eu(ГФ\AA)_3 \cdot 2H_2O$ (табл. 2.9). Это связано, по-видимому, с понижением симметрии ближнего окружения иона Eu^{3+} при вхождении молекул аминокислоты в состав комплекса [27, 34–37].

Распределение энергии излучения по переходам $^5D_0-^7F_{0,1,2}$ и отдельным линиям внутри переходов в спектрах люминесценции всех аддуктов приблизительно одинаково. Наиболее существенные различия наблюдаются лишь в величине расщепления штарковских компонент термов 7F_2 и особенно 7F_1 . Расщепление двух крайних полос перехода $^5D_0-^1F_1$ существенно меняется при замене второго лиганда (аминокислоты). Наибольшее расщепление триплета наблюдается в спектрах люминесценции комплекса европия с глицином в качестве нейтрального лиганда (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Значения волновых чисел (ν), относительных (i) и расщепления уровней (E , ΔF_1) в спектрах люминесценции комплексов $Eu(\beta)_3$ (Am)₂

Eu(ГФ\AA) ₃ (β-Ala)				Eu(ГФ\AA) ₃ (Gly) ₂				Переход
ν, cm^{-1}	i	E, cm^{-1}	ΔF_1	ν, cm^{-1}	i	E, cm^{-1}	ΔF_1	$^5D_0 - ^7F_2$
16041	3.3	1199						
16165	7.7	1075		16175	14.6	1061		
16254	53.3	986		16203	19.2	1033		
16283	100	957		16328	100	908		$^5D_0 - ^7F_1$
16804	7.8	436	147	16735	9.6	501	52	
16852	18.4	388		16886	13.8	350		
16951	18.6	289		16945	20.8	291		
17240	13.8	0		17236	19.6	0		$^5D_0 - ^7F_0$
Eu(ГФ\AA) ₃ (α-Ala) ₂				Eu(ГФ\AA) ₃ (Asp) ₂				Переход
ν, cm^{-1}	i	E, cm^{-1}	ΔF_1	ν, cm^{-1}	i	E, cm^{-1}	ΔF_1	$^5D_0 - ^7F_2$
16215	13.4	1020						
16257	15.0	978		16132	42.3	1110		
16316	35.8	919		16162	36.6	1080		
16325	49.7	910		16228	49.0	1014		
16440	100	895		16304	100	938		

Продолжение табл. 2.9

Eu(ГФАА) ₃ (β-Ala)				Eu(ГФАА) ₃ (Gly) ₂				Переход
ν, см ⁻¹	i	E, см ⁻¹	ΔF ₁	ν, см ⁻¹	i	E, см ⁻¹	ΔF ₁	
16769	5.6	466	330	16827	8.2	415	193	⁵ D ₀ – ⁷ F ₁
16891	7.6	344		16869	12.1	373		
16939	6.0	296		16937	16.9	305		
17235	13.4	0		17242	6.2	0		⁵ D ₀ – ⁷ F ₀
Eu(AA) ₃ (Pro) ₂				Eu(ГТА) ₃ (Gly) ₂				Переход
ν, см ⁻¹	i	E, см ⁻¹	ΔF ₁	ν, см ⁻¹	i	E, см ⁻¹	ΔF ₁	
15949	7.1	1288						⁵ D ₀ – ⁷ F ₂
15994	16.6	1243		16163	9.0	1073		
16202	66.6	1029		16171	10.6	1065		
16281	83.1	956		16198	17.2	1038		
16308	100	929		16327	100	909		
16784	8.9	453	182	16847	10.6	390	96	⁵ D ₀ – ⁷ F ₁
16858	10.1	379		16879	14.8	357		
16903	9.7	334		16943	20.8	293		
17237	4.2	0		17236	15.6	0		⁵ D ₀ – ⁷ F ₀
Eu(ГФАА) ₃ (Val) ₂				Eu(ГФАА) ₃ (Nval) ₂				Переход
ν, см ⁻¹	i	E, см ⁻¹	ΔF ₁	ν, см ⁻¹	i	E, см ⁻¹	ΔF ₁	
				16029	5.3	1197		⁵ D ₀ – ⁷ F ₂
16032	35.4	1196		16159	9.8	1067		
16166	14.7	1066		16182	9.0	1044		
16282	32.3	946		16279	18.0	947		
16312	100	916		16321	100	905		
16783	5.7	445	149	16780	3.7	446		⁵ D ₀ – ⁷ F ₁
16893	13.6	335		16881	9.0	345		
16932	14.1	296		16915	10.6	311		
17228	5.2	0		17227	5.3	0		⁵ D ₀ – ⁷ F ₀
Eu(ГФАА) ₃ (His) ₂				Eu(ГФАА) ₃ (Pro) ₂				Переход
ν, см ⁻¹	i	E, см ⁻¹	ΔF ₁	ν, см ⁻¹	i	E, см ⁻¹	ΔF ₁	
16115	12.4	1118		16086	4.1	1152		⁵ D ₀ – ⁷ F ₂

Окончание табл. 2.9

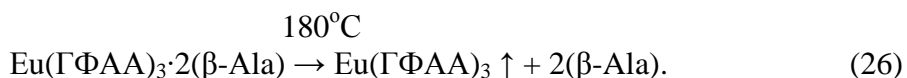
Eu(ГФАА) ₃ (β-Ala)				Eu(ГФАА) ₃ (Gly) ₂				Переход
ν, см ⁻¹	i	E, см ⁻¹	ΔF ₁	ν, см ⁻¹	i	E, см ⁻¹	ΔF ₁	
16200	11.1	1033		16155	43.6	1110		
16210	28.8	1023		16162	36.6	1083		
16240	31.0	993		16276	63.1	962		
16276	100	957		16300	100	938		
16808	10.6	425	154	16785	15.6	453	168	⁵ D ₀ – ⁷ F ₁
16898	8.9	335		16805	20.1	433		
16962	9.3	271		16953	19.7	285		
17233	11.5	0		17238	1.2	0		⁵ D ₀ – ⁷ F ₀
Eu(ГФАА) ₃ (H ₂ O) ₂				Eu(AA) ₃ (Ser) ₂				Переход
ν, см ⁻¹	i	E, см ⁻¹	ΔF ₁	ν, см ⁻¹	i	E, см ⁻¹		⁵ D ₀ – ⁷ F ₂
16176	2.8	1059		16079	5.3	1198		⁵ D ₀ – ⁷ F ₂
16198	4.3	1037		16059	12.8	1178		
16288	19.6	947		16308	71.6	916		
16320	52.6	915		16321	87.9	961		
16346	100	889		16335	100	902		
16760	5.4	475	149	16739	4.5	498	161	⁵ D ₀ – ⁷ F ₁
16892	6.8	343		16858	6.8	379		
16949	7.8	285		16900	5.7	337		
17235	2.4	0		17237	6.1	0		⁵ D ₀ – ⁷ F ₀

Термогравиметрический анализ разнолигандного комплексного соединения Eu(ГФАА)₃·2(β-Ala) выявил на кривых ДТГ и ДТА эндотермический эффект с минимумом при 180°C, сопровождающийся потерей веса, связанного с потерей двух молекул β-аланина: найдено – 18,3%, вычислено – 18,7%.

При температуре 220°C начинается окисление ГФАА, сопровождающееся выделением тепла. Нагревание Eu(ГФАА)₃·(β-Ala)₂ в вакуумном шкафу при T = 90–100°C в течение 7 ч приводит, согласно данным химического элементного анализа, к получению Eu(ГФАА)₃. В ИК-спектрах комплексов Eu(ГФАА)₃ в отличие от исходного Eu(ГФАА)₃·(β-Ala)₂ отсутствуют полосы поглощения в области 3000–3500 см⁻¹ аминогрупп β-аланина [68, 76]. Интенсивность люминесценции Eu(ГФАА)₃ несколько меньше, чем исходного Eu(ГФАА)₃·2(β-Ala). В спектрах люминесценции Eu(ГФАА)₃ по сравнению с аддуктом наблюдается уширение линий,

соответствующих 5D_0 – 7F_j ($j = 0; 1; 2$) переходам. Температуры разложения разнолигандных комплексов европия с ГФАА и аминокислотами лежат в интервале 130–240°C, однако определенных закономерностей в изменении термической устойчивости соединений, зависящей от многих факторов, по ряду нейтральных лигандов – аминокислот, не наблюдается.

Один из разнолигандных комплексов $\text{Eu}(\text{ГФАА})_3 \cdot (\beta\text{-Ala})_2$ был проверен на способность сублимироваться. Спектр люминесценции соединения, полученного конденсацией паров, идентичен спектру $\text{Eu}(\text{ГФАА})_3$, полученного вакуумной сушкой, что указывает на идентичность их состава и строения. По-видимому, при возгонке соединения происходит отщепление и разложение молекул β -аланина, а безводный $\text{Eu}(\text{ГФАА})_3$ сублимирует:



ИК-спектроскопическое исследование подтверждает образование новых разнолигандных комплексов РЗЭ с β -дикетонами и аминокислотами. Координация аминокислоты через аминный азот или через карбонильный кислород должна отразиться на смещении соответствующих характеристических полос поглощения [68, 76]. Для облегчения анализа ИК-спектров аддуктов (табл. 2.8) проведено их сопоставление со спектрами $\text{Eu}(\text{ГФАА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и свободных аминокислот. Интенсивная полоса $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями (C=O)-групп и присутствует как в ИК-спектре $\text{Eu}(\text{ГФАА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так и в спектрах аддуктов [68]. В области 550 – 680 см^{-1} появляются полосы поглощения, связанные с колебаниями CF_3 -групп ГФАА. В интервале частот 300 – 1700 см^{-1} и 3000 – 3600 см^{-1} наблюдаются дополнительные полосы поглощения, отсутствующие в ИК-спектре $\text{Eu}(\text{ГФАА})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и отвечающие колебаниям групп молекул аминокислоты, входящей в координационную сферу комплекса. В ИК-спектрах всех исследуемых аддуктов проявляются полосы поглощения в области 850 – 1030 см^{-1} , обусловленные симметричными и антисимметричными колебаниями связи C–C–N аминокислоты [68, 93, 234]. Кроме того, в спектрах аддуктов присутствует характерная для аминокислот интенсивная полоса поглощения вблизи 1300 см^{-1} [68]. В длинноволновой ИК области (300 – 500 см^{-1}) наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям хелатного кольца. Дополнительная полоса в области 350 см^{-1} , характерная для аминокислот [93], обусловлена деформационными колебаниями групп CNH_2 и CCNH_2 .

Так как аминокислоты, образующие аддукты, отличаются друг от друга наличием дополнительных групп в цепи и положением аминокислотной (α и β), то для установления характера связи каждой аминокислоты в аддуктах представляется целесообразным более подробное рассмотрение тех областей ИК-спектров, где проявляются колебания амино- и карбоксильных групп.

Молекулы аминокислоты в кристаллическом состоянии, как и в водном растворе, при определенных значениях pH имеют бетаиновое строение [93], что уже отмечалось в главе 1, поэтому в ИК-спектре свободных аминокислот присутствует интенсивная полоса поглощения $\nu(\text{NH}_3^+)$ при $3000\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ [68, 76, 93]. В ИК-спектрах аддуктов сохраняется полоса $3100\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний ионизированных аминогрупп $\nu(\text{NH}_3^+)$. В области $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы валентных колебаний ионизированных карбоксильных групп (COO^-) и деформационных колебаний NH_3^+ -групп (первая при $1606\text{--}1610\text{ см}^{-1}$, вторая при $1550\text{--}1485\text{ см}^{-1}$). Следовательно, в аддуктах молекулы аминокислоты также присутствуют в бетаиновой форме [68, 93, 106, 232, 233], координируясь к иону металла через кислород депротонированной карбоксильной группы и выступая в роли нейтральных лигандов.

Имеются данные рентгеноструктурных, рентгеноэлектронных и ИК-спектроскопических исследований кристаллических комплексов некоторых металлов, в том числе и РЗЭ, с аминокислотами, подтверждающие вывод о координации аминокислоты через атомы кислорода карбоксильной группы с сохранением бетаиновой структуры аминокислоты, выступающей в роли нейтрального лиганда [93]. Участие кислородного атома аминокислоты в координации с сохранением бетаиновой структуры аминокислоты, при образовании аддуктов трис-гексафторацетилацетонатов и трис-теноилтрифторацетилацетонатов РЗЭ не противоречит принципу ЖМКО [15]. Кислородный атом, будучи более электроотрицательным, чем аминный азот, является более жестким донорным центром.

В ИК-спектрах аддуктов с глицином, α -аланином и β -аланином в области 3400 и 3320 см^{-1} проявляются полосы антисимметричных и симметричных колебаний групп NH_2 . Появление этих полос поглощения обусловлено, по-видимому, уменьшением ионизации аминогруппы вследствие образования координационной связи РЗЭ с карбоксильным кислородом [68, 76, 93]. В спектрах аддуктов с валином и норвалином указанные полосы поглощения отсутствуют, что связано, по-видимому, с увеличением углеродной цепи аминокислоты и, как следствие, большей остаточной ионизацией аминогруппы при образовании координационной связи через кислородный атом. В ИК-спектрах всех аддуктов проявляется полоса поглощения в области 3650 см^{-1} . Появление этой полосы, а также полос поглощения в области 1690 , 950 и 1195 см^{-1} свидетельствует о неэквивалентности двух атомов кислорода карбоксильной группы аминокислоты [68, 76, 93, 234], обусловленной как координацией иона металла, так и образованием межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей. Образование таких водородных связей COO^- -группой в кристаллической структуре комплекса подтверждается наличием в ИК-спектрах всех аддуктов широкой полосы с рядом мелких инков в интервале 2500--

2800 см^{-1} [68, 76]. Кроме того, возможно взаимодействие заряженной NH_3^+ -группы с окружением в разнолигандном комплексе.

Принимая во внимание сложность ИК-спектров аддуктов в области проявления колебаний карбоксильной и аминогрупп аминокислоты, нужно отметить и возможную неэквивалентность каждой из двух молекул аминокислоты в аддуктах. Тем более, что такое поведение является весьма характерным для аминокислот в комплексных соединениях [34, 93, 231–234].

Сходство характера расщепления линий и распределения интенсивностей в спектрах люминесценции аддуктов свидетельствует о преимущественном влиянии на 4f-электронную конфигурацию европия атомов кислорода карбоксильной группы по сравнению с остальной частью молекулы аминокислоты. Величина (табл. 2.8) расщепления ΔF_1 в спектрах аддуктов уменьшается от глицина к аспарагину:

$$\text{Gly} > \text{Pro} > \alpha\text{-Ala} > \text{His} > \text{Val} > \beta\text{-Ala} > \text{NVal} > \text{Asp}. \quad (27)$$

Уменьшение расщепления 7F_1 -уровня Eu^{3+} правомочно связать как с плавным изменением расстояний $\text{Eu}-\text{O}$ карбоксильной группы аминокислоты по мере увеличения геометрических размеров радикалов последней, так и с перераспределением электронной плотности на атомах координируемых лигандов.

Таким образом, разнолигандные кристаллические комплексные соединения РЗЭ с β -дикетонами и аминокислотами состава $\text{Ln}(\beta)_3 \cdot 2\text{Am}$ получены экстракцией растворами β -дикетонами в гексане или бензоле из водного раствора с $\text{pH} = 6-7$ хлорида РЗЭ и аминокислоты при мольном отношении $\text{Ln}^{3+} : \beta : \text{Am} = 1:2:3$. Физико-химическими методами установлено, что аминокислота в смешанноолигандных комплексах европия с ГФФА и ТТА координирует редкоземельный ион атомом кислорода карбоксильной группы с сохранением бетаиновой структуры.

2.3. Синтез полихелатов европия с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой и нейтральными лигандами

Интерес к изучению соединений РЗЭ, в том числе люминесцирующих комплексов европия на основе поликарбоновых кислот, в составе молекул которых имеется несколько пар донорных групп, обусловлен возможностью образования при взаимодействии с солью металла полиядерных соединений, которые могут быть использованы в качестве активных добавок в оптические полимерные материалы [35, 97, 214]. В главе 1 показано, что при экстракции РЗЭ в присутствии 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой или пиромеллитовой кислоты в органической фазе образуются разнолигандные координационные соединения.

При изменении соотношения исходных веществ из органических фаз выделены [110, 235, 236] трис-хелаты европия с пиромеллитовой кислотой следующего состава: $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_{16}$; $\text{Eu}_2(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_6$; $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{L})_m$, где L – нейтральный лиганд – ФЕН, ТФФО, ТИБФ, ТБФ; ДМФА; $m = 1; 2; 3$ для ФЕН; $m = 1$ для ТФФО и ДМФА; $m = 3$ для ТИБФ и ТБФ (рис. 2.10).

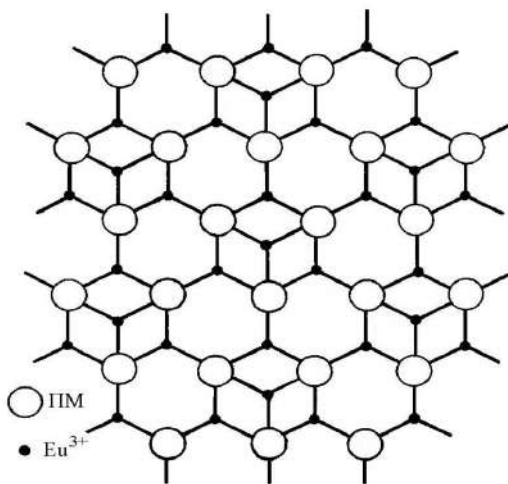


Рис. 2.10. Схема расположения мономерных звеньев в полимерной цепи пиромеллитата европия $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3$

Молекулярные массы полиядерных соединений, рассчитанные по содержанию концевых групп, имеют значения $\sim (8-20) \cdot 10^3$. На молекулярную массу полимера большое влияние оказывает соотношение исходных веществ [231, 237]. Полихелаты европия с ПМ наибольшей молекулярной массы получаются при эквимольном соотношении исходных лигандов.

Важнейшие колебательные частоты в ИК-спектрах поглощения некоторых из синтезированных координационных полимеров и для сравнения пиромеллитовой кислоты приведены в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Важнейшие колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах поглощения полихелатов европия с пиромеллитовой кислотой

$\text{ПМ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{16}$	$\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3 (\text{H}_2\text{O})_9 \text{ТФФО}$	$\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3 (\text{H}_2\text{O})_9 (\text{ФЕН})_3$	Отнесение
3530	3400	3450		$\nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{I}}$
3395	3200	3220	3130	$\nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{II}}$
3150	3150	3050		$\nu(\text{OH})_{\text{COOH}}$
1710 1689				$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{cooh}}$

Окончание табл. 2.10

ПМ·2H ₂ O	Eu ₄ (ПМ) ₃ · (H ₂ O) ₁₆	Eu ₄ (ПМ) ₃ (H ₂ O) ₉ ТФФО	Eu ₄ (ПМ) ₃ (H ₂ O) ₉ (ФЕН) ₃	Отнесение
1615 1520 1420	1595 1550 1530 1500 1450	1580 1550 1531 1505 1465	1583 1528 1521 1500 1440	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ПМ}} \delta(\text{H}_2\text{O}) +$ $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ФЕН}}$ $\nu(\text{C}=\text{N})+$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1385 1317	1388 1336 1320	1390 1335	1380 1346 1330	$\nu(\text{C}-\text{O})+$ $+\delta(\text{OH})_{\text{COOH}}$ $+\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1260 1162	1240 1190	1292 1245 1147	1256 1230	$\nu(\text{P}=\text{O})_{\text{ТФФО}}$ $\nu \text{ ПМ}+\text{ФЕН}_{\text{колец}}$
1130 971 820 770 738	1148 843 820 778	1121 859 843 800	1200 1100 1078 1062 839 816 780	$\nu(\text{P}=\text{O})_{\text{ТФФО}}$ $\nu \text{ ФЕН кольца} +$ $+\delta(\text{CH})_{\text{ФЕН}}$ $\delta(\text{OH})_{\text{COOH}}$ $\delta_{\text{ПМ, ФЕН КОЛЕЦ}}$ $+ \nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{КОРД}}$
565 517 543	615 550 535 515	583 543 450	615 522 466	$\nu(\text{H}_2\text{O})$ $\delta(\text{COO}^-)$ $\nu_{\text{s}}(\text{M}=\text{O})+$ $+\delta(\text{C}-\text{CN})$

В структуре дигидрата пиромеллитовой кислоты карбоксильные группы повернуты относительно бензольного кольца соответственно на 17,9 и 74,4°. Повороты карбоксильных групп обусловлены отталкиванием кислорода соседних COOH-групп, а также образованием трехмерной сетки из водородных связей [238]. Незэквивалентность карбоксильных групп приводит к появлению в ИК-спектре дигидрата пиромеллитовой кислоты сразу нескольких характеристических частот протонированных COOH-групп в области 1615–1720 см⁻¹.

Сравнение спектра лиганда со ИК-спектрами полученных на его основе полихелатов европия показывает, что спектры полихелатов, являясь подобными, существенно отличаются от спектра исходного лиганда. Это отличие заключается в заметном сдвиге частот колебаний и изменении характера поглощения в области 1300–1720 см⁻¹. В ИК-спектрах полихелатов европия отсутствуют полосы поглощения протонированных карбоксильных групп при 1620–1720 см⁻¹. Кислотный лиганд в комплексе Eu₄(ПМ)₃·16H₂O для координации использует все четыре карбоксильные

группы. Сложная структура полос поглощения в области валентных асимметричных $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ($1500\text{--}1590\text{ см}^{-1}$) и симметричных $\nu_s(\text{COO}^-)$ ($1360\text{--}1420\text{ см}^{-1}$) колебаний связей координированных карбоксильных групп [68] указывает на неэквивалентность последних в изучаемых соединениях, что подтверждается данными структурного исследования комплекса $\text{Cu}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [239]. В молекуле пиромеллитата меди бензольное кольцо идеально плоское, все длины связи С–С одинаковы и равны $1,40\text{ \AA}$, среднее значение угла ССС в кольце равно 120° . Карбоксильные же группы повернуты на достаточно большие углы $51,5$ и $52,7^\circ$ относительно бензольного кольца, а между собой составляют двугранный угол $51,5^\circ$. Симметричные атомы кислорода в одной паре СОО-групп избегают пространственно-затрудненных взаимных ориентаций только путем поворота соответствующих СОО-групп относительно бензольного кольца, в то время как в другой паре СОО-групп эта цель достигается как благодаря повороту группы, так и за счет увеличения угла поворота относительно бензольного кольца [239]. Указанные искажения, по-видимому, приводят к образованию неэквивалентных координационных связей четырьмя СОО-группами пиромеллитовой кислоты, а отсюда и к различию в способности атомов кислорода образовывать водородные связи в полихелате: чем слабее связь $\text{Eu} - \text{O}$, тем больше вероятность Н-связывания [68, 239].

В ИК-спектре комплексного соединения состава $\text{Eu}_2(\text{ПМ})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ присутствует интенсивная полоса поглощения при 1708 см^{-1} протонированной карбоксильной группы. Это свидетельствует о наличии в структуре полихелата указанного состава не связанных координационной связью с ионом Eu^{3+} СООН-групп. Интенсивные полосы в ИК-спектрах всех полихелатов в области 1600 см^{-1} можно отнести к колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца пиромеллитовой кислоты [68, 76]. В области более низких частот наблюдаются полосы поглощения, обусловленные деформационными колебаниями бензольного кольца, СН, а также координированных молекул H_2O . Полосы поглощения в области $420\text{--}600\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к составным частотам колебаний металлоцикла.

Сравнение ИК-спектров соединения $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ и его производных с нейтральными лигандами указывает на вхождение нейтрального лиганда в структуру полихелата. В ИК-спектрах $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9 \cdot \text{ТФФО}$ и $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{ТИБФ})_3$ в области 1120 и 1180 см^{-1} появляются интенсивные характеристические полосы поглощения $\nu(\text{P} = \text{O})$ координированных ТФФО и ТИБФ, отсутствующие в ИК-спектре пиромеллитата европия. Значение сдвига полосы поглощения $\nu(\text{P} = \text{O})$ в сторону низких частот в спектрах исследуемых комплексов по сравнению с положением их в спектрах ТФФО (1195 см^{-1}) и ТИБФ (1290 см^{-1}) свидетельствует о координации последних через фосфорильный кислород [76]. Кроме того, в ИК-спектре $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9 \cdot \text{ТФФО}$ появляется ряд дополнительных полос поглощения $\nu(\text{C} = \text{C})$ бензольных колец трифенилфосфиноксида в области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. О вхождении триизобутилфосфата в структуру

полихелата однозначно указывает также появление интенсивной полосы поглощения $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1037 см^{-1} [68]. В ИК-спектре $\text{Eu}_4(\text{PM})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9 \cdot \text{ДМФА}$ обнаружена интенсивная полоса в области 1670 см^{-1} , обусловленная колебаниями $\text{C}=\text{O}$ – группы координированного диметилформамида [76].

На вхождение молекул 1, 10-фенантролина в структуру полихелата $\text{Eu}_4(\text{PM})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9 (\text{ФЕН})_3$ указывают полосы поглощения в ИК-спектре соединения в интервале $1250\text{--}950\text{ см}^{-1}$, обусловленные деформационными колебаниями CH -группы и колебаниями колец 1,10-фенантролина [68, 240]. Указанные полосы поглощения отсутствуют в ИК-спектрах других исследуемых комплексов, не содержащих в своем составе фенантролин. В области $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ у всех исследуемых соединений наблюдаются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями воды (табл. 2.11).

Термогравиметрический анализ полихелата $\text{Eu}_4(\text{PM})_3(\text{H}_2\text{O})_{16}$ выявил, что процесс дегидратации протекает в две стадии (эндотермические эффекты при температурах 145°C и 215°C). Расчет кривой ТГА свидетельствует о потере при температуре 145°C семи молекул воды ($\Delta m_{\text{теор}} = 7,74$, $\Delta m_{\text{теор}} = 7,53$), а при 215°C – девяти молекул воды ($\Delta m_{\text{теор}} = 9,85$, $\Delta m_{\text{теор}} = 10,06$) с образованием при $420\text{--}450^\circ\text{C}$ согласно данным химического элементного анализа безводного полихелата европия с пиромеллитовой кислотой, что подтверждено также данными люминесцентной и ИК-спектроскопии.

При облучении УФ светом разнолигандные полиядерные комплексы европия пиромеллитовой кислотой дают интенсивную люминесценцию в красной области. Спектры люминесценции соединений различаются по характеру расщепления полос и распределению интенсивностей (рис. 2.11, 2.12, табл. 2.11, 2.12), что указывает на изменение ближнего окружения иона Eu^{3+} и, следовательно, на различие строения внутренней координационной сферы соединения. Интенсивность люминесценции безводного полихелата $\text{Eu}_4(\text{PM})_3$ более чем вдвое превосходит свечение кристаллогидрата $\text{Eu}_4(\text{PM})_3(\text{H}_2\text{O})_{16}$.

Вхождение в структуру полихелата нейтрального лиганда (ФЕН, ТФФО, ДМФА, ТИБФ) также приводит к изменению характера расщепления и интенсивностей линий

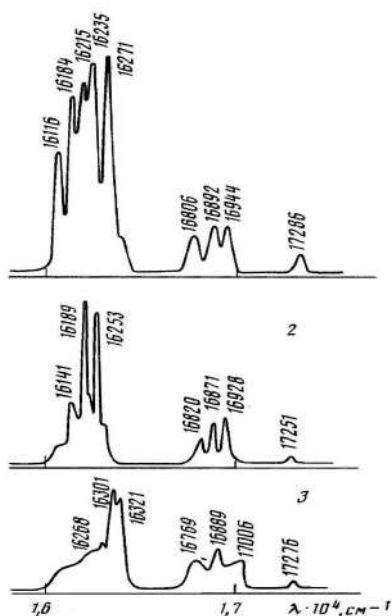


Рис. 2.11. Спектры люминесценции $\text{Eu}_4(\text{PM})_3(\text{H}_2\text{O})_9\text{ТФФО}$ (1); $\text{Eu}_4(\text{PM})_3(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (2); $\text{Eu}_4(\text{PM})_3$ (3) при 77 K

полос ${}^5D_0-{}^7F_j$ переходов в спектрах люминесценции, что связано с вхождением нейтрального лиганда во внутреннюю координационную сферу комплекса европия с пиромеллитовой кислотой. Наличие в спектрах люминесценции рассматриваемых полихелатов одиночной линии в области ${}^5D_0-{}^7F_0$ перехода ($17230-17280\text{ см}^{-1}$) наряду с данными рентгенографического исследования указывает на однородность состава координационных центров полученных соединений, то есть на идентичность окружения ионов Eu^{3+} в полихелатах.

Наибольшим квантовым выходом, обладает разнолигандный комплекс европия с ПМ и 1,10-фенантролином, как и в разнолигандных соединениях европия с ароматическими кислотами и ФЕН [240]. Интенсивность линии ${}^5D_0-{}^7F_0$ перехода в спектрах люминесценции пиромеллитатов европия с 1,10-фенантролином больше интенсивности линии такого же перехода в спектрах $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (рис. 2.12). Это связано, по-видимому, с понижением симметрии ближнего окружения иона Eu^{3+} в мономерном звене полихелата с ПМ при вхождении в его структуру молекул 1, 10-фенантролина [27, 34]. Распределение энергии излучения по переходам ${}^5D_0-{}^7F_2$ и отдельным линиям внутри переходов в спектрах люминесценции соединений с 1,10-фенантролином состава $[\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_9](\text{ФЕН})_n$, где $n=1; 3; 4$, существенно не меняется, что свидетельствует о подобии ближайшего окружения ионов европия в этих соединениях. Однако при изменении количества молекул фенантролина (от 1 до 4) в составе элементарного звена полихелата происходит перераспределение интенсивностей отдельных линий и изменение величин расщепления штарковских компонент термов 5F_2 и 5F_1 иона Eu^{3+} , а также увеличение относительной интенсивности люминесценции.

Таблица 2.11

Значения интегральных интенсивностей ${}^5D_0-{}^7F_2$ – перехода в спектрах люминесценции пиромеллитатов европия

Комплексное соединение	$I({}^5D_0-{}^7F_2)$ абс.ед
$\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (I)	0,21
$[\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3]$ (II)	0,83
$[\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_9](\text{ФЕН})$ (III)	0,98
$[\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_9](\text{ФЕН})_3$ (IV)	1,36
$[\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_9](\text{ФЕН})_4$ (V)	3,06

Для полуколичественной оценки интенсивности люминесценции было проведено интегрирование площадей полос ${}^5D_0-{}^7F_2$ перехода с точностью 2–3% (табл. 2.11), на который приходится не менее 90% излучения в спектрах люминесценции рассматриваемых хелатов, записанных

для этих целей в статических условиях при 77К. Последовательное увеличение значения $I(^5D_0-^7F_2)$ в спектрах люминесценции соединений I–V происходит и с исключением молекул воды из координационной сферы иона Eu^{3+} в соединении II в результате снижения величины безызлучательных потерь на высокочастотных колебаниях, и с возрастанием числа молекул ФЕН в мономерном звене. Имея высокие значения коэффициентов экстинкции (10^4 моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$) (рис. 2.12) $I(\pi - \pi^*)$ перехода в области 250–300 нм, молекулы 1, 10-фенантролина передают часть энергии возбуждения на уровни иона Eu^{3+} .

Таблица 2.12

Значения волновых чисел (ν), относительных интенсивностей (I) и расщепления уровней (E) в спектрах люминесценции полихелатов европия с пиромеллитовой кислотой и нейтральными лигандами

Переход	Eu ₄ (ПМ) ₃ (H ₂ O) ₉ ФЕН		Eu ₄ (ПМ) ₃ (H ₂ O) ₉ ДМФА	
	ν (I), см $^{-1}$	E, см $^{-1}$	ν (I)	E
$^5D_0-^7F_0$	17 233 (2)	0	17 274 (4,1)	0
$^5D_0-^7F_1$	16 910 (14,4) 16 872 (14,4) 16 786 (6,2)	323. 361 447	17 007 (26,8) 16 889 (45,4) 16 768 (27,8)	267 385 505
$^5D_0-^7F_2$	16 224 (100) 16 173 (57,9) 16106 (31,3)	1009 1060 1127	16 321 (92,8) 16 300 (100) 16 269 (61,9) 16 191 (41,2) 16 068 (26,8)	953 974 1005 1083 1206
Переход	Eu ₄ (ПМ) ₃ (H ₂ O) ₉ ТБФ		Eu ₂ (ПМ) ₃ (H ₂ O) ₆	
	ν (I), см $^{-1}$	E, см $^{-1}$	ν (I)	E
$^5D_0-^7F_0$	17 231 (4,8)	0	17 277 (9,8)	0
$^5D_0-^7F_1$	16 974 (22,34) 16 909 (20,2) 16 793 (16,0)	307 372 488	16 970 (22,7) 16 909 (16,5) 16 840 (14,9)	307 368 437
$^5D_0-^7F_2$	16 275 (95,2) 16 231 (97,9) 16 211 (85,1) 16 172 (100) 16 116 (67,6)	1006 1050 1070 1109 1165	16 288 (64,9) 16 251 (100) 16 208 (59,3) 16 183 (67,5) 16 124 (40,7)	989 1026 1069 1094 1153

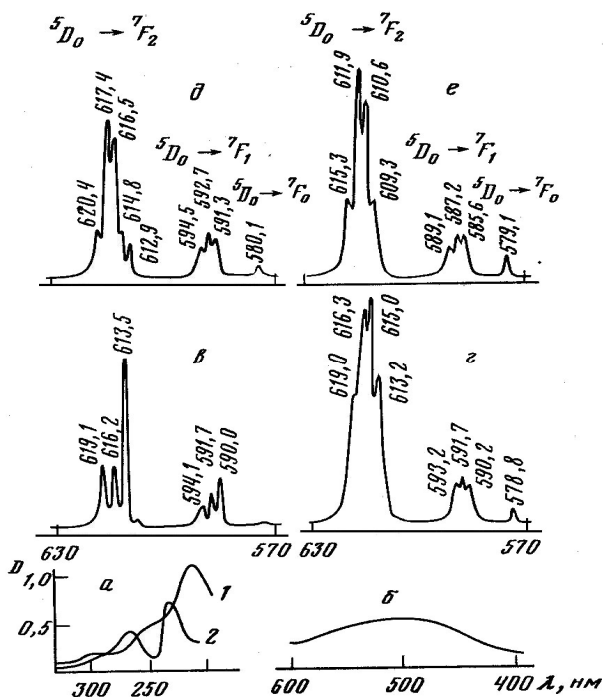


Рис. 2.12. Спектры поглощения: а-1 – ПМ в воде ($C=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л); 2 – ФЕН в этаноле ($C=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и люминесценции: б – ПМ; в – $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_{16}$; г – $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_9(\text{ФЕН})$; д – $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{ФЕН})_3$; е – $\text{Eu}_4(\text{ПМ})_3(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{ФЕН})_4$ при 77 К

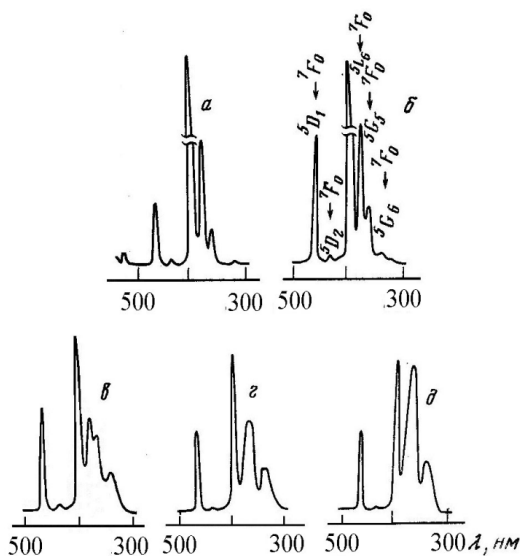


Рис. 2.13. Спектры возбуждения: а – $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_5$; б – I; в – III; г – IV; д – V при 77 К

Как следует из спектров возбуждения люминесценции европия (рис. 2.13) в случае полихелатов европия с пиромеллитовой кислотой, происходит преимущественная безызлучательная передача энергии возбуждения с *S*-и *T*-уровней пиромеллитовой кислоты на 5D_2 уровни иона Eu^{3+} , не обладающие [241] высокой степенью заселенности. Дополнительная координация молекул 1, 10-фенантролина приводит к возрастанию степени заселенности 5L_6 и 5G_5 уровней иона Eu^{3+} , что обеспечивает снижение безызлучательных потерь и увеличение интенсивности люминесценции.

Следует отметить, что комплексообразование европия с пиромеллитовой кислотой в водно-органическом растворе с последующим выделением полиядерных разнолигандных комплексов в кристаллическом виде осуществляется при $pH \sim 6$, что значительно ниже pH гидролиза любых солей европия. Как было показано в главе 1, экстракции европия различными нейтральными экстрагентами из водной фазы в присутствии пиромеллитовой кислоты эффективно проходит при этих же значениях pH с образованием в органической фазе полиядерных разнолигандных комплексных соединений. Подобные системы, как известно, являются эффективными предшественниками наноструктурированных композитов различного функционального назначения в экстракционно-пиролитическом методе[10–12].

Глава 3. ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Характеристика экстракционно-пиролитического метода

Разработано большое количество методов и способов получения функциональных материалов, в том числе наноразмерных. Описанию этих методов посвящены многочисленные монографии и статьи обзорного характера [10–12, 102, 242–252]. Краткая характеристика методов, используемых для получения функциональных материалов, дана в монографиях [11–12]. Высокодисперсные порошковые материалы синтезируют методами твердофазных и газофазных химических реакций, золь-гель, криохимической и вакуум-сублимационной технологии, осаждением и соосаждением из растворов, термической диссоциацией или пиролизом солей низкомолекулярных органических кислот. В некоторых случаях для синтеза оксидов и других неорганических соединений используют разложение комплексных соединений металлов с O-, S-, N-содержащими лигандами [40, 78, 81, 83]. Получение нанокомпозитов проводят химической модификацией слоистых и пористых структур, используя такие же физико-химические методы для нанесения покрытий на различные носители или интеркаляцией частиц в поры матрицы [251]. Каждый из перечисленных выше методов имеет свои преимущества и недостатки при получении конкретных функциональных материалов того или иного назначения.

Однако свойства функциональных материалов, такие как спектр излучения для люминофоров или намагниченность для мультиферроиков, зависят от их состава, кристаллической структуры и микроструктуры (размеры частиц и морфология). Поэтому получение наноматериалов с хорошо контролируемой размерностью, морфологией, фазовой чистотой, химическим составом и желаемыми свойствами остается одной из самых сложных проблем.

Традиционным методом получения сложнооксидных материалов функциональной электроники, в частности магнитных, сегнетоэлектрических материалов, высокотемпературных сверхпроводников, является твердофазный синтез. Керамический метод заключается в многократном измельчении и спекании реагентов, как правило, исходных оксидов или карбонатов металлов,

при высоких температурах для достижения их полного твердофазного взаимодействия. Из-за довольно больших размеров частиц и неоднородности смешения реагентов скорость химических реакций незначительна, что требует длительной обработки реагентов. В процессе синтеза возможно образование вторичных фаз за счет высоких температур синтеза, а также внесение загрязнений от материалов оборудования. Вследствие этого возникает химическая и гранулометрическая неоднородность, что приводит к невоспроизводимости электрических и магнитных свойств полученных материалов. Все это относится к существенным недостаткам твердофазного синтеза.

Достижение однородности химического, фазового состава и однородного морфологического строения синтезированных продуктов являются теми условиями, которые определяют высокие показатели функциональных оксидных материалов и изделий на их основе. Для улучшения однородности продукта процессы синтеза проводят другими методами: золь-гель, криохимическим, гидротермальным и другими [102, 253–256]. Эти методы в некоторой степени исключают неудобства керамического метода, поскольку компоненты, смешанные на молекулярном уровне, оказывают наименьшее влияние на скорость и полноту последующей твердофазной реакции. Однако применяемые растворные методы не универсальны. Методы получения наноразмерных порошков и тонкопленочных материалов различного функционального назначения, модифицированных РЗЭ, осаждением из газовой фазы требуют использования, а значит, предварительного синтеза летучих молекулярных комплексных соединений РЗЭ [40] и специально оборудования.

Таким образом, актуальной является проблема разработки новых, эффективных, малозатратных и универсальных методов, обеспечивающих получение функциональных материалов с высокими физическими параметрами, в том числе наноразмерных. Наноразмерные формы простых и сложных оксидов металлов получают или химическими методами, когда в результате взаимодействия исходных веществ в различных состояниях происходит формирование наноструктур, или темплатным синтезом, при котором наноструктуры формируются на поверхности твердых органических или неорганических веществ [102, 244, 251]. В качестве прекурсоров для получения нанотубулярных форм оксидов металлов: нанотрубок, нанопрутиков, наночастиц, нановолокон – во многих случаях выступали комплексные соединения металлов сложного состава с органическими лигандами, образующиеся в различных водно-органических средах [40, 102, 108, 209, 357]. Нанотубулярные формы оксидов при этом формировались или после длительного высушивания (часто в токе каких-либо газов, например O_2 или N_2) раствора комплексного соединения металла, нанесенного на подложку твердого вещества, или испарением, или пиролизом предварительно выделенных в кристаллическом виде комплексных соединений с использованием тех же подложек или газов. В качестве темплата при синтезе наноразмерных оксидов используют углеродные

нанотрубки, удаляя химическим или термическим путем углеродную оболочку [102, 249]. Сведения о методах синтеза наноразмерных оксидов металлов изложены в ряде монографий и обзоров [247–250, 258, 259].

До сих пор одним из важных направлений современных исследований в области синтеза оксидов и материалов на их основе является разработка и совершенствование конкретных методик их получения. Это обусловлено разнообразием состава и свойств материалов, с одной стороны, а с другой – позволяет расширять ассортимент данного класса веществ, создавать образцы материалов различных форм, в том числе нанотрубулярных, с наименьшими затратами. В этом отношении перспективными по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза являются так называемые методы «мягкой химии», в частности экстракционно-пиролитический [10–12].

Технологическая схема экстракционно-пиролитического метода получения сложнооксидных функциональных материалов представлена в [11]. На стадии экстракции элементы сложного оксида извлекаются отдельно из водных растворов. Полученные насыщенные экстракты смешиваются в любых требуемых соотношениях. При получении объемных порошков из смеси экстрактов удаляется избыток растворителя с образованием гомогенной пасты, которая подвергается термическому разложению. Температуры разложения прекурсоров определяются в основном процессом деструкции углеводородных цепей. Однородность и высокая реакционная способность продуктов термического разложения экстрактов позволяет проводить синтез материалов при более низкой температуре и меньшей продолжительности по сравнению с твердофазным синтезом. В результате пиролиза образуются аморфные или мелкокристаллические оксиды или сложнооксидные композиты, из которых при необходимости можно спеканием получить керамические материалы. Например, в качестве исходных для синтеза ВТСП керамик [11] были взяты соединения, образующиеся в органической фазе в процессе экстракционного извлечения металлов кислородсодержащими карбоновыми кислотами. Отмечено, что эффективное разделение элементов в системах с экстрагентами различных классов дает возможность для глубокой очистки от примесей компонентов ВТСП на стадии экстракции, а также использования исходных промышленных растворов различных производств, в том числе от переработки вторичного сырья.

Экстракционно-пиролитический метод создает возможности наряду с объемными образцами получать пленочные материалы и покрытия на различных носителях (рис. 3.1) [10–12]. Перед нанесением на подложки в прекурсор могут быть добавлены растворитель, полимер или другой улучшающий смачивание и адгезию компонент. Нанесение прекурсора на подложки осуществляют методами смачивания, центрифугирования или распыления. Полученный композит с нанесенной пленкой подвергается термической обработке.

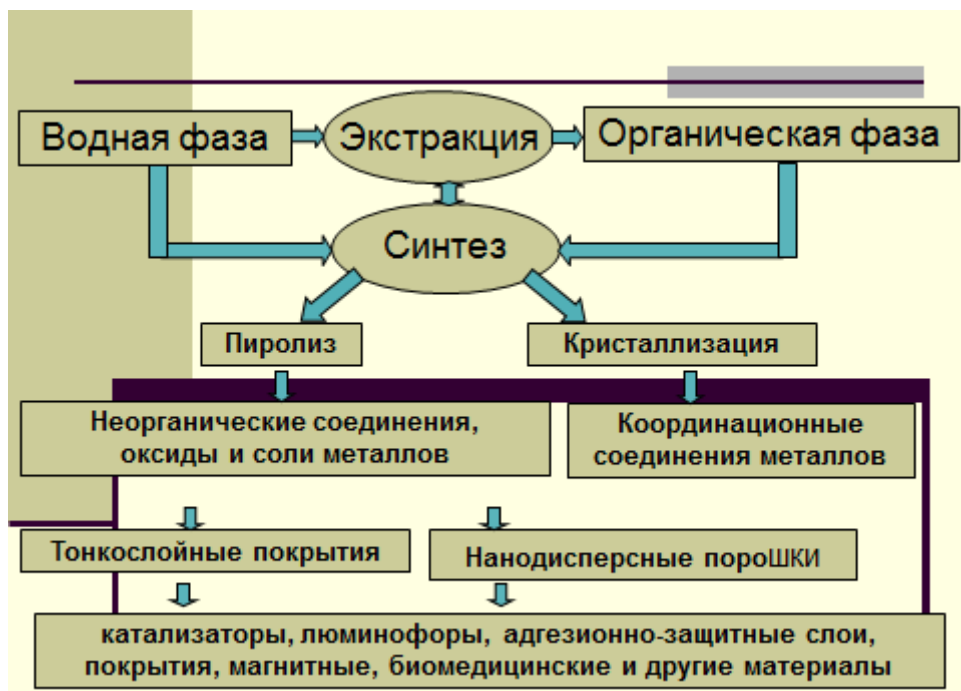


Рис. 3.1. Использование экстракции для извлечения и синтеза соединений и материалов

Показана [261–264] возможность комбинирования экстракционно-пиролитического и плазменно-электролитического методов для формирования на металлах неventильной и ventильной групп оксидных покрытий простого и сложного химического состава. Такие покрытия перспективны для применения в различных областях практики, например, в качестве защитных, носителей катализаторов или проявляющих собственную каталитическую активность, магнитоактивных и биомедицинских материалов. Использование сочетания указанных методов позволяет формировать многослойные покрытия разного функционального назначения с комбинированными свойствами.

При использовании метода пиролиза экстрактов в некоторых случаях возникают трудности. В частности, при получении объемных образцов при термическом разложении образуются в большом количестве газообразные продукты. При получении пленок этого не происходит.

Большое значение при получении функциональных материалов экстракционно-пиролитическим методом имеет выбор эффективного экстрагента. Для осуществления экстракционно-пиролитических процессов экстракция может проводится катионообменными, анионообменными, хелатообразующими, бинарными и нейтральными экстрагентами. Следовательно, при выборе экстрагента нужно учитывать форму существования металлов в исходном водном растворе. Поэтому в некоторых случаях в водную фазу должны быть добавлены дополнительные вещества для перевода металла в экстрагируемую форму или создания определен-

ного значения pH для образования экстрагируемых соединений. Необходимо, чтобы экстрагент не растворялся или слабо растворялся в воде, обладал полной растворимостью, как и образующиеся соединения металлов, в органической фазе. Кроме того, при термическом разложении экстрагируемых соединений должны образовываться материалы нужного состава, так как при использовании экстрагентов с различными функциональными группами при термолизе могут образовываться различные продукты.

Экстракционно-пиролитический метод разработан и впервые опробован для получения целого ряда материалов различного функционального назначения с применением, главным образом, катионообменных экстрагентов – монокарбоновых кислот [11, 12]. Затем была показана эффективность его использования применительно к экстракционным системам с анионообменными, хелатообразующими и нейтральными экстрагентами [10, 65, 67, 88, 265]. При этом обнаружены некоторые закономерности экстракционно-пиролитического синтеза функциональных материалов: зависимость состава, свойств, морфологии и размерности продуктов пиролиза и условий его проведения от химической природы экстрагента и состава экстракционных систем.

Общая схема экстракционно-пиролитического синтеза оксидных и сложнооксидных материалов заключается в следующих операциях. Водные растворы солей металлов контактировали в течение получаса с равной по объему органической фазой. Органическую фазу, содержащую экстрагирующееся соединение металла, отделяли и отгоняли растворитель при температуре 30–60°C. Концентрации металлов и состав водных и органических фаз в каждом случае контролировали с привлечением атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного методов анализа, люминесцентной и ИК-спектроскопии. Полученный после удаления избытка растворителя прекурсор подвергали пиролизу в муфельной печи. Условия и состав продуктов пиролиза некоторых экстрактов приведены в табл. 3.1. Рентгенографический анализ образцов осуществляли на дифрактометре D8 ADVANCE «BrukerAXS» (Германия) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции люминофоров регистрировали при 300 K на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC. ИК-спектры образцов записывали при комнатной температуре на приборе Vertex 70 в области 4000–400 см^{-1} . АСМ изображения полученных порошков исследовали при помощи электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S 5500 и атомно-силового микроскопа производства ЗАО NT-MDT (г. Зеленоград). Рентгеновские фотоэлектронные спектры измеряли на спектрометре Specs (Германия) с использованием 150-мм полусферического электростатического анализатора.

Как видно из табл. 3.1, температура получения индивидуальных, по данным элементного и рентгенографического анализов, образцов оксидов металлов определяется составом прекурсоров. При этом время пиролиза

остается постоянным, равным одному часу. Следовательно, выбор экстрагентов для каждого металла оказывает существенное влияние не только на эффективность получения его насыщенных экстрактов для последующего пиролиза, но и на температуру процесса, а также состав получающихся продуктов. В частности, пиролиз экстрактов европия и тербия с ТБФ или ТФФО позволяет получить, по данным рентгенофазового анализа, наноразмерные порошки не оксидов РЗЭ, а фосфатов – EuPO_4 или TbPO_4 . При этом замена ТБФ на ТФФО в растворе экстрагента позволяет получить фосфаты этих металлов при более низкой температуре за то же время процесса (табл. 3.1). Пиролизом насыщенных экстрактов, полученных экстракцией европия из роданидных растворов ТБФ, получен EuPO_4 .

Как было показано в главе 1, при экстракции европия из хлоридных растворов бензольными растворами смеси ТАБАХ и АА в органическую фазу извлекаются разнолигандные комплексные соединения ТАБА $[\text{EuCl}_3\text{AA}]$. При экстракции РЗЭ растворами АА из нитратных водных растворов в присутствии ДП или ФЕН в органическую фазу извлекаются разнолигандные комплексные соединения состава $\text{Eu}(\text{AA})_3(\text{ДП})_2$ или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ФЕН})_2$. И в том и другом случаях продуктами пиролиза экстрактов при температуре 600 – 700°C являются оксиды европия или тербия одного и того же состава Eu_2O_3 или Tb_4O_7 соответственно (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Состав продуктов пиролиза экстрактов

Экстракционная система	t°,C	Фазовый состав
$\text{BiCl}_3 + \text{МГК}$	700	Bi_xO_y
$\text{BiCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$	700	$\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{силленит}) + \text{Bi}_2\text{O}_3$
$\text{BiCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$	600	$\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$
$\text{BiCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$	800	$\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{силленит}) + \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
$\text{BiCl}_3 + \text{ТАБАТ}$	700	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_x\text{O}_y$
$\text{BiCl}_3 + \text{ТАБАТ} + \text{МГК}$	700	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3(\text{силленит})$
$\text{EuCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$	600	Eu_2O_3
EuCl_3 или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + (\text{АА} + \text{ДП})$	350	Eu_2O_3
$\text{BiCl}_3 + \text{EuCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$	600	$\text{Bi}_2\text{O}_{2,33} + \text{Eu}_2\text{O}_3$
$\text{BiCl}_3 + \text{АА} + \text{ТБФ}$	700	$\text{BiPO}_4 + \text{Bi}_2\text{O}_3$
$\text{EuCl}_3 + \text{АА} + \text{ТБФ}$	700	EuPO_4
$\text{TbCl}_3 + \text{АА} + \text{ТБФ}$	700	TbPO_4
$\text{TbCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$	600	Tb_4O_7
$\text{EuCl}_3 + \text{ДБМ} + \text{ТАБАХ}$	650	Eu_2O_3

Продолжение табл. 3.1

Экстракционная система	t°,C	Фазовый состав
TbCl ₃ + ДП + АА	350	Tb ₄ O ₇
(TbCl ₃ +ТГМАМ) + АА	450	Tb ₄ O ₇
EuCl ₃ + ГФАА + ТАБАХ	700	EuF ₃
TbCl ₃ + ГФАА + ТАБАХ	700	TbF ₃
Eu(NO ₃) ₃ + ФЕН	400	Eu ₂ O ₃ + Eu ₂ O ₂ CO ₃
EuCl ₃ или Eu(NO ₃) ₃ + (АА + ФЕН)	500	Eu ₂ O ₃
TbCl ₃ или Tb(NO ₃) ₃ + (АА + ФЕН)	500	Tb ₄ O ₇
EuCl ₃ или Eu(NO ₃) ₃ + (АА + ДП)	500	Eu ₂ O ₃
TbCl ₃ + АА+ ТФФО	600	TbPO ₄
EuCl ₃ + АА + ТФФО	600	EuPO ₄
EuCl ₃ + АА + ТБФ	700	EuPO ₄
EuCl ₃ или Eu(NO ₃) ₃ + АА + ДФГА	550	Eu ₂ O ₃
(TbCl ₃ +ТГМАМ) + БК	600	Tb ₄ O ₇
EuCl ₃ или Eu(NO ₃) ₃ + АА + ТГМАМ	600	Eu ₂ O ₃
Eu(CNS) ₃ + ТБФ	700	EuPO ₄
EuCl ₃ + АА + ОК	450	Eu ₂ O ₃
EuCl ₃ + АА + ПМ	500	Eu ₂ O ₃
EuCl ₃ +ФЕН + ПМ	500	Eu ₂ O ₃
(EuCl ₃ + ТГМАМ) + ПМ	500	Eu ₂ O ₃
EuCl ₃ + АА + ДМСО	400	Eu ₂ O ₃ + Eu ₂ O ₂ S
EuCl ₃ + АА + ДМСО	450	Eu ₂ O ₃
InCl ₃ + TOA (ТОГДА)	600	In ₂ O ₃ кубическая
InCl ₃ + TOA (ТОГДА) + EuCl ₃ + АА +ДП	800	In ₂ O ₃ + Eu ₂ O ₃
InCl ₃ + TOA (ТОГДА)	400	In ₂ O ₃ гексагональная
AgSCN(SO ₄) + ДФТМ	400	Ag и Ag ₂ SO ₄
AgSCN(SO ₄) + TOA	400	Ag и Ag ₂ SO ₄
AgNO ₃ + ТБФ	800	Ag ₃ P ₃ O ₉ +AgPO ₃ +Ag ₄ P ₂ O ₇
AgSCN(SO ₄) + TOA	600	Ag
AgNO ₃ + ТБФ + ДФТМ	800	Ag ₃ P ₃ O ₉ + Ag ₂ O ₃ + Ag ₂ SO ₃

Окончание табл. 3.1

Экстракционная система	t°,C	Фазовый состав
AgSCN(SO ₄) + ДФТМ	600	Ag
PtCl ₄ + TOA	700	Pt
PtCl ₄ + ТБФ + ДФТМ	700	Pt
PtCl ₄ + TOA	400	Pt 4 часа
AuCl ₄ + ТОГДА(ТОА)	700	Au
AuCl ₄ + ТОГДА(ТОА)	400	Au 4 часа

Процесс термического разложения прекурсоров, полученных из экстрактов различного состава после предварительного удаления растворителя при температуре 30–50°C, происходит в несколько стадий, связанных с экзотермическим разложением органических составляющих комплекса и сопровождающихся потерей массы. В общем случае на кривых ДТА при термическом разложении полученных из экстрагирующихся карбоксилатов металлов в экстракционных системах с карбоновыми кислотами паст в атмосфере воздуха наблюдаются эндотермические эффекты испарения химически связанной воды при 110–130°C и избытка экстрагента при 200–230 °C [11, 12]. В интервале температур 260–350°C начинается разложение и горение органической части карбоксилата металла. Процесс заканчивается образованием конечного продукта оксида металла или самого металла в интервале температур 410–500°C. Температурные пределы разложения экстрактов карбоксилатов определяются природой экстрагента и самого металла [11].

На рис. 3.2 для примера приведена дериватограмма прекурсора, полученного при экстракции европия бензольным раствором АА+ДФГА, то есть хелатообразующего (АА) и нейтрального (ДФГА) экстрагентов. Как показано в главе 1, в органическую фазу при этом извлекаются разнолигандные комплексные соединения европия с АА и ДФГА.

Состав промежуточных продуктов и температура окончания термолитиза прекурсора с образованием конечного продукта – оксида металла определяются составом исходного экстракта. При пиролизе экстрактов, содержащих комплексы европия и тербия с АА и ДП или ФЕН, при 150°C образуются, по данным рентгенофазового анализа, промежуточные соединения состава Eu₂O₂CO₃ или Tb₂O₂CO₃ [265–267]. Соединения, полученные при 250°C, рентгеноаморфны. При 350°C идентифицируются оксиды соответствующего состава, полная кристаллизация которых завершается при 450–600°C (рис. 3.3). Рентгенограммы полученных при 450–600°C оксидов показали характерный для наноструктур дифракционный максимум в области малых углов 5–7θ, а на больших углах наблюдаются высокие пики кристаллического оксида.

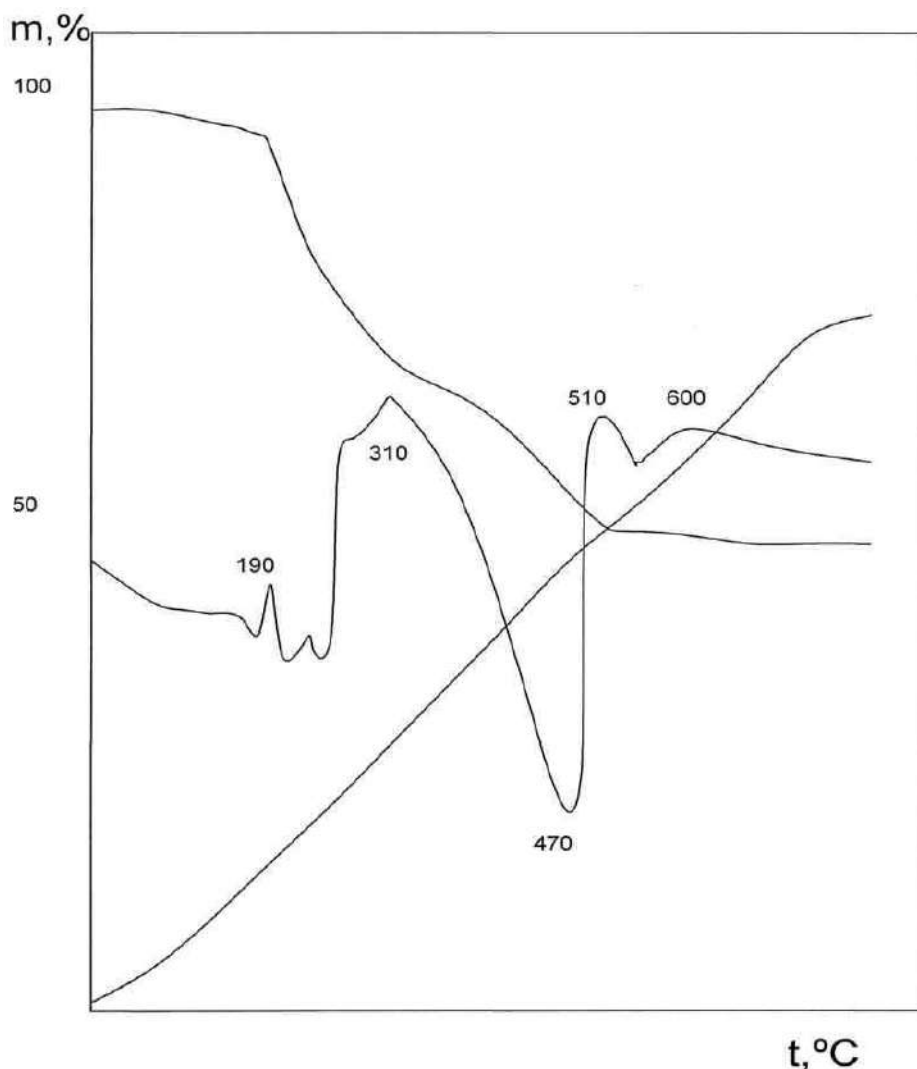


Рис. 3.2. Исследование термического разложения прекурсора Eu + AA + ДФГА

При пиролизе экстракта, полученного экстракцией европия из нитратных растворов в присутствии ФЕН бензолом и содержащего комплекс $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ФЕН})_2$ (главе 1 разд. 1.1) при 400°C , идентифицируется на рентгенограмме смесь мелкодисперсного Eu_2O_3 и $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [10, 265–267]. При увеличении времени пиролиза данного прекурсора с одного часа до трех образуется наноразмерный Eu_2O_3 , идентичный оксиду, полученному пиролизом экстракта Eu + AA + ДП при 350°C . Промежуточным продуктом пиролиза экстрактов РЗЭ, содержащих комплексные соединения состава $\text{ТАБА}[\text{LnCl}_3\text{AA}]$, являются оксихлориды LnOCl , присутствующие в продуктах пиролиза до температур $450\text{--}550^\circ\text{C}$. При экстракции РЗЭ ГФФА в бензоле или смесями ГФФА с другими лигандами всегда при температуре 700°C получается EuF_3 .

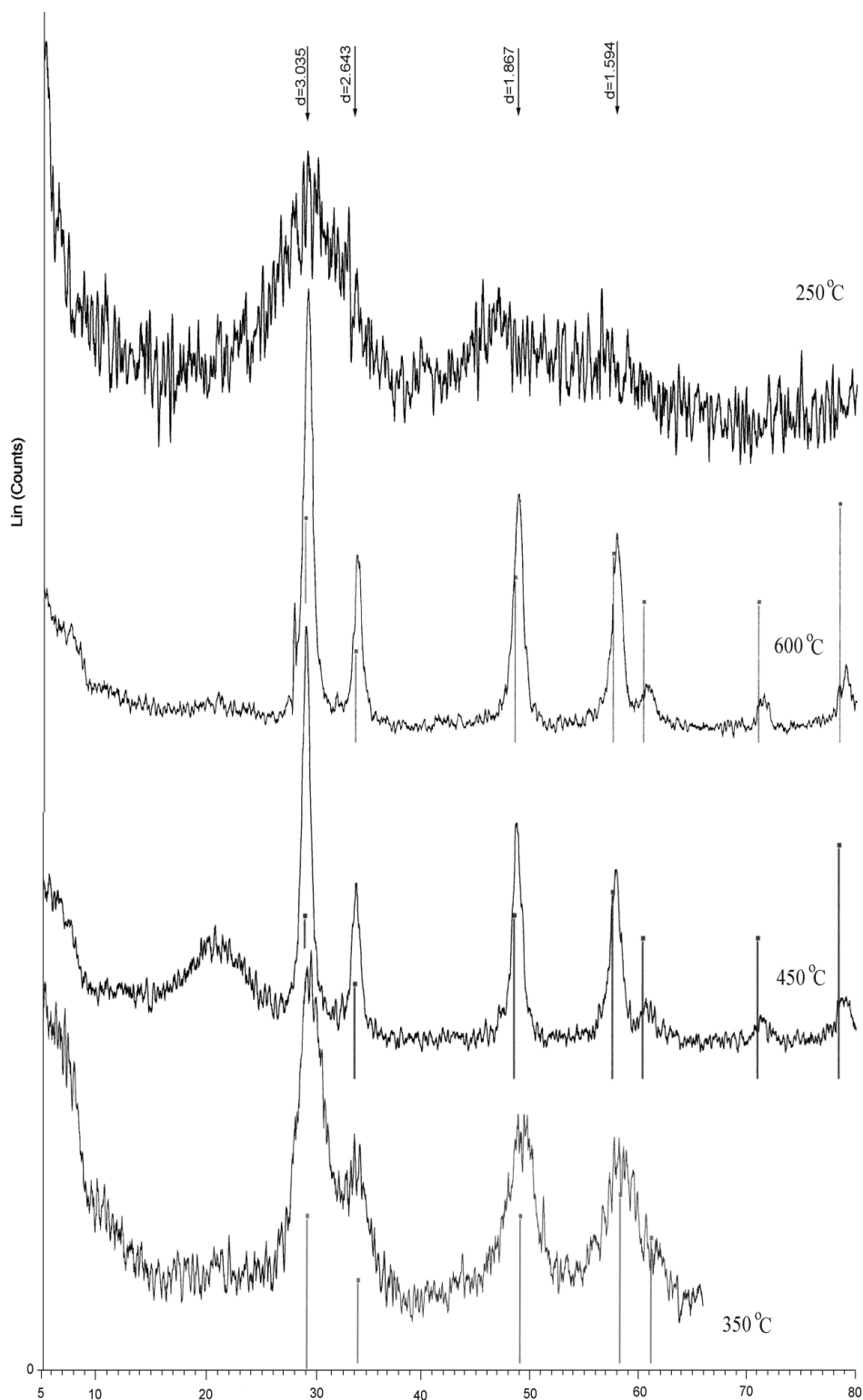


Рис. 3.3. Рентгенограммы продуктов пиролиза экстракта Tb+AA+ДП при различных температурах

Наиболее наглядно влияние состава экстрактов продемонстрировано в проявлении полиморфизма наноразмерных оксидных соединений висмута, получаемых из разных экстрактов в одних и тех же условиях пиролиза [268], что важно при получении висмутсодержащих оксидных материалов.

Как было показано в главе 1, разд. 1.2, висмут экстрагируется ТАБАТ из водных смешанных хлоридно-тиоцианатных растворов в виде $(\text{ТАБА})_2\text{BiCl}_5$ и, следовательно, насыщенный экстракт будет представлять собой смесь комплексного хлорида висмута и свободного экстрагента ТАБАТ. Это будет определять состав газовой фазы при пиролизе и может повлиять на фазовый состав продуктов пиролиза. Анионные хлоридные комплексы галлия и индия с катионами четвертичных аммониевых оснований, к которым относятся ТАБАХ и ТАБАТ, в процессе термической диссоциации при температурах 300–400°C разлагаются с образованием GaCl_3 и InCl_3 , которые при температуре выше 440°C сублимируют [120]. Известно также [269], что температура кипения BiCl_3 , по данным различных авторов, находится в интервале 439–447°C, а термическая диссоциация тиоцианатных комплексов висмута протекает с образованием при 480°C сульфида висмута Bi_2S_3 и металлического висмута [270]. На дериватограммах тиоцианатных комплексов висмута, снятых в атмосфере воздуха в интервале температур 500–800°C, не наблюдается убыли массы образцов, а на кривой ДТА отсутствуют эндо- и экзотермические эффекты. При пиролизе экстрактов ТАБАТ + АА сублимации BiCl_3 и образования Bi_2S_3 не происходит. Пиролиз указанных экстрактов висмута при 700°C приводит к образованию двух фаз, одна из которых идентифицирована как $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а вторая оказалась неизвестной фазой, изоструктурной соединению $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{20}$. В чистом виде вторая фаза получена при пиролизе прекурсора BiCl_3 + МГК при 700°C. Дифрактограмма этой фазы проиндексирована (табл. 3.2) в кубической сингонии с параметром $a = 10,27\text{Å}$.

Нанокристаллические оксиды индия, в том числе допированные европием и другими РЗЭ, используются в качестве чувствительных материалов для газовых сенсоров [271]. Пиролизом в течение часа насыщенных экстрактов индия как с ТОГДА, так и с ТОА при температуре 600°C, по данным рентгенофазового анализа, образуется оксид In_2O_3 кубической модификации. Эта же модификация идентифицируется при пиролизе экстракта при 500°C, но времени пиролиза 5 часов. При более низкой температуре пиролиза указанных экстрактов в течение 4 часов образуется смесь гексагональной и кубической модификаций In_2O_3 . Пиролиз смешанных экстрактов индия с ТОГДА или ТОА и европия с АА+ДП с соотношением $\text{In}:\text{Eu} = 3:2$ при этой температуре и одинаковом времени пиролиза – один час, приводит к образованию смеси оксидов индия и европия и оксихлорида европия (табл. 3.1). При повышении температуры пиролиза до 800°C получены оксиды $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$.

Таблица 3.2

Рентгенометрические данные продукта пиролиза экстракта BiCl_3 в МГК

I, %	d, Å		hkl
	экспериментальные	вычисленные	
100	4,19	4,19	211
75	3,25	3,25	310
62	2,74	2,74	321
12	2,57	2,57	400
26	2,099	2,097	422
23	2,014	2,014	510
8	1,762	1,762	530
15	1,666	1,667	611
7	1,622	1,624	620
8	1,585	1,585	541
7	1,517	1,514	631

Насыщенные экстракты золота и платины для целей пиролиза при синтезе экстракционно-пиролитическим методом нанокмполитов с РЗЭ получали экстракцией металлов из хлоридных сред раствором ТОА в бензоле. Насыщение органической фазы платиной проводили также экстракцией из водных хлоридных растворов бензольными растворами ТБФ и ДФТМ. При пиролизе экстрактов в течение одного часа при температуре 700°C (табл. 3.1) получены, по данным рентгенофазового и АСМ методов, мелкодисперсные металлические Pt и Au. При температуре 400°C эти же продукты получают при пиролизе в течение 4 часов. Аналогичные продукты получают при пиролизе экстрактов платины в присутствии ДФТМ и золота растворами ТОГДА в бензоле. Экстракционно-пиролитическим методом получены тонкие покрытия металлических Pt и Au на диэлектрических подложках из кварца и аморфной двуокиси кремния многократным чередованием погружения в экстракт и последующего пиролиза при указанной температуре.

Извлечение серебра в органическую фазу лучше происходит из роданидных растворов ТОА или ДФТМ или из азотнокислых растворов ТБФ (глава 1, разд. 1.2). При пиролизе насыщенных экстрактов серебра (табл. 3.1), полученных экстракцией из сульфатороданидных или нитратохлоридных растворов 10-процентным ТОА в бензоле, а также экстракцией ДФТМ в бензоле из сульфатороданидных растворов, при 600°C образуется мелкодисперсное серебро. При температуре 400°C пиролизом последнего экстракта и экстракта Ag+CNS+TOA получены Ag и сульфат

серебра состава Ag_2SO_4 . Пиролиз экстрактов, полученных экстракцией бензольными растворами, в которых присутствует ТБФ, во всех случаях, даже при повышении температуры пиролиза до 800°C и увеличении времени процесса до 6 часов приводит к образованию смеси фосфатов серебра разного состава.

Образцы синтезированных нанодисперсных оксидов РЗЭ после пиролиза представляют собой агломераты, размеры которых 100–200 нм (рис. 3.4).

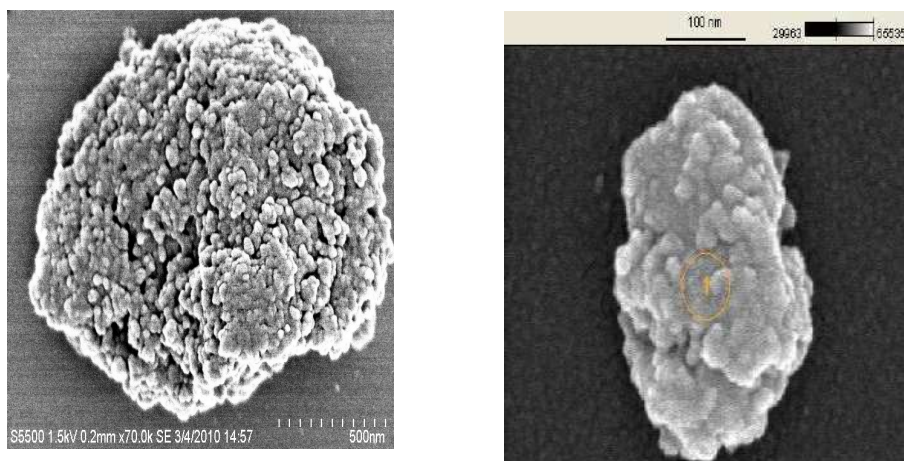


Рис. 3.4. Микрофотография образца Eu_2O_3 , полученного пиролизом экстракта $\text{Eu} + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$

После разрушения агломератов известным способом – диспергированием образцов в органических растворителях – этиловом спирте или ацетоне – размеры частиц оксидов в образцах по данным атомно-силовой микроскопии составляют 5–10 нм. На рисунке 3.5 представлена микрофотография образца наноразмерного оксида Eu_2O_3 , полученного пиролизом экстракта $\text{Eu} + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$ при температуре пиролиза 700°C .

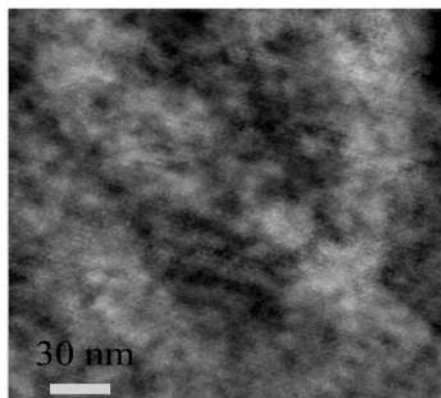


Рис. 3.5. Микрофотография образца Eu_2O_3

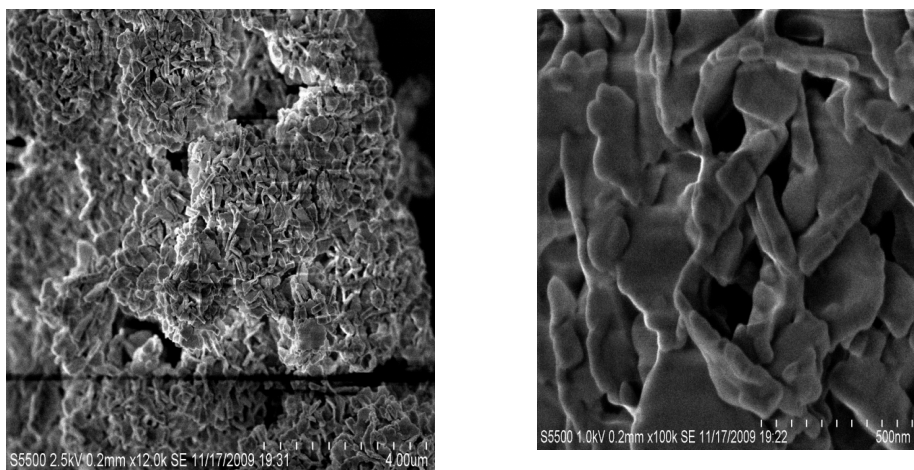


Рис. 3.6. Микрофотография образца Eu_2O_3 , полученного пиролизом экстракта $\text{Eu} + \text{AA} + \text{ПМ}$

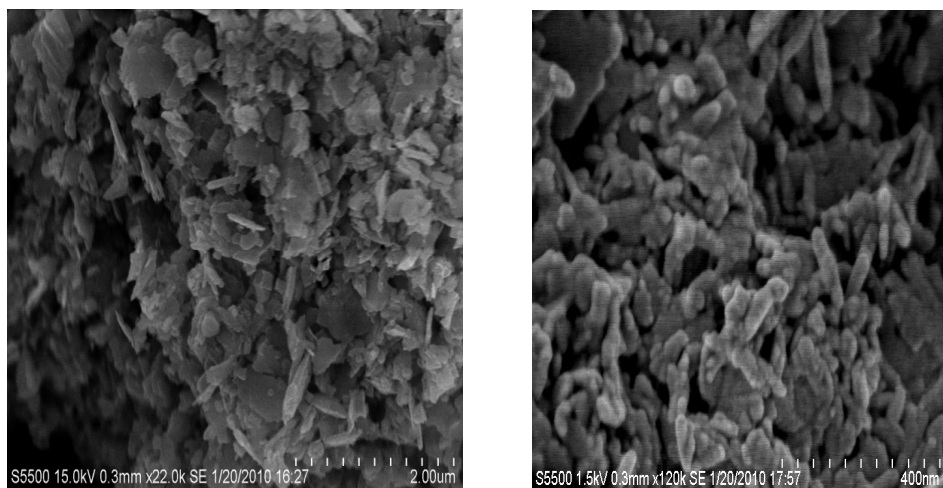


Рис. 3.7. Микрофотография образца Eu_2O_3 , полученного пиролизом экстракта $\text{Eu} + \text{AA} + \text{ДП}$

При замене в этой экстракционной системе $\text{Eu} + \text{ТАБАХ} + \text{AA}$ анионообменного экстрагента ТАБАХ на нейтральные лиганды ДП или ФЕН оксид Eu_2O_3 был получен при более низкой температуре пиролиза, равной 350°C (табл. 3.1). В образцах, полученных пиролизом различных по составу экстрактов при одних и тех же значениях температуры и времени процесса, наблюдались при исследовании методом атомно-силовой микроскопии видимые различия в морфологии наночастиц (рис. 3.5, 3.6, 3.7).

Таким образом, при варьировании состава экстрагируемых соединений металлов с использованием экстрагентов разной природы и условий пиролиза – времени и температуры, экстракционно-пиролитическим

методом можно получать простые оксидные и сложнооксидные соединения, а также соли минеральных кислот и металлы.

В следующих разделах представлены результаты изучения условий получения экстракционно-пиролитическим методом функциональных материалов различного назначения и показаны преимущества данного метода по сравнению с другими при синтезе образцов этих материалов, а также приведены данные состава, морфологии и исследования физико-химических свойств материалов.

3.2. Получение люминофоров

3.2.1. Люминофоры на основе оксидов и оксисульфидов РЗЭ

Композиты на основе оксидов и оксисульфидов трехвалентных редкоземельных элементов, содержащие как один, так два и более РЗЭ находят применение в качестве оптических, в том числе светотрансформирующих, электролюминесцентных и других материалов. В частности, соединения на основе оксисульфида лантана, активированного неодимом, эрбием, тулием, иттербием, являются высокоэффективными антистоксовыми люминофорами зеленого и синего свечения, и в виде люминофорных покрытий, излучающих в ИК области спектра, могут быть использованы для изготовления светодиодов, цифровых индикаторов, экранов телевизоров [272]. Люминофоры, активированные европием, широко применяются в технике цветного телевидения и электронно-лучевых приборах различного назначения для получения красного цвета свечения, для изготовления люминесцентных ламп, газоразрядных индикаторов, защитных покрытий, катодо- и рентгенолюминофоров [33–36, 40, 61, 86, 94, 272].

Методы получения оксисульфидов РЗЭ, нашедшие широкое применение в технологии люминофоров, относятся к методам твердофазного синтеза и сводятся по существу к двум схемам: сульфидирование исходного кислородного соединения РЗЭ каким-либо серусодержащим агентом или пиролиз исходного серусодержащего соединения РЗЭ [272–279]. Оксиды и оксисульфиды, содержащие два и более РЗЭ, получают теми же способами, что и соединения индивидуальных лантаноидов. Для получения, например, катодлюминофора на основе оксида иттрия и оксидов активатора европия и соактиваторов тербия и празеодима, как правило, приготавливают смесь, содержащую данные оксиды, добавляют к этой смеси минерализаторы на основе карбоната щелочного металла и серы и прокаливают полученную шихту при температуре 1050–1150°C в течение 3–4 часов [279].

С целью оптимизации способа получения люминофора за счет снижения длительности и температуры синтеза разработана методика получения нанодисперсных люминофоров на основе оксидов и оксисульфидов редкоземельных металлов: иттрия, активатора европия и соактиваторов празеодима и тербия из экстрактов низкотемпературным пиролизом [280].

Представленные в главе 1 данные исследования экстракции РЗЭ показали, что для получения насыщенных экстрактов с целью дальнейшего использования их для синтеза оксидов и оксисульфидов РЗЭ методом пиролиза успешно могут использоваться экстракционные системы РЗЭ с нейтральными, анионообменными и хелатообразующими экстрагентами из хлоридных и нитратных растворов. Для получения насыщенных экстрактов РЗЭ в качестве водной фазы использовали нитратные или хлоридные растворы.

Экстракцию европия (III), тербия (III), празеодима (III) проводили смешанным раствором ТАБАХ или ТАБАН и АА в бензоле или бензольным раствором АА и водных растворов РЗЭ в присутствии ФЕН в соотношении РЗЭ: ФЕН = 1:2. Во всех случаях для получения необходимого значения $pH = 7,0-7,5$ водной фазы использовали водный раствор аммиака. Экстракцию иттрия проводили раствором БК из водных растворов в присутствии ТГМАМ, участвующего в образовании экстрагирующихся комплексов иттрия и одновременно поддерживающего эффективное для получения насыщенных металлом органических фаз значение pH водной фазы. Экстракцию церия проводили смешанным бензольным раствором капроновой кислоты и АА. Далее полученные после отделения от водных фаз насыщенные экстракты, содержание РЗЭ в которых контролируют химическими и атомно-абсорбционными методами анализа, смешивали в заданном соотношении РЗЭ, отгоняли органический растворитель при повышенной температуре, после чего прекурсор подвергают пиролизу при температуре $550-700^{\circ}C$. Люминофор на основе оксисульфидов указанных РЗЭ получали по аналогичной методике, предварительно смешивая полученные насыщенные экстракты РЗЭ в необходимой пропорции с серным бальзамом (раствором серы в скипидаре). Полученные образцы люминофоров, по данным рентгенофазового анализа, рентгеноаморфны.

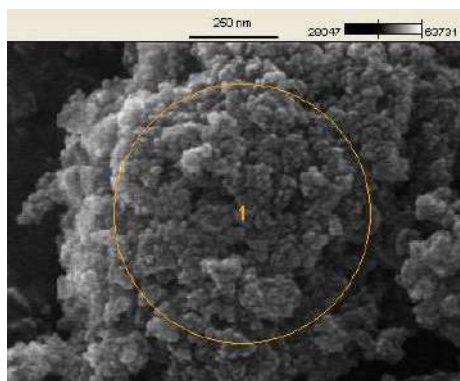


Рис. 3.8. Микрофотография нанокompозита оксисульфидов европия, иттрия, празеодима и тербия, полученного методом пиролиза экстрактов

Образцы люминофоров на основе оксидов и оксисульфидов РЗЭ после пиролиза представляют собой агломераты, размеры которых $100-200$ нм. После разрушения агломератов диспергированием образцов в этиловом спирте размеры частиц нанокompозитов по данным атомно-силовой микроскопии составляют $40-50$ нм. На рис. 3.8 представлена микрофотография нанокompозита оксисульфидов европия, иттрия, празеодима и тербия.

Люминесцентные характеристики полученных люминофоров оценивали по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции

при 300 К. В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции наноразмерного образца оксисульфида европия без соактиваторов, полученного пиролизом смеси насыщенного экстракта европия и раствора серы в скипидаре в отношении $\text{Eu} : \text{S} = 1 : 5$ (рис. 3.9, а), наблюдается интенсивная узкая полоса $\lambda_{\text{max}} = 250$ нм, указывающая на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион Eu^{3+} . В длинноволновой области спектра возбуждения люминесценции в интервале длин волн 400–500 нм проявляются полосы, относящиеся к переходам, связанным с присутствием в составе образцов сульфидной серы, и малоинтенсивные полосы, соответствующие внутриконфигурационным f-f переходам иона Eu^{3+} . В спектре люминесценции (рис. 3.9, б) образца оксисульфида европия наблюдается голубая люминесценция, обязанная присутствию сульфидной серы, и красная люминесценция иона европия Eu^{3+} . Следует отметить, что в отсутствии соактиваторов интенсивность люминесценции иона Eu^{3+} незначительна.

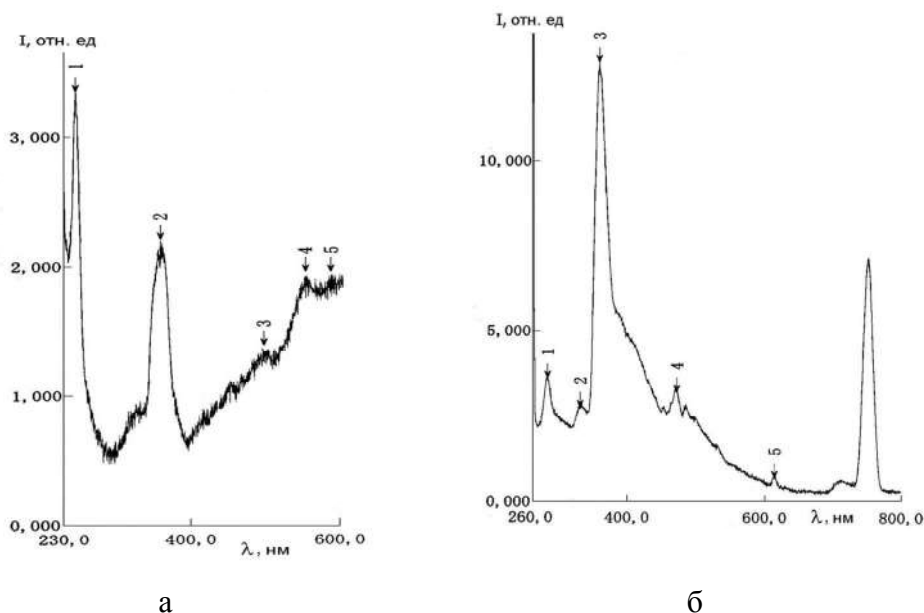


Рис. 3.9. Спектр возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) оксисульфида европия; 300 К

Наноккомпозит оксидов РЗЭ: европия в присутствии тербия, празеодима и иттрия получали пиролизом смешанного насыщенного экстракта, соотношение металлов в котором составляло $\text{Eu} : \text{Tb} : \text{Pr} : \text{Y} = 1 : 0,1 : 0,1 : 4$. В спектре возбуждения люминесценции полученного наноккомпозита оксидов РЗЭ (рис. 3.10, а) присутствует интенсивная узкая полоса $\lambda_{\text{max}} = 250$ нм передачи энергии возбуждения на ион Eu^{3+} . В длинноволновой области спектра возбуждения люминесценции в области 400–500 нм проявляются только малоинтенсивные дискретные полосы внутриконфигурационных f – f переходов ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Интенсивная люминесценция люминофора оксидов РЗЭ наблюдается в интервале 600–750 нм и обязана присутствию в составе люминофора как ионов европия Eu^{3+} , так и ионов тербия Tb^{3+} (рис. 3.10, б).

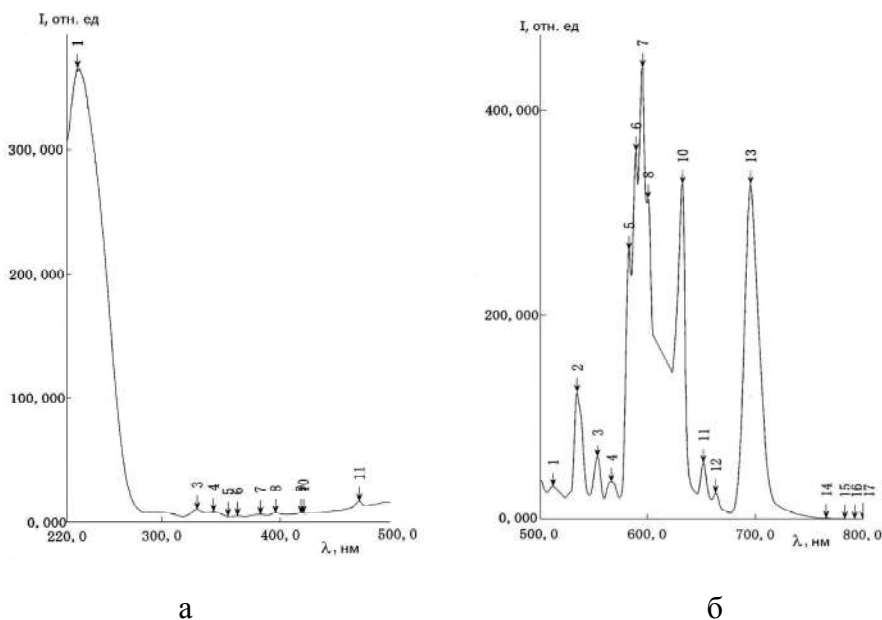


Рис. 3.10. Спектр возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) люминофора оксидов европия, празеодима, иттрия и тербия; 300 К

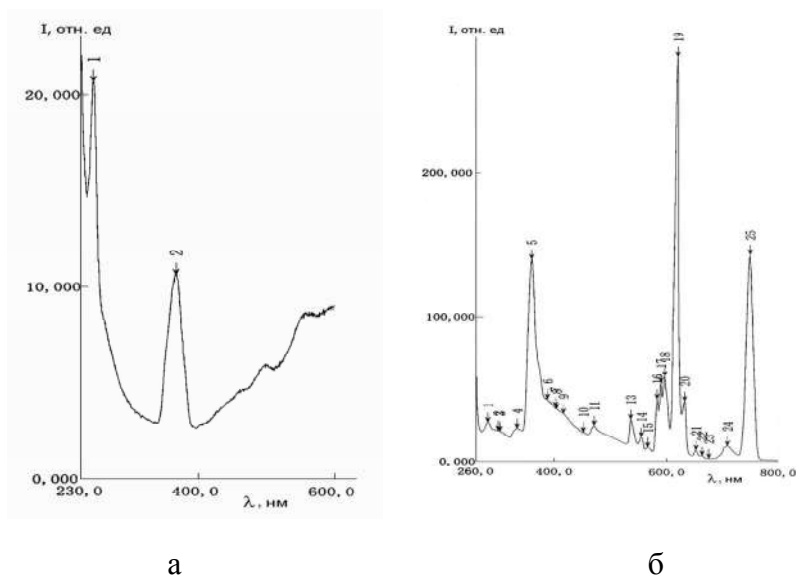


Рис. 3.11. Спектр возбуждения люминесценции (а) и люминесценции люминофора оксисульфидов иттрия, европия, тербия, празеодима; 300 К

Люминофор оксисульфидов европия, тербия, иттрия и празеодима получали пиролизом смеси экстрактов соответствующих металлов и раствора серы в скипидаре в отношении Eu: Tb: Pr: Y: S = 1: 0,1: 0,1: 4: 10. Спектры возбуждения указанного композита (рис. 3.11, а) и образца оксисульфида европия (рис. 3.11, а) идентичны по положению полос переходов, но интенсивность полос в спектре нанокompозита люминофора возросла. Это свидетельствует об увеличении передачи энергии возбуждения на ион Eu^{3+} в присутствии соактиваторов.

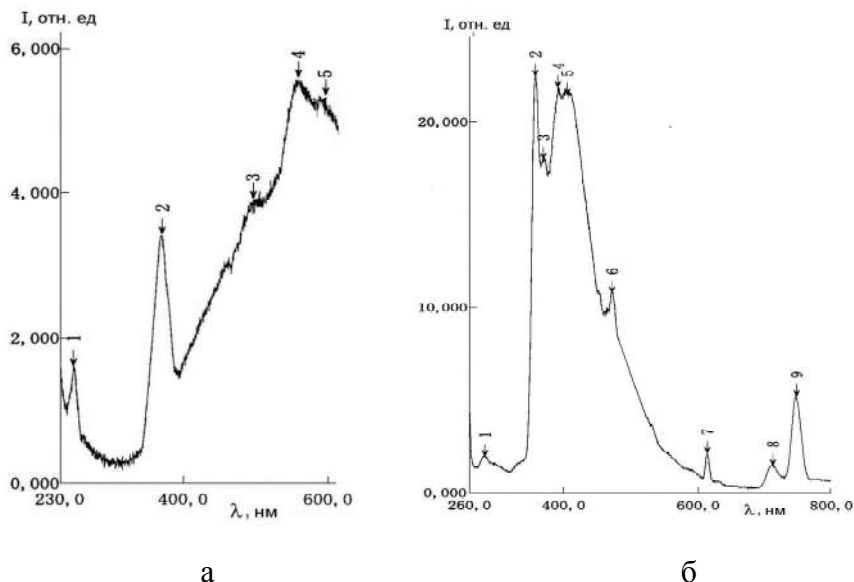


Рис. 3.12. Спектр возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) нанокompозита оксидов европия и церия; 300 К; Eu:Ce = 10:1

В области 600–800 нм нанокompозит люминофора показывает интенсивную люминесценцию красного цвета. Интенсивность свечения и характер спектров люминесценции образцов люминофора, полученных в интервале температур пиролиза от 550 до 700°C, не меняется.

Методом пиролиза насыщенных экстрактов получены наноразмерные композиты на основе оксидов иттрия, кремния и тербия. Для этого были использованы насыщенные экстракты иттрия и тербия, содержащие указанные металлы в мольном соотношении 1: 0,4. В качестве подложки использована низкоразмерная аморфная двуокись кремния, полученная гидролизом фторсиликата аммония по методике [281]. Пропитку образцов аморфного диоксида кремния проводили встряхиванием с последующей отгонкой растворителя и прокаливанием образцов при температуре 500–600°C. Полученный люминофор эффективно излучает в видимой области спектра, является устойчивым в слабокислых и слабощелочных средах, не обладает заметной адсорбцией. Обычно такие материалы получают гидротермальным синтезом из смеси оксидов кремния и РЗЭ в автоклавах, при этом длительность процесса достигает 15 суток [277,

282]. Разработанный метод синтеза отличается меньшими энергозатратами и может быть использован при получении наноразмерных кристаллических люминофоров, использующихся в качестве сцинтилляторов, эффективно работающих в потоках активированной жидкости, например, при разработке новых сцинтилляционных приборов, применяемых при анализе химических растворов, содержащих радиоактивные вещества.

Светозащитные материалы получают как в виде люминесцентных стекол и покрытий на основе оксидов, так и в виде разнообразных полимерных композиций в зависимости от их назначения [272, 273, 277, 278, 283]. Эффективность эксплуатации таких светозащитных устройств определяется составом светозащитного соединения, его устойчивостью к различным факторам в условиях эксплуатации. Для получения покрытий на основе оксидов РЗЭ предлагаемый метод пиролиза экстрактов во многих случаях предпочтительнее известных высокотемпературных методов получения покрытий или сложного и многостадийного синтеза материалов с использованием координационных соединений [283].

Получен композит на основе оксидов европия и церия и светозащитное покрытие из этого нанокompозита на кварцевом стекле. Как видно из спектров возбуждения люминесценции (рис. 3.12, а) и спектра люминесценции (рис. 3.12, б) нанокompозита на основе оксидов европия и церия, данный нанокompозит при поглощении УФ излучения $\lambda = 220\text{--}250$ нм показывает интенсивную люминесценцию в видимой области спектра ($\lambda = 400\text{--}800$ нм).

При получении светозащитных покрытий на кварцевом стекле смешанные насыщенные органические экстракты европия и церия равномерно многослойно наносили на кварцевое стекло, многократно чередуя погружение подложки в органический раствор и отжиг при температуре 600°C .

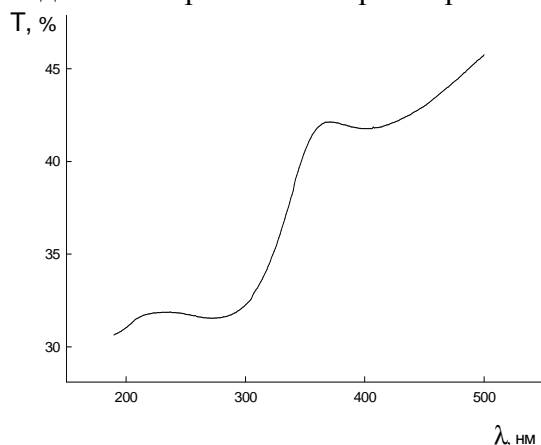


Рис. 3.13. Зависимость пропускания покрытия из оксидов европия и церия на кварцевом стекле ($T, \%$) от длины волны падающего света

На рис. 3.13 приведены данные проверки светозащитных свойств наноразмерного покрытия из оксидов европия и церия на кварцевом стекле. Полученное покрытие эффективно поглощает в УФ области. Пропускание в области УФ излучения ($\lambda = 200\text{--}300$ нм) составляет 30–33%.

Разработаны методики получения люминофоров на основе оксидов и оксисульфидов РЗЭ красного цвета свечения экстракционно-пиролитическим методом на базе экстракционных систем с полифункциональными лигандами. Получены интен-

сивно люминесцирующие наноразмерные порошковые материалы и люминесцентные или светозащитные покрытия на кварцевой и кремниевой подложках. По спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции при 300 К оценены люминесцентные характеристики образцов синтезированных функциональных материалов.

3.2.2. Фосфаты РЗЭ(III) и полифосфаты европия (III, II)

Для получения люминофоров на основе фосфатов Eu^{3+} чаще всего используются методы твердофазного синтеза [284], заключающиеся в высокотемпературной обработке стехиометрических смесей исходных компонентов в течение длительного времени. В процессе синтеза возможно образование вторичных фаз за счет высоких температур, вследствие чего возникает химическая и гранулометрическая неоднородность продуктов синтеза, что приводит к невоспроизводимости свойств полученных материалов. Достижение однородности химического, фазового состава и морфологического строения синтезированных продуктов являются теми условиями, которые определяют высокие функциональные показатели материалов на основе фосфатов РЗЭ. Для улучшения однородности продуктов процессы синтеза проводят золь-гель или гидротермальными методами [102, 285], используя сложные смеси исходных компонентов, контролируя pH растворов, добавляя органические растворители. Используемые для получения люминофоров технологии, в том числе и разрабатываемые в последнее время растворные методы, не универсальны.

В главе 3 разд. 3.2.1. приведены данные исследования люминофоров на основе оксидов и оксисульфидов РЗЭ(III), синтезированных экстракционно-пиролитическим методом. Экстракцию РЗЭ проводили смешанным раствором хлорида или нитрата триалкилбензиламмония и ацетилацетона в бензоле или бензольным раствором АА из водных растворов РЗЭ в присутствии 1,10-фенантролина. Для получения люминофоров на основе фосфатов РЗЭ(III) экстракционно-пиролитическим методом требуются насыщенные по металлу экстракты, содержащие в составе экстрагента атомы фосфора.

Известно и показано в главе 1, что РЗЭ достаточно хорошо извлекаются из водной фазы в экстракт фосфорорганическими кислотами [4, 38], смесями аммониевых оснований и ТБФ [13, 54, 64]. Предварительные исследования показали, что синтез индивидуальных конечных продуктов возможен только при достаточно высоких порядка 900–1000°C температурах пиролиза прекурсоров, полученных из таких экстрактов. Однако известно что β -дикетонатные комплексы РЗЭ подвергаются термолизу уже при температурах 300–500 °C [40].

При экстракции европия и тербия β -дикетонами из водных растворов при введении в органическую фазу фосфорорганических соединений: фосфиноксидов и ТБФ, как показано в главе 1 разд. 1.1.2, наблюдается увеличение коэффициентов распределения редкоземельных металлов.

Экстракция комплексных соединений европия из нитратных растворов бензольными растворами АА в присутствии ТФФО характеризуется синергическим эффектом (рис. 1.17). С учетом состава кристаллических комплексных соединений $\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{AA})_2 \cdot (\text{ТФФО})_2$, как показано в главе 1 разд. 1.1.2, синтезированных из нитратных растворов [84], в органическую фазу в этой экстракционной системе извлекаются смешаннолигандные комплексы подобного состава.

При этом необходимым требованием протекания процессов и экстракции, и синтеза указанных комплексных соединений является поддержание в водной фазе $\text{pH} = 7-8$, что достигается добавлением раствора гидроокиси аммония. При введении трис-(гидроксиметил)-аминометана в водную фазу не требуется использования дополнительных реагентов для поддержания эффективного значения pH при экстракции смешаннолигандных комплексов. Эффективность введения ТГМАМ в водную фазу была продемонстрирована выше в главе 1 разд. 1.1.2. на примере улучшения показателей экстракции координационных соединений европия и тербия как β -дикетонами, так и бензойной кислотой, в том числе в присутствии нейтральных N-содержащих лигандов.

Экстракция тербия бензольным раствором ацетилацетона из нитратных растворов в присутствии ТГМАМ при увеличении концентрации в органической фазе ТБФ или ТФФО возрастает (рис. 1.19). Соотношение АА: ТФФО в экстрагирующемся смешаннолигандном комплексе тербия, как и в комплексе европия (рис. 1.17), равно единице. Как показано выше в главе 1 разд. 1.1.2, в органическую фазу извлекается смешаннолигандное комплексное соединение состава $\text{Tb}(\text{NO}_3)(\text{AA})_2 \cdot (\text{ТФФО})_2$. При этом не исключено, что в экстракционной системе с более слабым донором ТБФ образующийся в органической фазе комплекс будет сольватирован молекулами ТГМАМ. Следовательно, для получения насыщенных экстрактов с целью дальнейшего использования их для синтеза функциональных материалов – люминофоров на основе фосфатов РЗЭ методом пиролиза успешно может использоваться экстракция металлов ацетилацетоном и фосфорорганическими нейтральными лигандами – трифенилфосфиноксидом или трибутилфосфатом, в том числе в присутствии в водной фазе трис-(гидроксиметил)-аминометана.

С целью оптимизации способа получения люминофора за счет снижения длительности процесса и температуры синтеза и, соответственно, энергозатрат процесса, разработана методика получения нанодисперсных люминофоров на основе фосфатов РЗЭ: европия и иттрия, тербия и гадолиния, тербия и неодима, пиролизом указанных экстрактов при температуре $550-700^\circ\text{C}$. Полученные образцы люминофоров рентгеноаморфны. Размеры частиц в образцах люминофоров после диспергирования в этиловом спирте, по данным АСМ, составляли $30-50$ нм.

Пиролиз экстрактов европия и тербия с ТБФ или ТФФО позволяет синтезировать, по данным рентгенофазового анализа, наноразмерные порошки

фосфатов – EuPO_4 или TbPO_4 . Замена ТБФ на ТФФО приводит к тому, что нанодисперсные фосфаты этих металлов формируются при более низкой температуре за то же время процесса (700°C для ТБФ и 600°C для ТФФО).

Люминесцентные характеристики полученных люминофоров оценивали по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции при 300 К. Спектр возбуждения люминесценции фосфата европия (III) без соактиваторов идентичен спектру возбуждения люминесценции оксисульфида европия (III) (рис. 3.11, а). В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции EuPO_4 , как в спектре и оксисульфида европия (III), наблюдается узкая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 250$ нм, указывающая на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион Eu^{3+} . В длинноволновой области в интервале длин волн 400–500 нм проявляются полосы, относящиеся к переходам, связанным с присутствием в составе образцов фосфато-групп, и полосы, соответствующие внутриконфигурационным f-f переходам иона Eu^{3+} .

На рис. 3.14 приведен спектр люминесценции образцов фосфата европия (а) в присутствии соактиватора – иттрия (рис. 3.14, а, кривая 2), полученный при длине возбуждения 250 нм. В области 580–750 нм образец фосфата европия (а, кривая 1) показывает интенсивную люминесценцию красного цвета с $\lambda_{\text{max}} \approx 620$ нм. Введение в состав фосфата европия соактиватора иттрия приводит к увеличению интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} в несколько раз (рис. 3.14, а, кривая 2). Так, интенсивность полосы с максимумом ≈ 620 нм, соответствующая переходу иона $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, возрастает в ~ 5 раз.

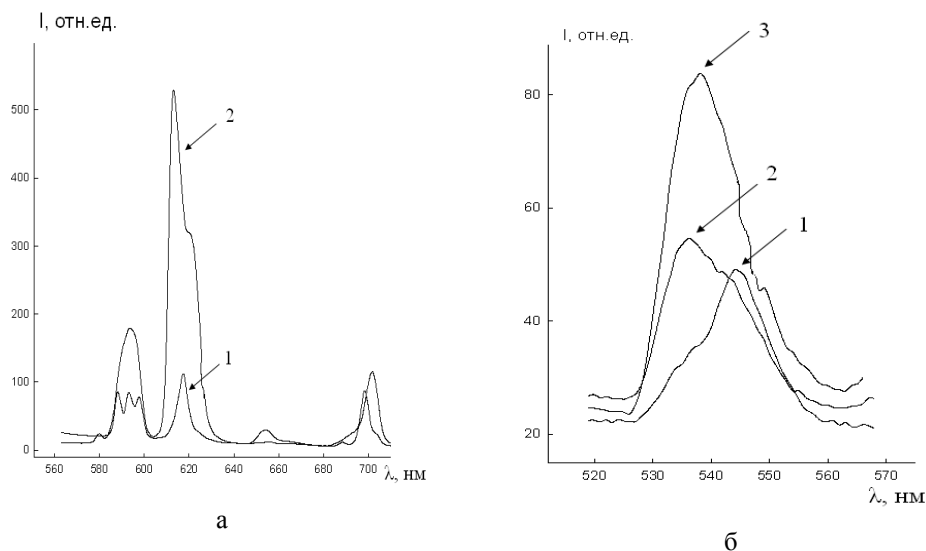


Рис. 3.14. Спектры люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм фосфата европия (а, кривая 1) и фосфатов европия и иттрия (а, кривая 2) и люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 295$ нм фосфата тербия (б, кривая 1), фосфатов тербия и гадолиния (б, кривая 2) и фосфатов тербия и неодима (б, кривая 3); 300 К

В спектре люминесценции фосфата тербия (рис. 3.14, б) регистрируется полоса свечения с максимумом при 545 нм. При введении соактиваторов-гадолиния и неодима, данная полоса в спектре люминесценции несколько сдвигается в более коротковолновую область и проявляется при 535–538 нм. При этом интенсивность данной полосы в спектре люминесценции возрастает. Оба эти факта свидетельствуют об увеличении передачи энергии возбуждения на ион Tb^{3+} в присутствии соактиваторов – ионов Gd^{3+} и Nd^{3+} . Причем, введение неодима в состав композита приводит к увеличению интенсивности люминесценции в два раза.

Для использования в составе некоторых медицинских препаратов необходимы люминофоры, излучающие в «красной» области [286], а для лечения онкологических заболеваний с использованием фотодинамической терапии нанолюминофоры, излучающие в видимой области с длиной волны $\lambda \sim 650$ нм или $\lambda \sim 400$ нм [287–290]. Одним из направлений современного материаловедения является разработка люминофоров, излучающих в широком диапазоне длин волн видимого света, например для источников белого света [34–36]. Люминофоры на основе фосфатов, содержащие ион Eu^{3+} , показывают интенсивную люминесценцию красного цвета в области 600–700 нм [27, 35, 36, 61, 291], а люминофоры, активированные ионом Eu^{2+} – синюю люминесценцию в области 400–500 нм [292].

Сосуществование ионов Eu^{3+} и Eu^{2+} было обнаружено в различных кристаллофосфорах, стеклах и пленках в процессе приготовления в восстановительной атмосфере, а иногда без восстановителя в вакууме [293–295]. Люминофоры на основе фосфатов европия (II) получают, во-первых, такими же методами, как и люминофоры на основе фосфатов европия (III), используя аналогичные исходные компоненты в стехиометрических отношениях, но проводят синтез в восстановительной атмосфере [288, 295–298]. Во-вторых, образцы фосфатов европия (II) синтезируют в две стадии. Сначала получают образцы люминофоров, содержащих ион Eu^{3+} , одним из указанных выше методов: твердофазным или золь-гель, а затем после охлаждения и размола твердых образцов их прокалывают при высоких температурах в пределах $t = 1050 - 1150^\circ C$ в восстановительной атмосфере [292]. В качестве восстановителей используют газовые смеси N_2+H_2 или $Ar+CH_4$ или прокаливание ведут в тигле под слоем угля.

Однако приготовление содержащих Eu^{2+} материалов на воздухе предпочтительнее, чем создание специальной восстановительной атмосферы. Кроме того, важным является также уменьшение числа стадий и снижение температуры синтеза таких материалов, так как это дает возможность получения наноразмерных форм [10].

Разработан низкотемпературный одностадийный экстракционно-пиро-литический метод синтеза люминофоров на основе фосфатов Eu^{3+} и Eu^{2+} [299, 300]. Для получения насыщенных экстрактов использовали, как при синтезе фосфатов европия (III), экстракцию европия из нитратных или хлоридных растворов ацетилацетоном в присутствии фосфороргани-

ческих нейтральных лигандов – ТФФО или ТБФ, в том числе в присутствии в водной фазе гидроксида аммония или трис-(гидроксиметил)-аминометана для создания необходимого для образования экстрагирующегося комплексного соединения значения рН водной фазы.

Допированный ионом Eu^{2+} образец нанолуминофора $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ получен экстракционно-пиролитическим методом после прокаливании прекурсоров с соотношением $\text{Eu}:\text{ТБФ (ТФФО)} = 1:7$ в тигле в течение одного часа при температуре $700\text{--}750^\circ\text{C}$ или в течение трех часов при 600°C . В процессе пиролиза указанной смеси в результате сгорания органических компонентов самопроизвольно создаётся восстановительная атмосфера и происходит частичное восстановление Eu(III) в Eu(II) . Замена ТБФ на ТФФО приводит к тому, что нанодисперсный полифосфат $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ формируется при более низкой температуре за то же время процесса (750°C для ТБФ и 700°C для ТФФО). В качестве прекурсора использовали пасту, полученную из насыщенных экстрактов европия после удаления растворителя и содержащую соответствующие стехиометрические количества основных компонентов.

По данным АСМ полученные порошки фосфатного люминофора, допированного Eu^{2+} , состоят из сферических частиц, собранных в агломераты (рис. 3.15, а). После диспергирования в этиловом спирте или ацетоне размеры частиц в образцах люминофора составляли менее 100 нм (рис. 3.15, б).

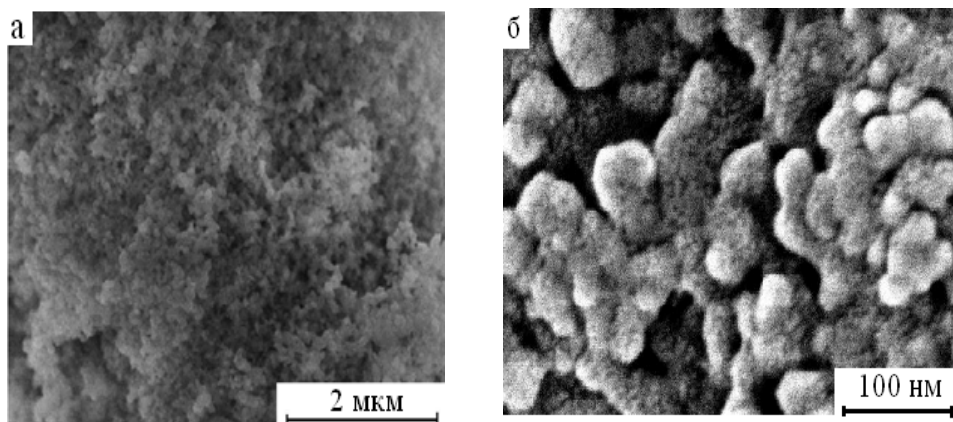


Рис. 3.15. Микрофотография образца $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$

Согласно данным рентгенофазового и химического элементного анализов изменение соотношения в прекурсор основных компонентов: европия и ТБФ или ТФФО влияет на фазовый состав и, соответственно, на люминесцентные свойства продуктов пиролиза. Например, пиролиз прекурсоров, содержащих европий и ТБФ, соотношение которых в органической фазе изменялось в интервале $\text{Eu}:\text{ТБФ} = 3\text{--}1:1\text{--}7$, во всех случаях приводит к образованию в составе продуктов пиролиза фосфатов разного состава (табл. 3.3). При изменении соотношения $\text{Eu}:\text{ТБФ}$ от $3:1$ до $2:1$

помимо основной фазы Eu_3PO_7 в образце присутствует незначительное количество оксида европия Eu_2O_3 , а при дальнейшем увеличении концентрации ТБФ в прекурсор до соотношения $\text{Eu}:\text{ТБФ} = 1:1$ основной фазой является EuPO_4 , а Eu_3PO_7 образуется в незначительных количествах. Использование прекурсора, содержащего компоненты с соотношением $\text{Eu}:\text{ТБФ} = 1:3$, приводит к образованию $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$. При соотношениях $\text{Eu}:\text{ТБФ}$, равных 1:5 и 1:7, образуется $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$, однако при соотношении $\text{Eu}:\text{ТБФ} = 1:5$ в качестве примеси в образце присутствует EuPO_4 . По данным рентгенофазового анализа в образце, полученном при соотношении $\text{Eu}:\text{ТБФ}=1:7$, присутствуют $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_2$, но, как принято в литературе [292–294], такие композиции представляют в виде $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$. При изменении концентрации ТБФ в прекурсор в сторону уменьшения или увеличения соотношения $\text{Eu}:\text{ТБФ}$ не дает возможности получить полифосфат $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$. Получить фосфат европия (II) в указанных условиях пиролиза на воздухе даже при значительном увеличении содержания ТБФ в прекурсор также не удастся.

Таблица 3.3

Длины волн (λ) и относительные интенсивности (I) полос $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) переходов иона Eu^{3+} в спектрах люминесценции фосфатов европия. 300 К. $\lambda_{\text{ex}}=395$ нм

Состав	$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ 580-600 нм		$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ 600-640 нм		$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$ 640-675 нм		$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_{4,5}$ 675-720 нм	
	λ , нм	I, отн.	λ , нм	I, отн.	λ , нм	I, отн.	λ , нм	I, отн.
Eu: ТБФ = 3-2:1 Eu_3PO_7	581	7.07	616	100	653	3.72	688	9.64
	593	34.92					699	25.11
Eu: ТБФ =1:1 EuPO_4	580	17.42	615	100	655	8.88	686	22.66
	589	58.50	625	81.96			700	42.40
	595	67.34						
Eu: ТБФ =1:3 $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$	589	64.78	613	57.41	653	4.59	686	20.44
	595	100	622	25.85			699	60.44
Eu: ТБФ =1:7 $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$	эмиссия иона Eu^{2+} : $4\text{f}^65\text{d} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2} \sim 400\text{-}500$ нм ($\lambda_{\text{ex}}=353$ нм)							
	588	65.36	617	100	654	6.21	692	12.74
	593	88.89					698	91.6
	597	58.17						

Наличие в фосфате $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ разновалентных ионов европия подтверждается как данными рентгеновской фотоэлектронной, так и люминесцентной спектроскопии. При этом известно, что в рентгеновских фотоэлектронных спектрах соединений при одинаковых входящих в

ближнее окружение ионах сдвиг внутренних уровней исследуемого атома элемента в сторону увеличения энергии связи $E_{св}$ тем больше, чем больше степень окисления элемента в соединении [301]. Как видно из рентгеновских фотоэлектронных спектров Eu 4d (рис. 3.16), европий в образце фосфата $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ находится в двух степенях окисления – Eu^{3+} и Eu^{2+} .

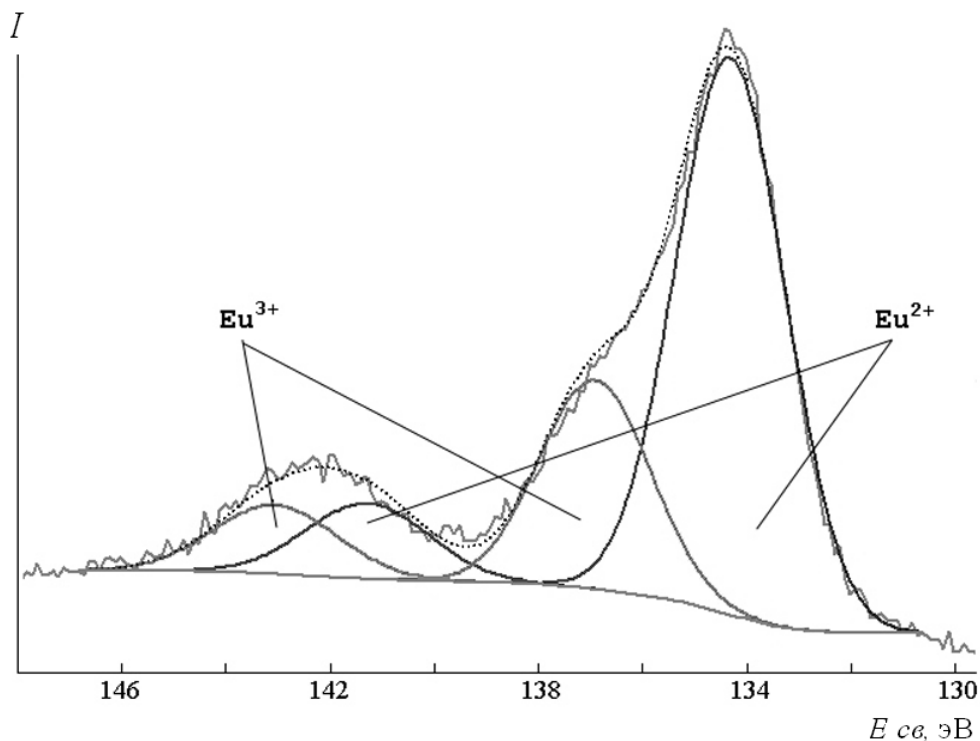


Рис. 3.16. Рентгеновский фотоэлектронный спектр Eu 4d фосфата $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$

Люминесцентные характеристики полученных образцов фосфатов разного состава оценивали по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции при 300 К, которые регистрировали в идентичных условиях. Следует отметить, что присутствие, по данным рентгенофазового анализа, примесных количеств оксида Eu_2O_3 в образце Eu_3PO_7 или соли Eu_3PO_7 в образце EuPO_4 столь незначительно, что в условиях регистрации люминесценции в спектрах не проявляется или проявляется только в виде шумов. В случае $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ регистрировали спектры люминесценции образца, полученного при соотношении $\text{Eu}:\text{ТБФ} = 1:7$ и не содержащего примеси ортофосфата EuPO_4 . Выбор длины волны возбуждения люминесценции осуществляли по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции каждого из соединений. Для всех синтезированных фосфатов европия (III) λ_{ex} составляла 395 нм. В области 550–700 нм фосфатные люминофоры на основе Eu^{3+} , полученные при различных соотношениях $\text{Eu} - \text{ТБФ}$, показывают интенсивную люминесценцию красного цвета с $\lambda_{\text{max}} \approx 600 - 650$ нм (рис. 3.17–3.18).

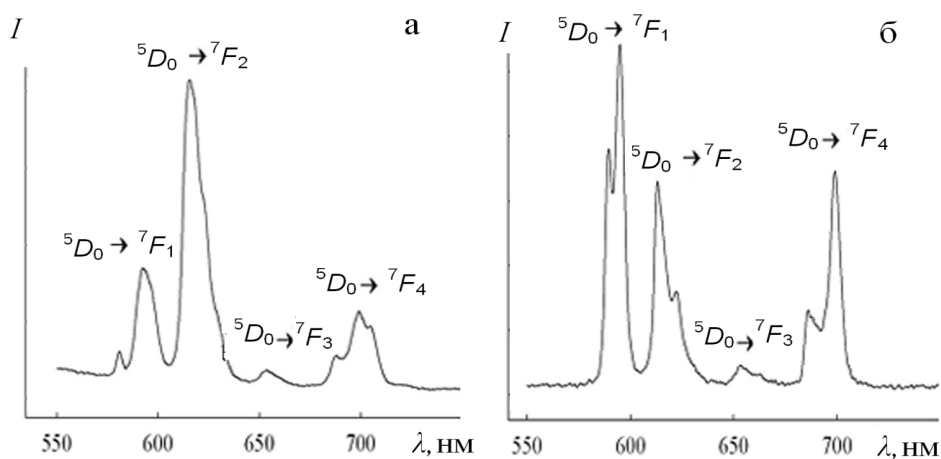


Рис. 3.17. Спектры люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм фосфатов европия Eu_3PO_7 (а) и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ (б), 300 К.

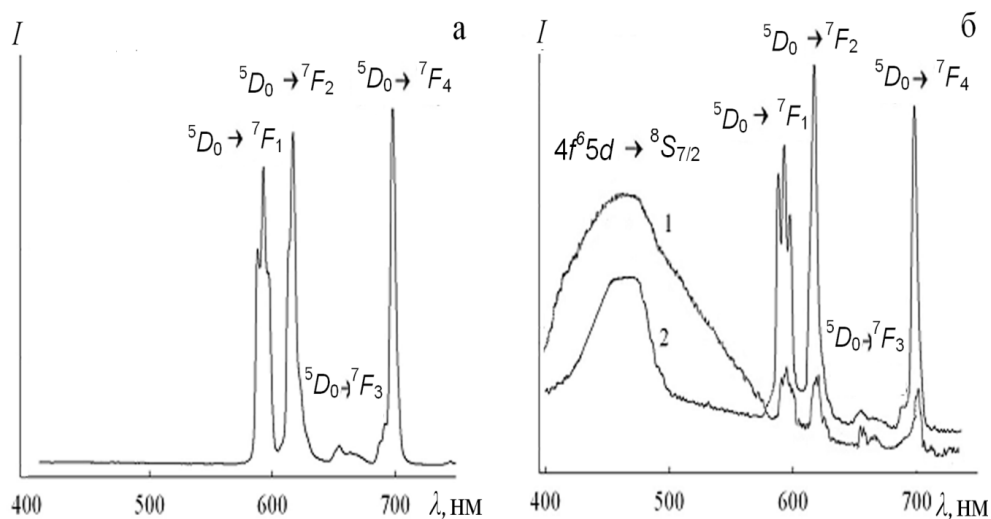


Рис. 3.18. Спектры люминесценции фосфата европия $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$:
а – $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм, б – $\lambda_{\text{ex}} = 335$ (1) и 353 нм (2), 300 К

Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм) фосфатов состоят из полос, соответствующих переходам между мультиплетами $^5D_0 - ^7F_j$ ($j = 1, 2, 3, 4, 5$) и характерных для иона Eu^{3+} [27, 35, 36, 291, 295]. При этом в спектрах люминесценции фосфатов разного фазового состава – Eu_3PO_7 (рис. 3.17, а), EuPO_4 (табл. 21) и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ (рис. 3.17, б), наблюдаются изменения в перераспределении интенсивностей по характерным для иона Eu^{3+} $^5D_0 - ^7F_j$ переходам, смещение положения полос этих переходов, а также небольшие различия в тонкой структуре расщепления полос $^5D_0 - ^7F_1$ и $^5D_0 - ^7F_2$ переходов (табл. 3.3). В спектрах люминесценции Eu_3PO_7 (рис. 3.18, а; табл. 3.3) и EuPO_4 (табл. 3.3) доминирующими являются полосы, соответствующие электродипольному $^5D_0 - ^7F_2$ переходу ($\lambda \approx 625$ нм). В то же

время в спектре люминесценции $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ (рис. 3.17,б, табл. 3.3) наибольшую интенсивность имеет полоса магнитнодипольного $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ перехода ($\lambda \approx 595$ нм). В случае высокой centrosymmetry окружения иона Eu^{3+} полоса $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ перехода в спектре люминесценции является более интенсивной, а при низкой симметрии более интенсивна полоса $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ перехода [35, 36, 302].

В ряду фосфатов $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ европий образует две модификации [303, 304]. По данным рентгенофазового анализа, полученный $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ изоструктурен модификации, характеризующейся ромбической ячейкой с параметрами: $a = 11,037$; $b = 8,437$; $c = 7,199$. В основе данного структурного типа [304] лежат бесконечные цепочки из шести тетраэдров PO_4 , связанных общими кислородными вершинами. Атомы европия в ближайшем окружении содержат восемь атомов кислорода. Полиэдры EuO_8 связаны общими ребрами в бесконечные цепи в направлении фосфатных цепей. Следует отметить, что сведения об изоструктурности получены на основе порошковых данных.

Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 615$ нм) полученных фосфатов европия (III), в том числе и фосфата $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{Eu}^{2+}$, схожи между собой. На рисунке 3.19 для примера приведен спектр возбуждения люминесценции соединения $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{Eu}^{2+}$. В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции соединения наблюдается интенсивная полоса переноса заряда ($\lambda_{\text{max}} \approx 250$ нм), указывающая на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион европия $\text{Eu}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ [35, 36, 302]. В длинноволновой области в интервале длин волн 350–550 нм присутствуют узкие полосы, относящиеся к переходам с основного состояния иона $\text{Eu}^{3+} \leftarrow ^7\text{F}_0$ на возбужденные уровни $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{G}_{4,5}$ [302].

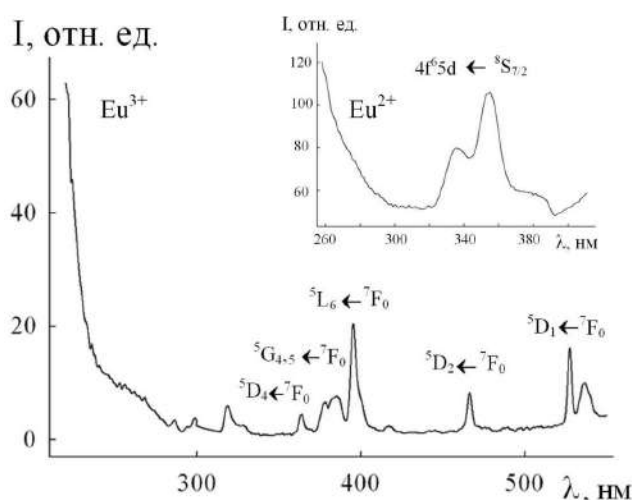


Рис. 3.19. Спектры возбуждения люминесценции Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 615$ нм) и Eu^{2+} ($\lambda_{\text{em}} = 480$ нм) в фосфате $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{Eu}^{2+}$; 300 К

Обнаруженная в спектре возбуждения люминесценции $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3\text{:Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 480$ нм) (рис. 3.19, вставка) и соответствующая переходу $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow 4\text{f}^65\text{d}$ иона Eu^{2+} полоса состоит из двух компонент ~ 334 нм и ~ 355 нм, расщепленных под действием кристаллического поля окружающих ион Eu^{2+} лигандов [292–298]. Форма и большая ширина полосы возбуждения люминесценции при 320–400 нм могут указывать на присутствие иона европия с разными кристаллографической позицией и координационным окружением [292]. Наличие слабых полос при 320–340 нм в спектре возбуждения люминесценции иона Eu^{3+} (рис. 3.19), а также перекрывание широкой полосы излучения Eu^{2+} (рис. 3.18,б) и нескольких полос возбуждения люминесценции Eu^{3+} может приводить, по-видимому, к переносу энергии с 5d уровня иона Eu^{2+} на 4f уровни иона Eu^{3+} [305–306].

В спектре люминесценции допированного европием (II) фосфата состава $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3\text{:Eu}^{2+}$ (рис. 3.18,б; $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм) присутствуют как широкая полоса эмиссии с $\lambda_{\text{max}} \sim 466$ нм иона Eu^{2+} [288, 292, 305–306], так и характерные для иона Eu^{3+} полосы $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$) переходов [27, 34, 35, 291, 293]. При этом в спектрах люминесценции фосфатов $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ (рис. 3.19, а) и $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3\text{:Eu}^{2+}$ (рис. 3.19, б) наблюдаются существенные отличия в распределении энергии излучения по переходам $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ иона Eu^{3+} и расщеплении отдельных полос переходов (табл. 3.3). Так, в спектре люминесценции $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3\text{:Eu}^{2+}$ наиболее интенсивна полоса электродипольного перехода $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ ($\lambda = 620$ нм), в то время как в спектре люминесценции $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ основная доля излучения приходится на магнитнодипольный $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ переход. Такое перераспределение интенсивностей по полосам в переходах $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_{1,2}$ указывает на уменьшение симметрии ближайшего окружения центра свечения – иона Eu^{3+} [302, 307] при переходе от $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ к $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3\text{:Eu}^{2+}$.

Следует отметить различное влияние возбуждающих люминесценцию длин волн на вклад интенсивности излучения ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} (рис. 3.19, а, б). В спектре люминесценции $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3\text{:Eu}^{2+}$ при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 335$ нм и $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм (интенсивные полосы в спектре возбуждения Eu^{2+} , рис. 3.20, вставка) присутствует широкая полоса излучения иона Eu^{2+} в синей области спектра, причем в первом случае при $\lambda_{\text{ex}} = 335$ нм излучение иона Eu^{3+} практически отсутствует (рис. 3.19, б – кривая 1). Интенсивность излучения иона Eu^{3+} в красной области возрастает при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 353$ нм. При этом интенсивность излучения иона Eu^{2+} в синей области спектра несколько уменьшается (рис. 3.19, б – кривая 2). При возбуждении люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм интенсивность полос $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ переходов иона Eu^{3+} значительно возрастает, в то время как люминесценция иона Eu^{2+} не наблюдается (рис. 3.19, а).

Наноразмерные фосфаты европия разного состава, в том числе содержащие европий одновременно в двух степенях окисления – Eu^{3+} и Eu^{2+} , получены низкотемпературным пиролизом прекурсоров при различных соотношениях европия и фосфорорганических соединений ТБФ или

ТФФО в одну стадию и исследованы их люминесцентные свойства. Фосфатные люминофоры на основе Eu^{3+} показывают интенсивную люминесценцию красного цвета с $\lambda_{\text{max}} \approx 600 - 650$ нм. Спектры люминесценции соединения $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{Eu}^{2+}$ характеризуются полосами эмиссии в широкой области спектра от 400 до 700 нм, характерной как для Eu^{3+} (полосы $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2$) переходов), так и для Eu^{2+} (полоса перехода $4\text{f}^6 5\text{d} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$). При этом влияние возбуждающих люминесценцию длин волн на вклад интенсивности излучения как Eu^{2+} , так и Eu^{3+} ионов различен.

Определенная комбинация редкоземельных ионов в составе люминофора может привести к модификации его люминесцентных характеристик [297, 298, 302, 308]. К таким люминофорам относятся, например, лантан-цериевые фосфаты, активированные тербием. Недостатками известных методов синтеза указанного люминофора являются многоступенчатость и длительность процесса [309], а в некоторых случаях также необходимость использования высокотоксичных растворителей, например метанола [310]. Например, активированный фосфат лантана получают при добавлении к раствору нитратов или хлоридов РЗЭ диаммонийдигидрофосфата, прокаливая полученный осадок в интервале температур $200 - 1200^\circ\text{C}$ в течение 10–14 часов [313].

Устранение недостатков и упрощение метода синтеза фосфата лантана, активированного церием и тербием может быть достигнуто за счет снижения температуры и времени процесса при использовании экстракционно-пиролитического метода [10–12, 311, 312]. Основными преимуществами этого метода получения лантан-цериевых фосфатов, активированных тербием, $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ и $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$, по сравнению с известными методами, являются снижение температуры и времени процесса. Кроме того, используемый метод влияет на состав, структуру, размеры частиц, функциональные характеристики и технологичность процесса получения материала.

Для получения прекурсоров в экстракционно-пиролитическом методе тербия и лантана применяли их экстракцию из азотнокислых растворов бензольными растворами ацетилаcetона и 1,10-фенантролина [312]. Экстракцию церия проводили из азотнокислого раствора бензольным раствором капроновой кислоты и АА. Необходимое для получения насыщенных РЗЭ органических фаз значение pH водных фаз, равное 7,5, создавали добавлением водного раствора аммиака. Экстракты, содержащие лантан, тербий и церий, смешивали в определенной пропорции с трибутилфосфатом или трифенилфосфиноксидом. Экстракт упаривали при $60 - 80^\circ\text{C}$, прекурсор подвергали пиролизу при $600 - 700^\circ\text{C}$ в течение 2 часов.

Изменение соотношения в прекурсоре основных компонентов: Ln и ТБФ или ТФФО влияет на фазовый состав продуктов пиролиза. После прокаливания прекурсоров с соотношением Ln: ТБФ или ТФФО = 1:1 получали $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$, а при соотношении Ln: ТБФ или ТФФО = 1:7 – $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$. При этом использование прекурсора

ров с ТФФО позволяет синтезировать указанные соединения при более низкой температуре процесса пиролиза (700°C для ТБФ и 600°C для ТФФО).

По данным АСМ, полученные порошки фосфатных лантан-цериевых люминофоров, допированных тербием, состоят из частиц пластинчатой формы, собранных в агломераты. На рисунках 3.20–3.21 приведены микрофотографии люминофоров до (рис. 3.20, а; 3.21, а;) и после (рис. 3.20, б; 3.21, б) диспергирования в этиловом спирте или ацетоне. Размеры частиц в образцах люминофора после диспергирования составляли менее 100 нм.

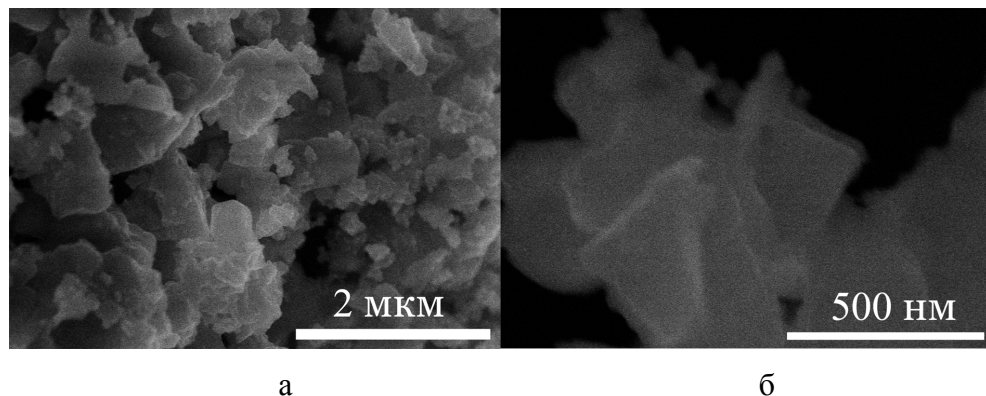


Рис. 3.20. Микрофотография люминофоров образца $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$

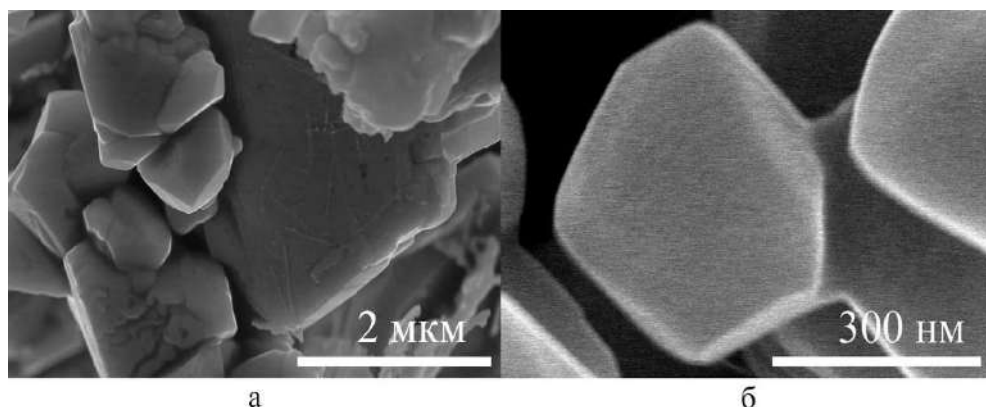


Рис. 3.21. Микрофотография образца $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$

В ИК-спектре $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ (рис. 3.22, а) присутствуют интенсивные полосы поглощения с максимумами при 951 см^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4$), $991, 1038, 1092\text{ см}^{-1}$ ($\nu_3\text{PO}_4$) и при $536, 561, 575\text{ см}^{-1}$ ($\nu_4\text{PO}_4$). Расщепление полос поглощения трижды вырожденных колебаний на три компоненты свидетельствует, согласно [76], о понижении симметрии тетраэдрического иона PO_4^{3-} до C_{2v} , что, вероятно, является следствием бидентатной координации PO_4 -групп.

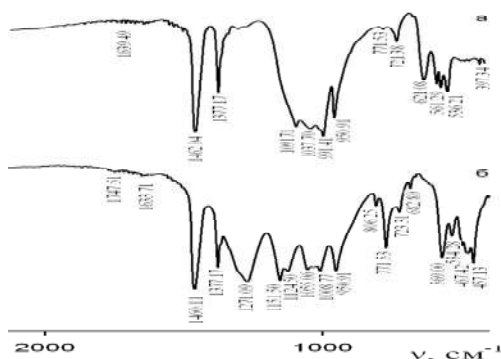


Рис. 3.22. ИК-спектры: а – $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ и б – $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$

В отличие от ИК-спектра образца $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ в ИК-спектре образца $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ (рис. 3.22, б) в области колебаний ν_4 связи Р – О присутствуют пять интенсивных полос поглощения с максимумами при 457, 476, 498, 534 и 569 см^{-1} . В области валентных колебаний ν_3 связи Р–О в диапазоне от 1000 до 1300 см^{-1} проявляется семь полос поглощения. Это позволяет в соответствии с [76, 314] отнести анион $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ в этом образце к полифосфатному типу с повторяющимся звеном из тетраэдрически-координированной четырьмя атомами кислорода фосфатной группой.

Люминесцентные свойства образцов (рис. 3.23 и 3.24) фосфатов лантана состава $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ и $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ оценивали по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции, которые регистрировали при 300 К в идентичных условиях, что позволило провести сравнительный анализ их спектрально-люминесцентных характеристик, в том числе и с простыми фосфатами состава TbPO_4 и $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$. Длину волны возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 277$ нм при регистрации спектров люминесценции образцов соединений выбирали по наиболее интенсивной линии после регистрации их спектров возбуждения люминесценции.

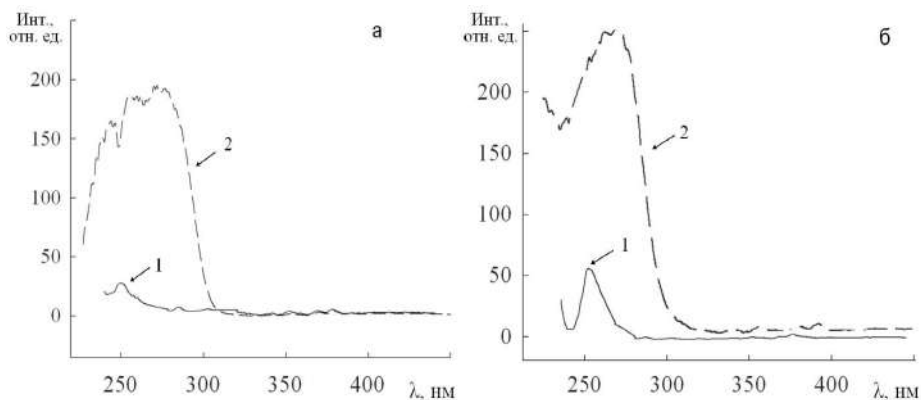


Рис. 3.23. Спектры возбуждения люминесценции иона Tb^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 545$ нм) в фосфатах TbPO_4 (а – 1), $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ (а – 2) и $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$ (б – 1), $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ (б – 2); 300 К

В спектрах возбуждения люминесценции образцов люминофоров с разным соотношением ионов РЗЭ $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ (рис. 3.23, а-2) и $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ (рис. 3.23, б-2) имеется интенсивная широкая полоса $\lambda = 250 - 300$ нм), обусловленная переносом энергии возбуждения к иону Tb^{3+} . В спектре возбуждения иона Tb^{3+} в образце фосфата тербия TbPO_4 (рис. 3.23, а-1) проявляется единичная узкая полоса переноса энергии возбуждения к иону Tb^{3+} при 250 нм, но интенсивность этой полосы в спектре $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ значительно выше. Аналогичная зависимость интенсивности полос переходов наблюдается и в спектрах возбуждения люминесценции иона Tb^{3+} в фосфатах $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$ (рис. 3.23, б-1) и $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ (рис. 3.23, б-2).

В области 450–620 нм люминофоры показывают интенсивную люминесценцию зеленого цвета иона Tb^{3+} [315, 316]. Как видно из спектров люминесценции фосфатов TbPO_4 (рис. 3.24, а-1) и $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$ (рис. 3.24, б-1) и соединений $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ (рис. 3.24, а-2) и $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ (рис. 3.24, б-2), записанных в идентичных условиях, интенсивность люминесценции иона Tb^{3+} в присутствии ионов La^{3+} и Ce^{3+} возрастает. Увеличение интенсивности полос в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции соединений свидетельствует о возрастании передачи энергии возбуждения в соединениях на ион Tb^{3+} в присутствии ионов активаторов лантана и церия.

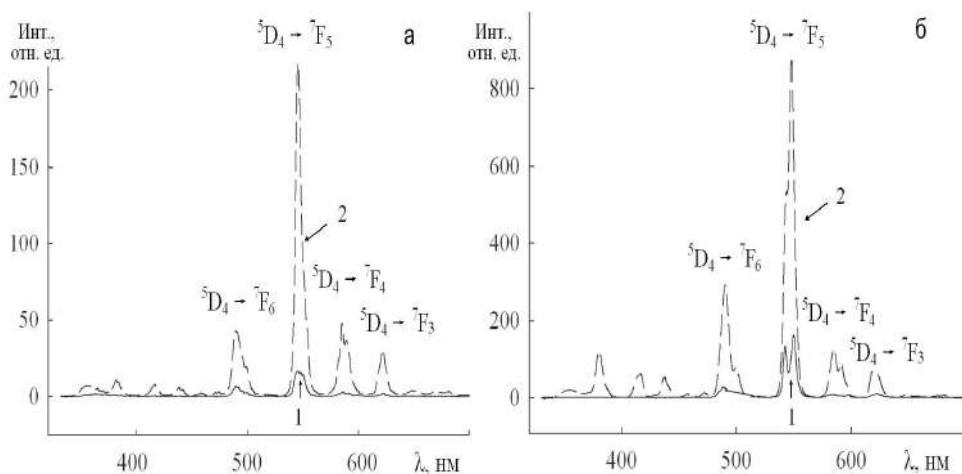


Рис. 3.24. Спектры люминесценции иона Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 277$ нм) в фосфатах TbPO_4 (а-1), $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ (а-2) и $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$ (б-1), $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ (б-2); 300 К

В спектрах люминесценции соединений максимальную интенсивность имеет полоса перехода $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$ иона Tb^{3+} ~545 нм. При этом интенсивность этой полосы в спектре $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$, примерно, в три раза больше, чем в спектре $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$. Этот факт, вероятно, связан с усилением эффективности передачи энергии возбуждения на ион Tb^{3+} в соединении состава $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ за счет наличия повто-

ряющихся звеньев из тетраэдрически-координированного полифосфатного аниона $P_3O_9^{3-}$ [76, 314]. В спектрах люминесценции полученных фосфатов в зависимости от состава наблюдаются некоторые изменения в перераспределении интенсивностей по $^5D_4 - ^7F_j$ ($j = 1-6$) переходам, а также небольшие различия в тонкой структуре расщепления полос $^5D_4 - ^7F_6$, $^5D_4 - ^7F_5$ и $^5D_4 - ^7F_4$ переходов иона Tb^{3+} .

Экстракционно-пиролитический метод позволяет упростить получение люминофоров лантан-цериевого фосфата, допированного тербием, зеленого цвета свечения разного состава $La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}PO_4$ и $La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}(PO_3)_3$ за счет снижения температуры и времени процесса [318]. Введение активаторов – лантана и церия в фосфаты тербия приводит к значительному возрастанию интенсивности люминесценции, свидетельствующее об увеличении передачи энергии возбуждения на ион Tb^{3+} .

3.2.3. Полиниобаты и политанталаты РЗЭ

Танталаты и ниобаты РЗЭ и твердые растворы на их основе используются в технике в качестве рентгеноконтрастных веществ, люминофоров, покрытий рентгеновских экранов, материалов для электроники и в оптоэлектронике [318–323]. Нашедшие применение в технологии получения материалов методы в основном относятся к твердофазному синтезу танталатов и ниобатов РЗЭ и сводятся к одной основной схеме, заключающейся в тщательном смешивании в стехиометрическом соотношении исходных оксидов тантала или ниобия и РЗЭ и прокаливании при температуре 1200–1400°C в течение 7–100 ч [318–320, 322, 324]. Для получения материалов, удовлетворяющих предъявляемым к ним требованиям, например фазовой однородности, метод твердофазного синтеза модифицируют. При этом используют различные приемы: промежуточную гомогенизацию шихты, горячее прессование прекурсоров или перемешивание их с плавнем, предварительное соосаждение исходных соединений аммиаком, механохимическую активацию смеси исходных оксидов и т.п. [318, 319, 322–326]. Недостатками твердофазного синтеза являются высокие температуры и длительное время прокаливания прекурсоров, что приводит к образованию продуктов, требующих дополнительного размельчения. Полиниобатов и политанталаты европия получают и жидкофазным золь-гель методом [327, 328].

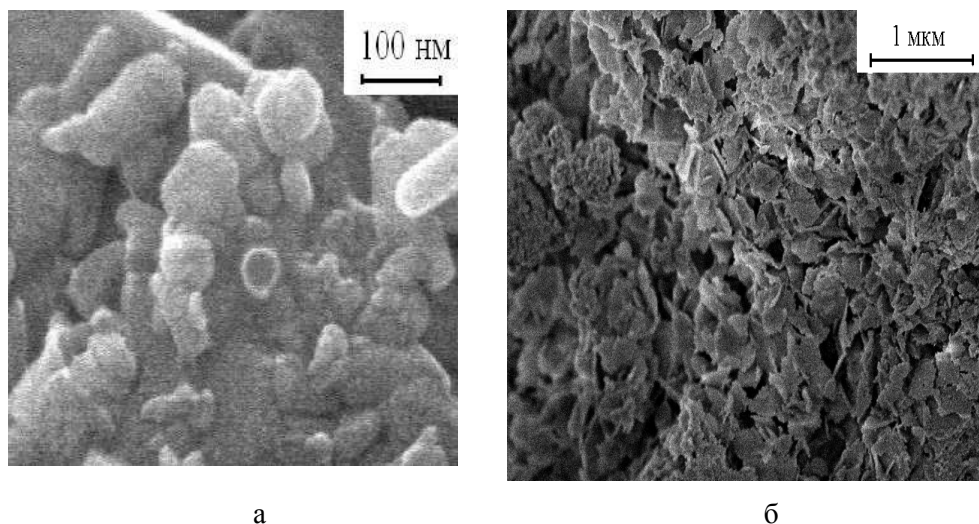
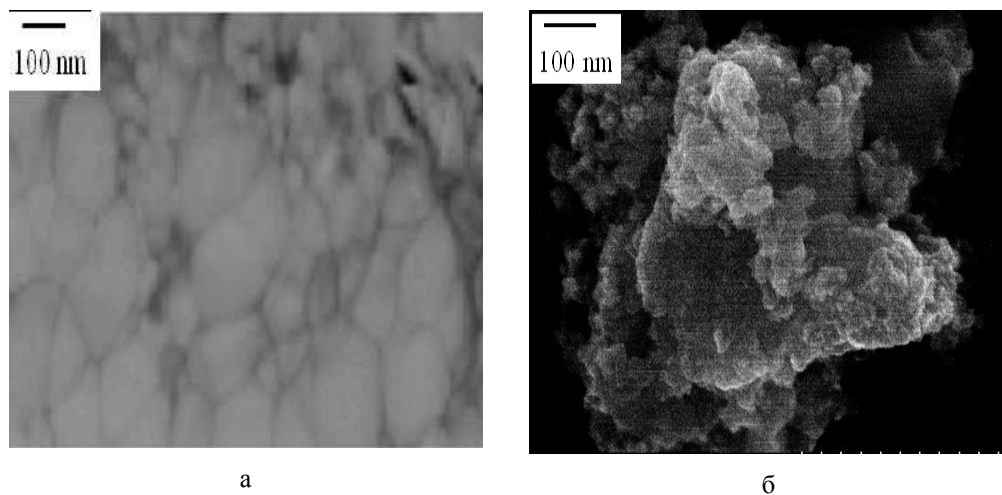
Разработана [325] методика получения полиниобатотанталатов из биметаллических маловодных гидроксидов ниобия и тантала в качестве прекурсоров. На первой стадии из пентахлоридов ниобия и тантала сплавлением получали биметаллический маловодный гидроксид. Далее осуществляли сорбцию РЗЭ из предварительно приготовленных ацетатных растворов маловодным гидроксидом ниобия и тантала. Затем полученную суспензию упаривали, сушили и подвергали термической обработке в при температуре 300–900 °C в общей сложности в течение 4–5 часов. Методика многоступенчатая и поэтому отличается большой длительностью, но позволяет получать материалы с высокой фазовой однородно-

стью. Разработан способ получения гептатанталата европия соосаждением аммиаком из спиртовых растворов пентахлорида тантала и нитрата европия с последующим фильтрованием полученного осадка. Однако соосажденный продукт затем опять подвергается длительной термообработке (350–400 часов) при высоких температурах $\sim 1100^\circ\text{C}$ [321].

Выбор методов синтеза, в том числе разработка конкретных методик получения сложнооксидных композитов, как в виде объемных керамических образцов, так и тонких пленок является одной из основной задач при создания материалов с определенным комплексом функциональных свойств. Преимущества экстракционно-пиролитического метода получения сложнооксидных материалов показаны выше в главе 3, разд. 3.2.1. на примере оксидных и окисульфидных люминофоров, а также в работах [10–12, 265, 328, 329].

Для синтеза танталатов и ниобатов РЗЭ экстракционно-пиролитическим методом использовали органические прекурсоры, полученные экстракцией тербия или европия из водных хлоридных или нитратных растворов смешанными растворами ацетилацетона и 1,10-фенантролина в бензоле. Необходимое для получения насыщенных редкоземельными элементами органических фаз значение pH водной фазы, равное 7,5, создавали добавлением водного раствора аммиака. Насыщенные ниобием и танталом органические фазы могут быть получены из фторидных растворов [13], однако при пиролизе прекурсоров, полученных из фосфор- или фторсодержащих органических фаз [265] образуются не оксиды, а фосфаты или фториды металлов, как видно из табл. 3.3. При использовании исходных оксалатных водных растворов и бензольного раствора сульфата триалкилбензиламмония ниобий и тантал практически полностью переходят в органическую фазу. Органические фазы указанных составов, содержащие европий и ниобий или тантал хорошо смешиваются, образуя однородные прекурсоры, и позволяют получить полиниобаты или политанталаты РЗЭ при сравнительно низкой температуре пиролиза. Исходный водный раствор тантала или ниобия готовили сплавлением оксидов Ta_2O_5 или Nb_2O_5 с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ с постепенным подъемом температуры до 700°C . Полученный сплав выщелачивали раствором оксалата аммония. Значение pH водных растворов ниобия или тантала при таком способе их получения составляло 3–4. Насыщенные экстракты европия и тербия в бензоле смешивали в необходимых соотношениях с экстрактом тантала или ниобия с образованием гомогенного раствора. Полученную таким образом органическую фазу с определенным соотношением металлов упаривали на воздухе при 60–80 $^\circ\text{C}$. Полученную пасту подвергали пиролизу в муфельной печи при различных температурах в течение 1–4 ч [331–334].

Политанталаты состава EuTa_3O_9 , $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ и $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ по данными рентгенофазового анализа синтезированы из прекурсоров с соотношением Eu и Ta соответственно 1:3; 1:5; 1:7. Полиниобаты EuNb_3O_9 и $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$ получены при пиролизе прекурсоров при соотношении Eu:Nb, равном 1:3 или 1:5 соответственно. Размеры частиц во всех образцах политанталатов (рис. 3.25) и полиниобатов (рис. 3.26) после диспергирования в этиловом спирте или ацетоне по данным АСМ составляют 80–100 нм (рис. 3.25, а) и (рис. 3.26, а).



Люминесцентные характеристики полиниобатов европия и политанталатов европия и тербия оценивали по спектрам возбуждения и люминесценции при 300 К, зарегистрированных в идентичных условиях. В спектрах возбуждения люминесценции полиниобатов (рис. 3.27) и политанталатов европия (рис. 3.28) разного состава наблюдаются узкие полосы в области 350–450 нм, соответствующие внутриконтинуальным $f \rightarrow f$ переходам иона Eu^{3+} [34–36]. Интенсивная полоса в спектрах возбуждения люминесценции с максимумом при 250 нм обусловлена переносом заряда с иона O^{2-} на ион Eu^{3+} [335].

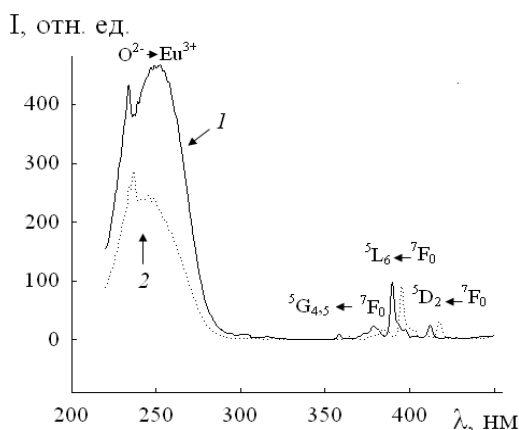


Рис. 3.27. Спектры возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм полиниобатов EuNb_3O_9 (1) и $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$ (2), полученных при температуре пиролиза 900 °С, 300 К

Синтезированные экстракционно-пиролитическим методом полиниобаты и политанталаты европия в области 550–700 нм показывают интенсивную люминесценцию красного цвета с $\lambda_{\text{max}} \approx 620$ нм (рис. 3.28 и 3.29). Выбор длины волны возбуждения люминесценции осуществляли по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции люминофоров. Для всех политанталатов европия она составляла 402 нм, а спектры люминесценции полиниобатов европия разного состава EuNb_3O_9 и $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$ регистрировали при двух разных длинах волн возбуждения люминесценции – $\lambda_{\text{ex}} = 238$ нм и при $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм.

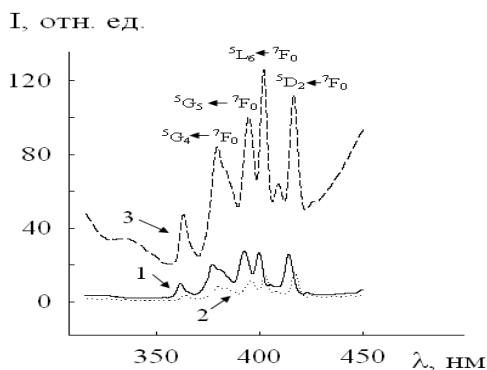


Рис. 3.28. Спектры возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм политанталатов EuTa_3O_9 (1), $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ (2) и $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (3), полученных при температуре пиролиза 900 °С; 300 К.

Для выбора наиболее оптимальных температуры и времени синтеза каждого из люминофоров с эффективными функциональными свойствами изучено влияние указанных параметров синтеза образцов на одну из основных характеристик – интенсивность люминесценции. Спектры люминесценции образцов регистрировали в идентичных условиях. Сравнение интенсивности люминесценции люминофоров на основе европия

проводили по самой интенсивной полосе в спектрах люминесценции с максимумом ≈ 620 нм, соответствующей переходу $^5D_0 - ^7F_2$ иона Eu^{3+} .

Сравнительный анализ интенсивности люминесценции люминофоров показал, что повышение температуры пиролиза прекурсоров с 2 ч до 4 ч приводит к постепенному росту интенсивности люминесценции каждого из образцов люминофоров, после чего интенсивность люминесценции соединений остается постоянной. Как видно из рис. 3.29,б, увеличение времени пиролиза с 2 ч до 4 ч приводит к росту интенсивности люминесценции образца политанталата $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ примерно в три раза, после чего интенсивность люминесценции остается постоянной. При меньшем, чем 2 ч, времени пиролиза прекурсоров не удастся получить интенсивно люминесцирующие образцы политанталатов европия состава EuTa_3O_9 , $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ и политанталатов тербия такого же состава. Аналогичная зависимость интенсивности люминесценции от времени пиролиза прекурсоров наблюдается для полиниобатов европия разного состава EuNb_3O_9 и $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$.

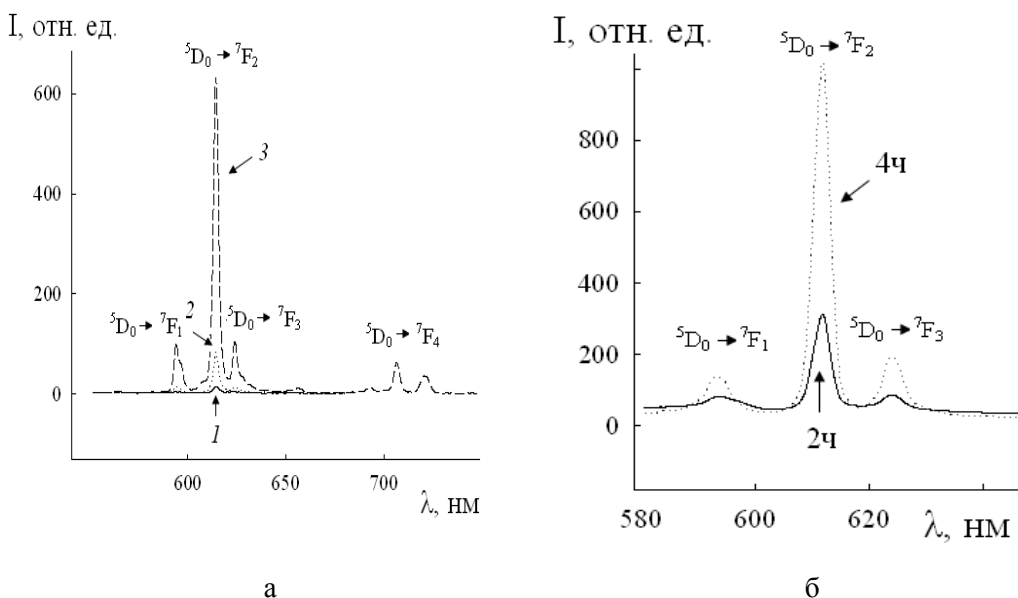


Рис. 3.29. Спектры люминесценции: а – EuNb_3O_9 $\lambda_{\text{ex}} = 238$ нм, полученного при температуре пиролиза: 1 – 600°C , 2 – 700°C , 3 – 900°C ; б – $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ $\lambda_{\text{ex}} = 402$ нм, полученного при температуре 900°C , в зависимости от времени пиролиза; 300 K

Для всех полиниобатов и политанталатов европия (EuNb_3O_9 , $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$, EuTa_3O_9 , $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ и $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$) регистрируется характерная для иона Eu^{3+} люминесценция (рис. 94 и 95) в области переходов $^5D_0 - F_j$ ($j = 0; 1; 2; 3; 4$). Единичная линия, соответствующая переходу $^5D_0 - ^7F_0$, указывает на однородность центра люминесценции, что свидетельствует об образовании индивидуальных соединений европия. Распределение

энергии излучения по переходам $^5D_0 - ^7F_j$ в спектрах люминесценции исследуемых соединений, в частности наличие интенсивной полосы $^5D_0 - ^7F_2$ перехода в области ≈ 620 нм (рис. 3.30 и 3.31), также характерно для иона Eu^{3+} в индивидуальных неорганических и органических соединениях [34–36, 61]. Из всех полученных при одинаковой температуре пиролиза полиниобатов и политанталатов европия наибольшей интенсивностью обладают EuNb_3O_9 (рис. 3.30, б, кривая 1) и $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (рис. 3.30). При этом в спектрах люминесценции соединений разного состава (EuNb_3O_9 , $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$, EuTa_3O_9 и $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ и $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$) наблюдаются некоторые различия как в характере расщепления полос, так и в перераспределении интенсивностей полос переходов $^5D_0 - ^7F_j$. При возбуждении люминесценции в полосе переноса заряда (полоса $^5D_0 - ^7F_2$ иона Eu^{3+}) происходит значительное увеличение интенсивности люминесценции полиниобатов и политанталатов европия.

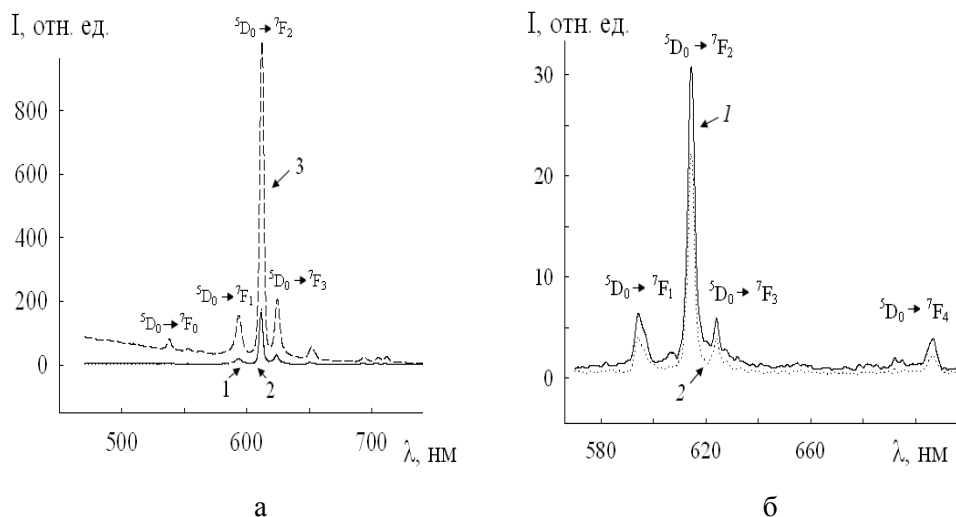


Рис. 3.30. Спектры люминесценции EuTa_3O_9 (кривая 1), $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ (кривая 2) и $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (кривая 3), $\lambda_{\text{ex}} = 402$ нм (а) и EuNb_3O_9 (кривая 1) и $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$ (кривая 2), $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм (б), полученных при температуре пиролиза 900°C ; 300 K

В соответствии с данными рентгенофазового анализа для каждого из соединений EuNb_3O_9 , $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$ и EuTa_3O_9 , $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ и $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ состав в изучаемом интервале температур пиролиза прекурсоров $600\text{--}900^\circ\text{C}$ оставался неизменным. Как видно на примере полиниобата европия EuNb_3O_9 (рис. 3.30,а), характер спектров люминесценции всех соединений, полученных в интервале температур от 600 до 900°C при одной длине волны возбуждения, существенно не меняется. Спектры люминесценции любого из люминофоров одного и того же состава, полученные при температурах 600°C , 700°C , 800°C и 900°C , идентичны по положению полос переходов $^5D_0 - ^7F_j$. Следовательно, уже при температуре 600°C образуются индивидуальные полиниобаты и политанталаты европия. Постепенное увеличение температуры пиролиза приводит к постепенному же росту интенсив-

ности люминесценции образцов люминофоров европия. Интенсивность люминесценции всех образцов, полученных при температуре 900°C, значительно выше, чем образцов, полученных при более низких температурах (рис. 3.30 и 3.31). Так, интенсивность полосы с максимумом ≈ 620 нм, соответствующей переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ иона Eu^{3+} в политанталате $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$, возрастает более чем в двадцать раз. Литературные данные и результаты проведенных исследований позволяют объяснить уменьшение интенсивности люминесценции образцов, полученных при более низких температурах, образованием наносоединений с частицами минимального размера [335, 336].

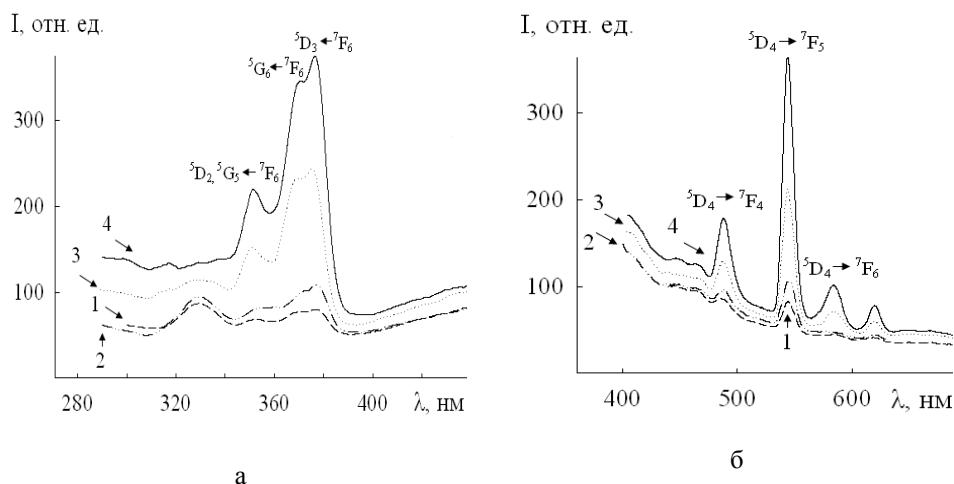


Рис. 3.31. Спектры возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{em}} = 545$ нм (а) и люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 378$ нм (б) $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$, полученного при температуре пиролиза: 1– 600 °С, 2– 700 °С, 3– 800 °С, 4– 900 °С; 300 К

В спектрах возбуждения люминесценции политанталатов тербия наблюдаются полосы, соответствующие внутриконтинуальным переходам иона Tb^{3+} [335]. На рис. 3.30 приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции политанталата тербия $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$. Выбор длины волны возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 378$ нм политанталатов тербия осуществляли по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции (рис. 3.30,а).

Политанталаты тербия проявляют интенсивную люминесценцию зеленого цвета при 500–600 нм, максимум которой приходится на переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ с $\lambda_{\text{max}} \approx 550$ нм. Для $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$ (рис. 3.31,б), как и для $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (рис. 3.31,а), повышение температуры пиролиза от 600°C до 900°C приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции.

Таким образом, на основании изучения зависимости параметров люминесценции полиниобатов европия и политанталатов европия и тербия разного состава от времени и температуры пиролиза прекурсоров установлены оптимальные условия их получения. Результаты исследований

позволили разработать эффективные методики низкотемпературного экстракционно-пиролитического синтеза люминофоров европия и тербия красного и зеленого цвета свечения. Предлагаемый метод может быть более предпочтительным по сравнению с уже известными методами, например методом твердофазного синтеза, за счет снижения длительности и температуры процесса.

3.2.4. Композиты: оксисульфиды $P3Э/ZrO_2+TiO_2/Ti$

Метод экстракционно-пиролитического синтеза или метод пиролиза экстрактов позволяет оптимизировать, как показано в предыдущих разделах, получение люминофоров на основе оксидов, оксисульфидов европия, а также оксидов, оксисульфидов и фосфатов европия с соактиваторами: иттрием, празеодимом и тербием, и люминофоров на основе оксисульфидов и фосфатов тербия, гадолиния и ниобия за счет снижения длительности и температуры синтеза [10–12]. Возможности данного метода наиболее полно проявляются при нанесении слоев заданного химического состава на поверхности подложек различной природы [12].

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) применяют для получения на металлах и сплавах защитных покрытий [337, 338]. Метод позволяет формировать на поверхности многокомпонентные оксидные слои, которые могут быть использованы, в том числе как подслой, повышающий адгезию к металлам последующих модифицирующих агентов [339, 340].

Комбинирование методов ЭПС и ПЭО позволяет формировать слоистые композиты ‘металл/оксидное ПЭО-покрытие/ЭПС-слой’ или ‘металл/ ЭПС-слой/оксидное ПЭО-покрытие’ с внешней частью нужного химического состава и определенными функциональными свойствами [260–263]. В частности в работе [262] приведены результаты элементного состава и морфологии оксидных покрытий на нержавеющей стали, сплаве никеля (невентильные металлы) и титане (вентильный металл), сформированных плазменно-электролитическим методом и комбинированием его с экстракционно-пиролитическим. Показана перспективность комбинирования этих методов для получения оксидных покрытий сложного химического состава, обладающих различными физико-химическими свойствами.

В главе 3 разд. 3.2.1. приведены результаты экстракционно-пиролитического синтеза интенсивно люминесцирующих при комнатной температуре дисперсных порошков оксисульфидов $P3Э$. Аналогичная методика получения насыщенных по металлу экстрактов применена и для синтеза композитов оксисульфиды $P3Э/ZrO_2+TiO_2/Ti$. В качестве водной фазы использовали нитратные растворы соответствующего $P3Э$: европия (III), тербия (III), празеодима (III) и иттрия (III). Необходимое для получения насыщенных по металлу органических фаз значение pH водной фазы, равное 7–8, создавали добавлением водного раствора аммиака. Экстрак-

цию РЗЭ и иттрия проводили смешанными растворами ацетилацетона и 1, 10-фенантролина в бензоле. Далее полученные насыщенные экстракты РЗЭ смешивали в необходимой пропорции с раствором серы в скипидаре, отгоняли растворитель. Маслообразный прекурсор наносили на пластину методом окунания и прокаливали при 600°C в течение часа. Операцию пропитка-отжиг повторяли 3 раза.

Особенности процесса формирования ПЭО-покрытий на техническом титане ВТ1-0 состава $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$, устройство электрохимической ячейки и систем перемешивания электролита описаны в [341, 342]. Выбор композиций состава ' $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ ' обусловлен серо-белой окраской и сдвинутым в гидрофобную область гидрофильно/гидрофобным балансом поверхности.

Как следует из рисунка 3.32 после трехкратного нанесения модифицирующего экстракта и последующего отжига на поверхности ПЭО-покрытия фиксируются каплеобразные образования, частично закрывающие исходное покрытие (на снимках ему соответствует мелкопористая структура). Иными словами, на поверхности ПЭО-покрытия образуется дополнительный слой, который не является сплошным, а состоит из отдельных образований, занимающих более половины поверхности подложки. По-видимому, на поверхности ПЭО-покрытия исследуемого состава ' $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ ' имеются участки как смачиваемые экстрактом, так и неудовлетворительно с ним взаимодействующие, что и приводит к образованию каплеподобных форм.

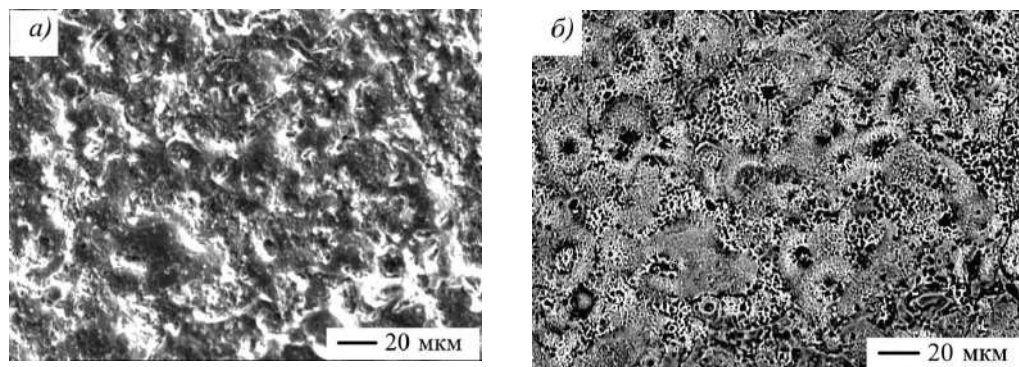


Рис. 3.32. Микрофотографии поверхности композиций после нанесения экстракта и отжигов в амплитудном (а) и фазовом (б) контрастах

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 3.33), в составе исходного покрытия присутствуют фазы ZrO_2 , ZrTiO_4 и TiO_2 . Оксид циркония присутствует в моноклинной и кубической, а оксид титана – в рутильной модификациях. После трехкратного повторения операций «окунание в экстракт-отжиг один час при 600°C » присутствуют те же фазы и оксид титана в анатазной модификации. Наличие кристаллических фаз с РЗЭ не установлено.

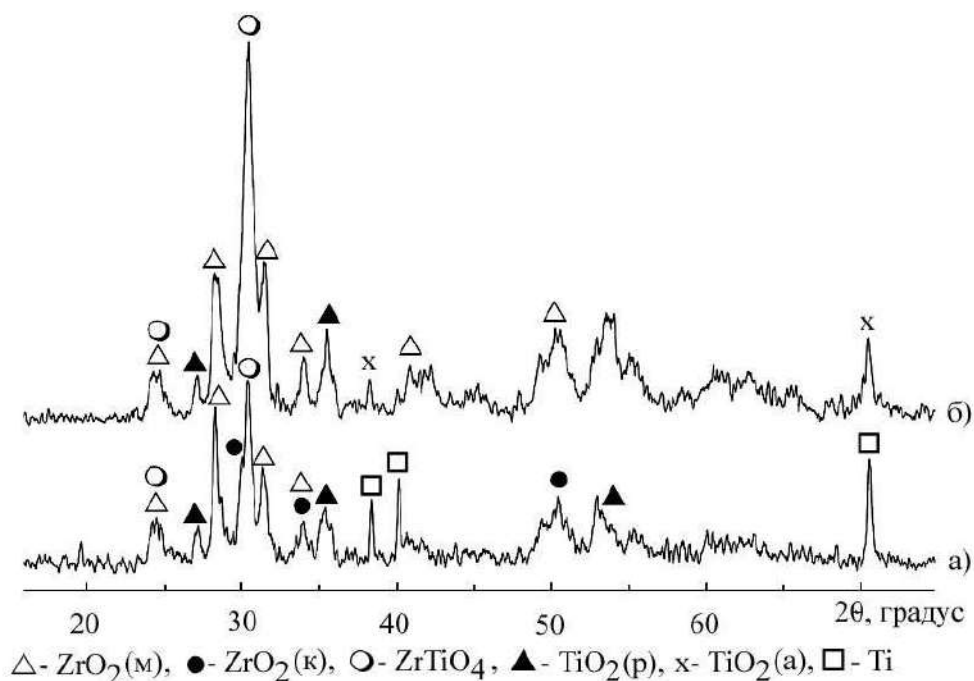


Рис. 3.33. Рентгеновские спектры исходного (а) и модифицированного ЭП-методом ПЭО-покрытия

Между тем, согласно рентгеноспектральному микрозондовому анализу, комбинированные покрытия в поверхностной части глубиной до 5 мкм (общая толщина покрытий ~15 мкм) содержат ат. %: 69,6 O; 6,8 Ti; 12,3 Zr; 5,8 Y; 5,1 S; 0,39 РЗЭ. Присутствие РЗЭ и серы свидетельствуют, что в составе анализируемого слоя находятся соединения редкоземельных элементов. По-видимому, учитывая данные о синтезе и исследовании свойств дисперсных порошков оксисульфидов РЗЭ (глава 3 разд. 3.2.1) и наличие серы, это оксисульфиды РЗЭ. Кристаллизации этих соединений в исследуемом случае могут препятствовать особенности взаимодействия смешанного экстракта с оксидами циркония и титана, составляющих мас-сив ПЭО-покрытия.

Предположение о наличии в составе формируемых покрытий оксисульфидов РЗЭ подтверждают данные исследования люминесцентных свойств европия в полученных сочетанием методов ПЭО и ЭП образцах композита оксисульфиды РЗЭ/ ZrO_2+TiO_2/Ti . На рисунке 3.34 приведены спектры возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) полученного композита оксисульфиды РЗЭ/ ZrO_2+TiO_2/Ti и исходной подложки ZrO_2+TiO_2/Ti . Как и синтезированные методом ЭП дисперсные порошки оксисульфидов европия (III) и смешанных оксисульфидов европия (III), тербия (III), празеодима (III) и иттрия (III), сформированный на поверхности титана люминофор оксисульфидов указанных РЗЭ показывает интен-

сивную люминесценцию красного цвета в области длин волн 600–800 нм, характерную для иона Eu^{3+} в органических и неорганических соединениях [34–36, 61].

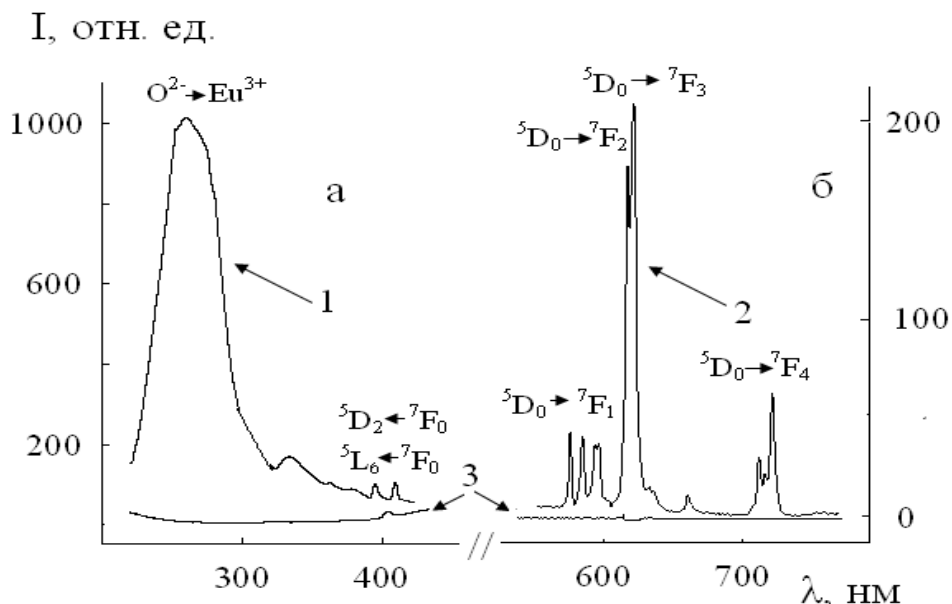


Рис. 3.34. Спектр возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{em}}=260$ нм (а) и люминесценции $\lambda_{\text{ex}}=615$ нм (б) комбинированного покрытия на титане (1 и 2 – покрытие с люминофором; 3 – базовое оксидное ПЭО-покрытие); 300 К

В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции композита оксисульфиды $\text{PЗЭ}/\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ (кривая 1, рис. 3.34, а), в отличие от исходной подложки $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ (кривая 3, рис. 3.34, а), проявляется интенсивная полоса $\lambda_{\text{max}}=250$ нм. Данный факт указывает на наличие каналов передачи энергии возбуждения на ион Eu^{3+} .

В длинноволновой области в интервале 350–450 нм проявляются полосы, относящиеся к переходам, связанным с присутствием в составе композита сульфидной серы, а также полосы, соответствующие внутриконфигурационным f-f переходам иона Eu^{3+} . В спектре люминесценции полученного комбинацией ПЭО и ЭП методов композита оксисульфиды $\text{PЗЭ}/\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ (кривая 2, рис. 3.34, б) регистрируется характерная для иона Eu^{3+} полоса с максимумом ≈ 620 нм, соответствующая переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ иона Eu^{3+} . Базовый образец $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ не показывает люминесценции (рис. 3.34, кривые 3).

Сравнительный анализ спектральных люминесцентных характеристик покрытий оксисульфиды $\text{PЗЭ}/\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ и кристаллических образцов оксисульфидов иттрия, европия, тербия и празеодима (глава 3 разд. 3.2.1)

показывает сходство в характере расщепления полос переходов $^5D_0-^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) и интенсивности линий по переходам и внутри переходов $^5D_0-^7F_j$ иона Eu^{3+} . Обнаруженная идентичность характера расщепления штарковских компонент иона Eu^{3+} , положений полос $^5D_0-^7F_j$ – переходов и распределения интенсивностей линий в спектрах люминесценции свидетельствует об одинаковом химическом составе люминесцирующих соединений в исследуемых покрытиях и порошков люминофоров оксисульфидов иттрия, европия, тербия и празеодима [27, 61].

Таким образом, комбинирование методов экстракционно-пиролизического синтеза и плазменно-электролитического оксидирования успешно позволяет получать оксидные интенсивно люминесцирующие покрытия на титановых подложках. Аналогичный подход может быть применен для получения люминесцирующих оксидных композиций и на других металлах вентильной группы. В том числе, люминесцирующие слои могут быть нанесены на ПЭО-покрытия различного оксидного состава с уже определенными функциональными свойствами. Комбинирование методов ПЭО и ЭП может быть эффективно использовано для получения многослойных композиций разнообразного функционального назначения.

3.2.5. Ортобораты и метабораты лантана (III), допированные европием (III)

Светоизлучающие материалы, особенно неорганические люминофору, такие как фосфаты, вольфраматы, халькогениды, молибдаты, галогениды, бораты, силикаты, легированные трехвалентными ионами редкоземельных элементов Ln^{3+} , привлекают значительное внимание благодаря их использованию в качестве светодиодов белого света в осветительных системах нового поколения с низким энергопотреблением, в плоских дисплеях, солнечных элементах, медицине, оптоволокне, термолюминесцентных дозиметрах и флуоресцентных лампах [343–357]. Среди этих соединений легированные бораты разного состава La_3BO_6 , $La(BO_2)_3$ и $LaBO_3$, обладая высокой термической стабильностью и прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне, являются одними из высокоэффективных люминофоров, интерес к которым не ослабевает до настоящего времени [343, 345, 349–351, 353, 354, 357, 358]. Для создания многоцветных люминесцентных материалов в качестве активаторов используют ионы Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} и Ce^{3+} , имеющие высокую эффективность люминесценции, большой стоксов сдвиг и узкополосное излучение в видимой и ближней инфракрасной областях при возбуждении ультрафиолетовым светом [343, 349, 350, 353, 354, 357]. Интенсивность люминесценции можно повысить с помощью правильно выбранного иона-сенситизатора, который передает часть поглощенной энергии при возбуждении УФ светом ионам-активаторам для дальнейшего свечения. При этом

может наблюдаться люминесценция не только иона-активатора, но и иона – сенсibilизатора, что позволяет получить при одной длине волны возбуждающего света материал, излучающий белый свет [343, 345, 357]. В частности, в качестве люминофора для получения белого света используют иттрий-алюминиевый гранат, легированный церием YAG: Ce [358].

Динамичное развитие методов получения эффективных люминофоров, имеющих в качестве матрицы орто- или метабораты лантана продолжается [349, 351–354, 359]. Одним из первых и широко используемых в технологии получения боратов лантана, в том числе легированных другими РЗЭ, является метод твердофазного синтеза [343, 349, 353, 359]. Данный метод сводится по существу к одной основной схеме, заключающейся в тщательном предварительном измельчении и смешивании в стехиометрическом соотношении исходных оксида бора B_2O_3 или борной кислоты H_3BO_3 , оксида лантана La_2O_3 (при получении легированных боратов добавляют в необходимом количестве оксид другого металла), прокаливании при температуре 700–1100°C в течение 7–12 часов. Для модификации метода твердофазного синтеза используют различные приемы: промежуточную гомогенизацию шихты, горячее прессование прекурсоров [352], предварительное нагревание подготовленной смеси при температуре ~ 500°C в течение двух-трех часов [349], механохимическую активацию смеси исходных оксидов и т.п. [353]. Использование альтернативных методов синтеза, таких как гидротермальный и золь-гель, дает возможность получить люминофоры на основе боратов РЗЭ высокой чистоты, а также в некоторых случаях осуществлять контроль морфологии и микроструктуры [348, 354, 357, 360]. Так, например, в гидротермальном методе [348] использовали водные растворы нитратов Eu (III) и Tb (III) и оксида бора B_2O_3 . После полного гомогенного перемешивания добавляли раствор аммиака до получения осадка и выдерживали в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием при температуре 210°C в течение 12 часов. Конечный порошковый продукт промывали и сушили в печи при 80°C и прокаливали в муфельной печи 4 часа при 900°C. Золь-гель метод обеспечивает получение однородных люминофоров на основе боратов РЗЭ, в том числе легированных, обладающих высокой кристаллическостью и малыми размерами частиц [354, 357, 360]. При реализации золь-гель метода используют процесс полимеризации гидроксикарбоновых кислот (лимонной или винной) с полигидроксильными спиртами (этиленгликолем). Процесс проводят в растворе, содержащем соли РЗЭ, которые включаются в структуру геля (смолы) при комплексообразовании с лимонной или винной кислотами. Полученный прекурсор подвергают длительному нагреванию в течение 24 часов при температуре 80°C и последующему термическому разложению в интервале температур 800–1000°C на воздухе в течение 3–4 часов для получения наноразмерных порошков [357–360].

Для синтеза боратов РЗЭ используется также метод осаждения ацетона из растворов хлоридов РЗЭ [361] или гидроксидом аммония из растворов нитратов [362] в присутствии NaBO_2 и нагревании при 650–900°C. Образующиеся неоднородные продукты многократно промывают деионизированной горячей водой для удаления исходных реагентов. Предложен метод сжигания [351], позволяющий получить высокочистый мелкодисперсный порошок бората лантана LaB_3O_6 , использованный в дальнейшем для введения добавок Eu^{3+} . Исходные компоненты – нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, борную кислоту H_3BO_3 , нитрат аммония NH_4NO_3 и в качестве окислителя мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, измельчали, смешивали в течение часа на магнитной мешалке и помещали в муфельную печь на 10 минут для сжигания при 450°C и последующего отжига в течение четырех часов при 600–1000°C.

Каждый из перечисленных методов синтеза боратов РЗЭ имеет свои преимущества и недостатки. Метод твердофазного синтеза многоступенчат и поэтому отличается большой длительностью, проводится при высоких температурах и требует размола конечных продуктов. Кроме того, часто не удается получить однофазные материалы, а это отрицательно сказывается на люминесцентных характеристиках боратов РЗЭ. Гидротермальный и золь-гель методы позволяют получать материалы при более низких температурах и с высокой фазовой однородностью. Однако и они не всегда позволяют синтезировать люминофоры, имеющие необходимые люминесцентные свойства. Как уже известно, именно используемый способ получения материала в значительной степени влияет на состав, структуру, размеры частиц и, как следствие, функциональные свойства, а также определяет технологичность процесса его получения. Поэтому разработка и модификация методов синтеза люминофоров на основе боратов РЗЭ остается востребованной.

Для синтеза боратов лантана LaBO_3 : Eu и $\text{La}(\text{BO}_2)_3$: Eu использовали органические прекурсоры – насыщенные экстракты лантана и европия, полученные, как уже описано выше, экстракцией РЗЭ из нитратных водных растворов смешанными растворами ацетилацетона и 1,10-фенантролина в бензоле. Для получения насыщенных органических фаз значение pH водной фазы, равное 7.0–7.5 создавали добавлением водного раствора аммиака. Для получения насыщенного по бору экстракта экстракцию проводили из водной фазы, содержащей борную и винную кислоту, раствором триоктиламина в бензоле. При синтезе соединений LaBO_3 и $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ мольные отношения La:B в смешанных экстрактах составляли 1:1.2 и 1:4 соответственно. Для получения допированных боратов лантана в такой экстракт вводили добавки европия, тербия и висмута в различных соотношениях. Гомогенные насыщенные экстракты упаривали при 60–

80°C до образования паст и подвергали пиролизу при различных температурах в муфельной печи в течение двух часов.

Ортобораты редкоземельных элементов кристаллизуются в формах арагонита, ватерита и кальцита. Обнаружено, что тип кристаллической решетки зависит от отношения радиусов Ln^{3+} и O^{2-} [361]. Ортобораты лантанидов, имеющие отношение радиусов $\text{Ln}^{3+}/\text{O}^{2-}=0.71$ и выше, кристаллизуются в структуре арагонита. К таким ортоборатам относится LaVO_3 . Кроме низкотемпературной ромбической фазы (фазы арагонита) для LaVO_3 характерна высокотемпературная моноклинная фаза. При этом оказалось, что температурные фазовые последовательности при твердофазном синтезе из аморфных и микрокристаллических прекурсоров различны [363].

Экстракционно-пиролитическим методом получена ромбическая фаза LaVO_3 , кристаллические параметры которой полностью совпадают с параметрами ромбической кристаллической решетки ортобората LaVO_3 , синтезированного золь-гель методом, но при более высокой температуре 900°C [354]. По данным рентгенофазового анализа первые признаки высокотемпературной моноклинной фазы фиксируются в образце в виде узких отражений после отжига при 450°C (рис. 3.35(1)). При температуре отжига 550°C на дифрактограмме образца (рис. 3.35(2)) проявляются отражения высокотемпературной моноклинной (пространственная группа P_{nam} , (62), $a = 6.348 \text{ \AA}$, $b = 5.084 \text{ \AA}$, $c = 4.186 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107.89^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z=2$, объем элементарной ячейки 128.564 \AA^3) и ромбической (пространственная группа $P2_1/m$, (11), $a = 5.872 \text{ \AA}$, $b = 8.257 \text{ \AA}$, $c = 5.107 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z=4$, объем элементарной ячейки 247.613 \AA^3) модификаций. Полный переход в ромбическую фазу арагонита заканчивается при температуре 650°C (рис. 3.35(3)).

Кристаллическая структура LaVO_3 [349, 353, 354] содержит многогранники LaO_9 со средним расстоянием La-O, равным 2.593 \AA , и тригональные $[\text{VO}_3]^{3-}$ группы со средним расстоянием В-О, равным 1.373 \AA . Атомы лантана, координированные девятью атомами кислорода, расположены между тригональными $[\text{VO}_3]^{3-}$ группами. При этом за исключением одного атома кислорода все остальные атомы (один атом La, один атом В и второй атом О) лежат в зеркальных плоскостях. Фаза арагонита сохраняется до максимально достижимой в эксперименте используемой аппаратурой температуры отжига, равной 1100°C. При дальнейшем нагревании, согласно литературным данным, до температуры 1480°C должен произойти переход арагонита в моноклинную высокотемпературную фазу [363].

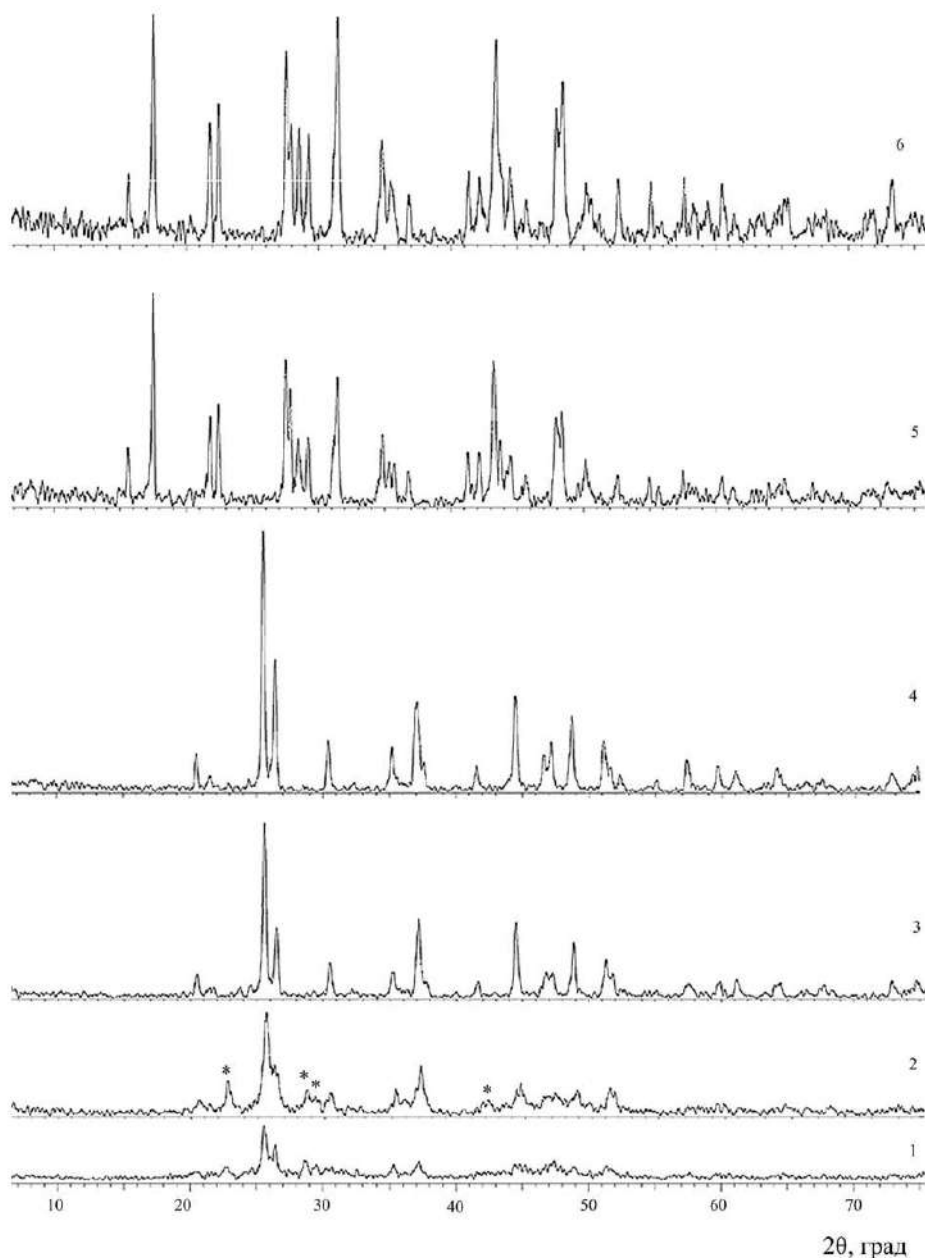


Рис. 3.35. Дифрактограммы соединений, полученных при разных температурах отжига прекурсоров: 1 – прекурсор, 450 °C; 2 – ромбическая и моноклинная (*) фазы LaBO_3 , 550 °C; 3 – ромбическая фаза LaBO_3 , 650 °C; 4 – ромбическая фаза $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$, 750 °C; 5 – моноклинная фаза $\alpha\text{-La}(\text{BO}_2)_3$, 800 °C; 6 – моноклинная фаза $\alpha\text{-La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$, 800 °C

Для ортобората лантана, синтезированного предлагаемым экстракционно-пиролитическим методом, наблюдается такая же последовательность перехода структурных фаз, как в методе твердофазного синтеза из микрокристаллического порошка [363]: «ромбическая фаза арагонита +

высокотемпературная моноклинная фаза \rightarrow ромбическая фаза арагонита». При этом температура перехода в фазу арагонита снижается по сравнению с твердофазным синтезом с 800–1000°C до 650–750°C [349, 353, 359, 360]. Такое понижение температуры синтеза объясняется, по-видимому, тем, что в экстракционно-пиролитическом методе прекурсор содержит органические компоненты, оставшиеся после упаривания органической фазы при температуре 50–60°C. Подобный эффект понижения температуры отжига при получении ортоборатов РЗЭ методом твердофазного синтеза описан в работах [356, 360, 364], где в прекурсоры вводили диметилформамид [356], этиленгликоль и лимонную кислоту [361], глицин, мочевины и лимонную кислоту [364], которые выполняли роль «топлива», ускоряющего реакцию.

При синтезе метабората $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ экстракционно-пиролитическим методом молярные отношения La: B в смешиваемых экстрактах составляли 1:4. Для метаборатов редкоземельных металлов (III) в зависимости от размера катионов Ln^{3+} и условий синтеза могут быть выделены три модификации: α , β – и γ – $\text{Ln}(\text{BO}_2)_3$ [365]. Отжиг прекурсора в течение двух часов при температуре 700°C приводит к появлению на дифрактограмме на фоне широких рефлексов отражений моноклинной фазы $\text{La}(\text{BO}_2)_3$. Полный переход в кристаллическую моноклинную модификацию α - $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ [352] (пространственная группа $\text{C}2/c(15)$, $a = 7.956 \text{ \AA}$, $b = 8.161 \text{ \AA}$, $c = 6.499 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.63^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 4$) заканчивается при температуре 800°C (рис. 3.35-5). Кристаллическая структура α - $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ [352] построена из чередующейся последовательности тетраэдрических групп $[\text{BO}_4]^{5-}$, имеющих четыре общих угла с монодентатными тригональными группами $[\text{BO}_3]^{3-}$. Данные последовательности можно рассматривать как цепочки анионов $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$, выстроенные вдоль оси C.

Между цепями в окружении десяти атомов кислорода, образуя искаженные четырехугольные антипризмы, расположены катионы La^{3+} .

Дифрактограммы ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ ($x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,10$), идентичны дифрактограмме ромбической модификации LaBO_3 . При этом сохраняется и характерная для ортобората LaBO_3 температурная последовательность смены фаз: при 550°C образуются ромбическая фаза арагонита и высокотемпературная моноклинная фаза, а при 750°C наблюдается полный переход в фазу арагонита (рис. 3.35). Несмотря на то, что ион La^{3+} в структуре арагонита LaBO_3 координирован девятью ионами кислорода [349, 353, 354], а EuBO_3 и TbBO_3 кристаллизуются в структуре ватерита и ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} координированы восемью ионами кислорода [345, 348, 351, 360], структура арагонита при введении указанных ионов остается неизменной. Никаких примесных пиков на дифрактограммах не наблюдается, что свидетельствует о том, что ионы-активаторы, имея близкие ионные радиусы, не влияют на кристаллическую структуру образца и замещают ион La^{3+} в решетке LaBO_3 . Однако, при увеличении в образцах содержания ионов –

активаторов 10 моль% и более на дифрактограммах появляются дополнительные линии примесной фазы, которая может быть характерной для EuBO_3 и TbVO_3 фазой ватерита [348, 351, 360]. Введение в метаборат $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ добавок Eu^{3+} также не приводит к изменению параметров кристаллической решетки моноклинной модификации $\alpha\text{-La}(\text{BO}_2)_3$. Образование моноклинной кристаллической фазы α -типа в метаборатах $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ с ионом-активатором Eu^{3+} начинается при температуре 700°C , а заканчивается при 800°C , как и для метабората $\alpha\text{-La}(\text{BO}_2)_3$ (рис. 3.35).

Результаты изучения ИК-спектров (табл. 3.4) полученных экстракционно-пиролитическим методом ортоборатов и метаборатов РЗЭ согласуются с соответствующими данными рентгенофазового анализа.

Таблица 3.4

**Важнейшие колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах
ортоборатов и метаборатов лантана**

LaBO_3 $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$	$\text{La}(\text{BO}_2)_3$ $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$	Отнесение
1462	1458	$\nu_{3\text{ as}}(\text{B-O}) + \delta(\text{B-O}) \text{BO}_3^-$
1377	1375	
1296	1209	
1271	1171	
	1082	$\nu_{1\text{ s}}(\text{B-O}) \text{BO}_4^-$
	1047	
941	964	$\nu_{1\text{ s}}(\text{B-O}) \text{BO}_3^-$ $+ \nu_2(\text{B-O}) \text{BO}_4^-$
	894	
719	806	$\nu_2(\text{B-O}) \text{BO}_3^-$
	673	$\nu_{3\text{ as}}(\text{B-O}) \text{BO}_4^-$ $+ \nu_4(\text{B-O}) \text{BO}_3^-$
613	619	
592	581	$+ \nu_{1\text{ s}}(\text{B-O}) \text{BO}_3^-$ $+ \nu_4(\text{B-O}) \text{BO}_4^-$
	528	
	494	
462		

В ИК-спектрах ромбической фазы арагонита LaBO_3 и LaBO_3 с ионом-активатором Eu^{3+} проявляются интенсивные полосы поглощения, характерные для колебаний планарных тригональных $[\text{BO}_3]^{3-}$ групп $1400\text{--}550 \text{ см}^{-1}$. [76, 360, 363–365]. В области $1250\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ проявляются интенсивные широкие полосы асимметричных (ν_3) (B-O) и дефор-

мационных δ (В-О) колебаний в $[\text{BO}_3]^{3-}$ группах. Две слабые полосы поглощения ~ 592 и $\sim 613 \text{ см}^{-1}$ обусловлены внутриспоскостными (ν_4), а интенсивная полоса $\sim 719 \text{ см}^{-1}$ – внеплоскостными (ν_2) деформационными колебаниями групп (В-О). Полоса $\sim 941 \text{ см}^{-1}$ (ν_1) относится к симметричным колебаниям (В-О) в $[\text{BO}_3]^{3-}$ группах. При концентрациях (≥ 10 моль.%) иона-активатора Eu^{3+} в ИК-спектре допированного ромбического LaVO_3 появляются слабые полосы в области 1130–950 и 850–770 см^{-1} . Появление в ИК-спектрах ромбического LaVO_3 новых полос свидетельствует о перестройке кристаллической структуры образца. Вероятно, при больших концентрациях иона Eu^{3+} помимо заместительного происходит интерстициальное легирование арагонита LaVO_3 с появлением характерной для EuVO_3 и TbVO_3 фазы ватерита [345, 348, 361, 366], что подтверждается и данными рентгенофазового анализа образцов.

В ИК-спектре $\alpha\text{-La}(\text{BO}_2)_3$, в том числе с добавками иона-активатора Eu^{3+} , проявляются полосы поглощения колебаний тетраэдрических $[\text{BO}_4]^{5-}$ и тригональных $[\text{BO}_3]^{3-}$ групп (табл. 22), из которых построена кристаллическая структура моноклинной фазы метабората. Полосы поглощения в области 1400 – 1150 см^{-1} (ν_3), $\sim 806 \text{ см}^{-1}$ (ν_2), $\sim 580 \text{ см}^{-1}$ (ν_1) характерны для колебаний (В-О) тригональных $[\text{BO}_3]^{3-}$ групп. Две широких интенсивных полосы поглощения $\sim 964 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 895 \text{ см}^{-1}$ обусловлены как симметричными колебаниями (В-О) (ν_1) тригональных $[\text{BO}_3]^{3-}$ групп, так и деформационными колебаниями (В-О) (ν_2) тетраэдрических $[\text{BO}_4]^{5-}$ групп [76, 352, 361, 365]. В области 1085 – 1045 см^{-1} присутствуют полосы поглощения симметричных колебаний (В-О) (ν_1) тетраэдрических $[\text{BO}_4]^{5-}$ групп. К колебаниям, характерным для тетраэдрических $[\text{BO}_4]^{5-}$ групп, относятся асимметричные колебания (ν_3) в области 675–610 см^{-1} , а также деформационные (ν_4) колебания в области 580–500 см^{-1} [352, 361].

Люминесцентные характеристики полученных образцов ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ оценивали по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции при 300К, которые регистрировали в идентичных условиях. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ нм}$) полученных ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ схожи между собой. На рис. 101 для примера приведены спектры возбуждения люминесценции ортобората $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ при различных содержаниях Eu^{3+} (рис. 3.36-а) и метабората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ при различной температуре отжига прекурсоров (рис. 3.36-б). В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции соединений (рис. 3.36) наблюдается широкая интенсивная полоса переноса заряда при $\lambda_{\text{max}} \approx 270 \text{ нм}$ в спектре как ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$, так и метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$, указывающая на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион европия $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ [35, 360, 366]. В длинноволновой области спектра в интервале длин волн 310–420 нм присутствуют узкие

полосы, относящиеся к переходам $f - f$ электронов иона Eu^{3+} с основного состояния $^7\text{F}_0$ на возбужденные уровни $^5\text{D}_4$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{G}_{4,5}$ [35].

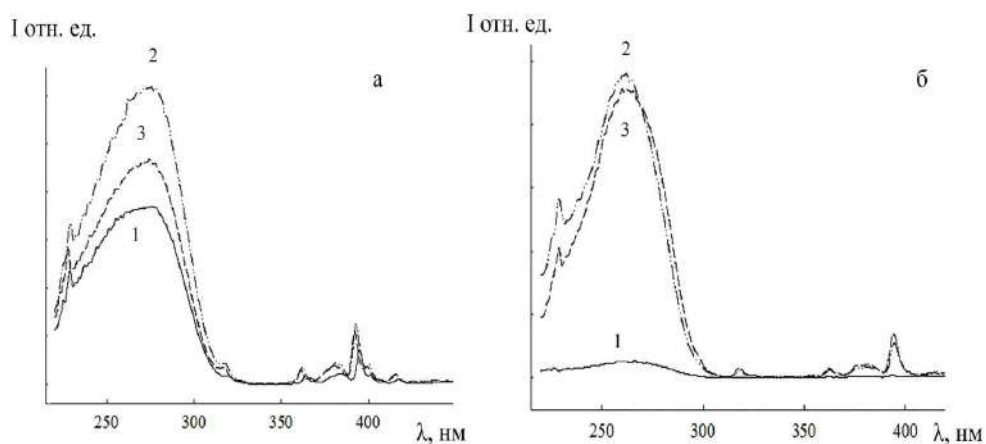


Рис. 3.36. Спектры возбуждения люминесценции: а – образцов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$, x : 1 – 0,025; 2 – 0,05; 3 – 0,075; полученных при 750 °С; б – образцов $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$, полученных при различных температурах: 1 – 700 °С; 2 – 800 °С; 3 – 900 °С; $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$, 300 К

При изменении концентраций иона-активатора Eu^{3+} в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ и температуры отжига прекурсора значительно меняется интенсивность полосы переноса заряда в спектрах (рис. 3.36). В спектре возбуждения люминесценции образцов состава $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_3$ и $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{BO}_2)_3$ полоса переноса заряда имеет значительно большую интенсивность, чем в спектрах соединений с другим содержанием допирующего иона Eu^{3+} . Интенсивность полосы переноса заряда в спектрах ортоборатов разного состава $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ достигает максимума при температуре отжига прекурсоров 750 °С. При этом отношение интенсивностей полос при $\approx 270 \text{ nm}$ в коротковолновой части спектра и при $\lambda \approx 385 \text{ nm}$ в длинноволновой части спектра возбуждения люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ с одинаковой концентрацией иона Eu^{3+} при температуре отжига 850 °С составляет 1:3, при 650 °С – 1:5, при 750 °С – 1:7. В спектрах возбуждения люминесценции метаборатов разного состава $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}(\text{BO}_2)_3$, интенсивности полос переноса заряда при температуре отжига 800 °С и 900 °С примерно одинаковы, но при этом значительно больше интенсивности этой полосы в спектре соединения, полученного при 550 °С.

Сопоставление спектров возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$) образцов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$, содержащих одинаковое количество иона-активатора, показывает, что положение полос резонансных линий в спектрах этих соединений совпадает (рис. 3.36). В то же время в спектрах соединений, при изменении концентраций иона Eu^{3+} наблюдается небольшое смещение полосы переноса заряда $\lambda_{\text{max}} \approx 270 \text{ nm}$ в сторону больших длин волн (рис. 3.36-а). Широкая интенсивная полоса переноса

заряда $\lambda_{\text{max}} \approx 270$ нм появляется в спектре в результате электронного перехода между 2р-орбиталью O^{2-} и 4f-орбиталью Eu^{3+} , энергия которого зависит от устойчивости полей окружающих ионов O^{2-} [35, 360]. Наблюдаемое наибольшее смещение полосы переноса заряда в спектре образцов состава $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ и $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$ свидетельствует о том, что ион O^{2-} становится менее стабильными и для отрыва электронов требуется меньшая энергия. Такое, по-видимому, возможно, если при замещении La^{3+} на Eu^{3+} в соединениях $LaBO_3$ или $La(BO_2)_3$ происходит некоторое искажение их структуры [345, 360]. К смещению полосы переноса заряда в сторону больших длин волн может приводить также уменьшение расстояния между ионами $Eu^{3+} - O^{2-}$ и как следствие уменьшению разницы между электроотрицательностью данных ионов [35, 345, 360, 367].

Выбор длины волны возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм осуществляли по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции соединений. Спектры люминесценции образцов ортоборатов $La_{1-x}Eu_xBO_3$ и метаборатов $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ регистрируются в области 550–750 нм и состоят из серии полос, соответствующих переходам между мультиплетами $^5D_0 - ^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) и характерных для иона Eu^{3+} [35, 360, 367] (рис. 3.37).

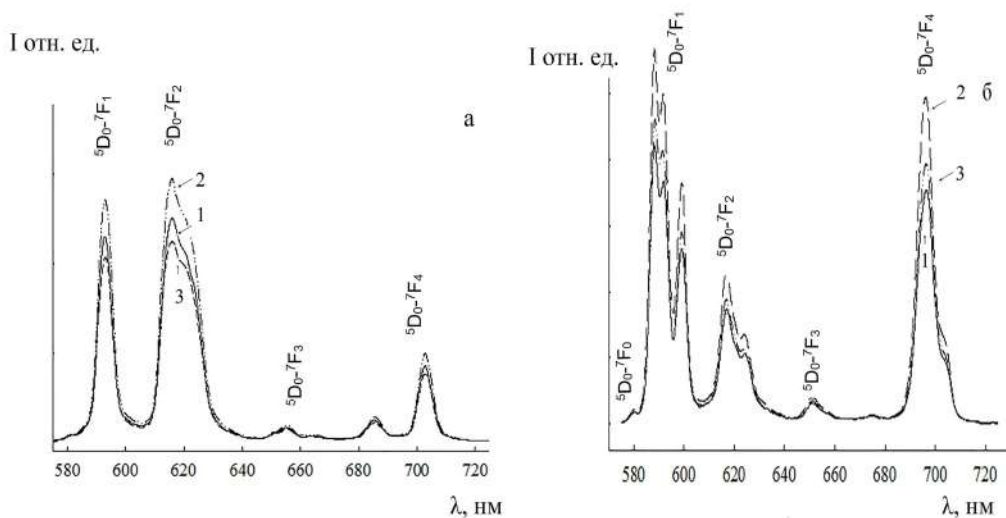


Рис. 3.37. Спектры люминесценции: а – $La_{1-x}Eu_xBO_3$ и б – $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$, полученных при температурах 750°C (а) и 800°C (б), x : 1-0,025; 2-0,05; 3-0,075; $\lambda_{\text{ex}}=270$ нм; 300 К

В спектре иона Eu^{3+} в соединениях с неорганическими и органическими лигандами в результате снятия $(2J + 1)$ – кратного вырождения проявляется определенное число полос переходов, зависящее от параметров кристаллического поля [35]. Единичная линия $^5D_0 - ^7F_0$ перехода в спектрах метабората $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$, а также наличие не более трех ком-

понтент ${}^5D_0 - {}^7F_1$ перехода в спектрах люминесценции каждого из образцов соединений ряда $La_{1-x}Eu_xBO_3$ (одна полоса 593 нм, рис. 3.37-а) или ряда $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ (три полосы 588 нм, 592 нм и 599 нм, рис. 3.37-б), указывают на однородность центра люминесценции в каждом из этих рядов соединений. Это свидетельствует об идентичности ближайшего окружения иона Eu^{3+} в ортоборатах $La_{1-x}Eu_xBO_3$, а также в ряду метаборатов $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ при увеличении концентрации иона-активатора Eu^{3+} , то есть об индивидуальности полученных соединений, неизменности симметрии и силы кристаллического поля лигандов, и соответствует данным рентгенофазового анализа. Наибольшую интенсивность люминесценции, определенную путем интегрирования площади под полосами переходов ${}^5D_0 - {}^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) в спектрах образцов, показывают бораты лантана, содержащие 5 моль % Eu^{3+} (рис. 3.38-а). Дальнейшее увеличение концентрации Eu^{3+} приводит к снижению интенсивности люминесценции, что можно объяснить безызлучательным переносом энергии между ионами Eu^{3+} – концентрационным тушением [35, 351, 360].

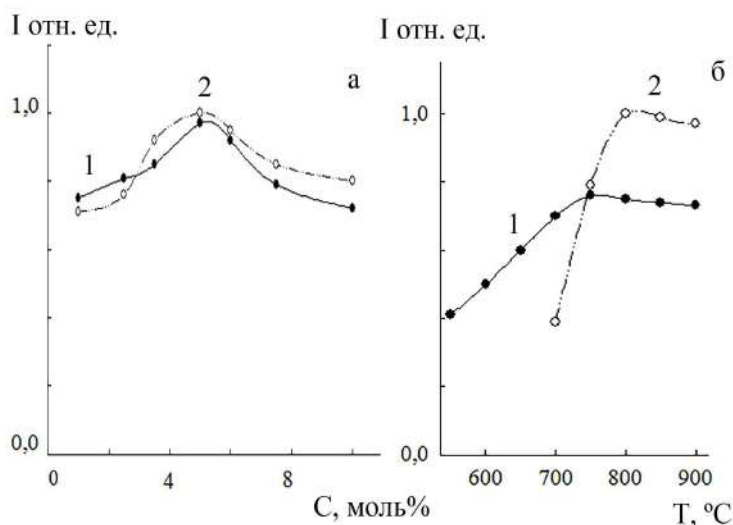


Рис. 3.38. Зависимость интенсивности люминесценции соединений:
 а – от концентрации Eu^{3+} , 1 – $La_{1-x}Eu_xBO_3$ и 2 – $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$;
 б – от температуры отжига прекурсоров, 1 – $La_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$
 и 2 – $La_{0.95}Eu_{0.05}(BO_2)_3$; $\lambda_{ex} = 270$ нм; 300 К

Спектры люминесценции $La_{1-x}Eu_xBO_3$ (рис. 3.38-а) значительно отличаются от спектров $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ (рис. 3.38-б), что и должно наблюдаться при изменении кристаллической структуры [35, 345]. В спектрах наблюдаются изменения в перераспределении интенсивностей по характерным для иона Eu^{3+} ${}^5D_0 - {}^7F_j$ переходам, некоторое смещение положения полос этих переходов, а также различия в тонкой структуре расщепления полос ${}^5D_0 - {}^7F_1$ и ${}^5D_0 - {}^7F_2$ переходов. В отличие от $La_{1-x}Eu_xBO_3$ в спектрах $La_{1-x}Eu_x(BO_2)_3$ имеется слабая полоса ${}^5D_0 - {}^7F_0$ перехода ($\lambda = 579$ нм).

Основная доля энергии излучения иона Eu^{3+} в спектрах люминесценции ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ приходится на $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ переходы. При этом доминирующими являются полосы электродипольного $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ перехода ($\lambda = 618$ нм) (рис. 3.38-а), а полоса магнитнодипольного $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ перехода ($\lambda = 593$ нм) в спектре имеет чуть меньшую интенсивность. В то время как в спектрах люминесценции $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ (рис. 3.38-б) основная доля энергии излучения иона Eu^{3+} приходится на $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_4$ переходы. При этом наибольшую интенсивность имеет полоса, соответствующая магнитнодипольному $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ переходу ($\lambda \approx 588$ нм), интенсивность полосы $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_4$ перехода немного меньше. Отношение интенсивностей полос $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ переходов позволяет оценить степень искажения локального окружения ионов Eu^{3+} . В случае высокой centrosymmetrichности окружения иона Eu^{3+} полоса магнитнодипольного $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ перехода в спектре люминесценции является более интенсивной, а при низкой симметрии наибольшая интенсивность приходится на полосу электродипольного $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ перехода [35, 35].

Следует отметить, что для каждого из полученных образцов ряда арагонита $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ или ряда моноклинной модификации $\alpha\text{-La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ в интервале температур пиролиза от 650°C до 900°C фазовый состав по данным порошковой рентгенографии остается неизменным. Постепенное повышение температуры пиролиза приводит к постепенному росту интенсивности люминесценции боратов как в ряду $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$, так и в ряду $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ (рис. 3.38-б), что связано, по данным [265, 280, 360, 368], с увеличением кристалличности образцов. Для синтеза люминофоров ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ и метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ экстракционно-пиролитическим методом оптимальными температурами можно считать 750°C и 800°C соответственно.

Показана возможность получения экстракционно-пиролитическим методом при низкотемпературном пиролизе прекурсоров ромбической модификации арагонита LaBO_3 и моноклинной модификации метабората $\alpha\text{-La}(\text{BO}_2)_3$. Для LaBO_3 наблюдается последовательность перехода структурных фаз «ромбическая фаза арагонита + высокотемпературная моноклинная фаза \rightarrow ромбическая фаза арагонита». При этом температура перехода в фазу арагонита снижается по сравнению с твердофазным синтезом с $800 - 1000^\circ\text{C}$ до $650 - 750^\circ\text{C}$. Для $\alpha\text{-La}(\text{BO}_2)_3$ полный переход в кристаллическую моноклинную фазу в экстракционно-пиролитическом методе заканчивается также при более низкой температуре 800°C по сравнению с твердофазным синтезом. Синтезированы ортобораты $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ и метабораты $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ разного состава ($x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,10$), обладающие люминесценцией красного цвета в области $550 - 700$ нм с $\lambda_{\text{max}} \sim 618$ нм и $\lambda_{\text{max}} \sim 593$ нм соответственно. Характер спектров люминесценции в рядах ортоборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ или метаборатов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ при увеличении концентрации иона Eu^{3+} не меняется, что свидетельствует об идентичности ближайшего окружения иона Eu^{3+} . Макси-

мальная интенсивность свечения наблюдается в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_2)_3$ при концентрации иона Eu^{3+} 5 моль %, полученных за два часа отжига при температуре пиролиза 750°C и 800°C соответственно. Экстракционно-пиролитический метод с учетом параметров синтеза и допирования является эффективным для получения как орто- и метабора-тов лантана, в том числе активированных другими металлами.

3.3. Катализаторы на основе оксидов РЗЭ и благородных металлов

Наноразмерные многофазные композиции представляют значительный интерес в связи с их многообразным полифункциональным назначением. Так, например, композиции на основе аморфного диоксида кремния в зависимости от природы нанесенных на матрицу SiO_2 материалов обладают различными физико-химическими свойствами, например, магнитными [369–371] и каталитическими [372–374]. Для получения железо- и кобальтсодержащих магнитных нанокомпозитов используют интеркалирование реагентов: растворов солей или карбониллов металлов – в различные пористые и слоистые матрицы с последующей химической модификацией нанокомпозита восстановлением или обжигом [375] или нанесение тонких пленок мультiferроиков из газовой фазы на различные подложки [376]. Исследованы каталитические свойства композиций PtFe/SiO_2 [372], Co/SiO_2 [373], Pt/SiO_2 [374], электрические и магнитооптические свойства наноструктур CoFeB/SiO_2 и CoNbTa/SiO_2 [369, 375]. Для получения указанных структур используются методы ионно-лучевого распыления, а в некоторых случаях золь-гель метод. Одним из важных направлений химического дизайна функциональных материалов является расширение методов их синтеза, что позволит получать структуры с определенными свойствами и различных нанотубулярных форм.

Для изучения возможности применения экстракционно-пиролитического метода для получения покрытий и тонких пленок потенциальных функциональных материалов – катализаторов использовали несколько подложек: оксид кремния, оксид титана, оксид никеля, оксид алюминия, кварц, керамзит, на которые наносили экстракционно-пиролитическим методом мелкодисперсные покрытия (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Составы и условия получения нанокомпозитов

Состав органической фазы	t°C	Композит
$\text{EuCl}_3 + (\text{ТАБАХ} + \text{АА})$	700	$\text{Eu}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$
EuCl_3 или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + (\text{АА} + \text{ДП})$	500	$\text{Eu}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$
$\text{Pt} + \text{HCl} + \text{TOA}$	700	Pt / SiO_2

Окончание табл. 3.5

Состав органической фазы	t°C	Композит
Pt + HCl + TOA	700	Pt /TiO ₂ /Ti
(Pt + HCl + TOA) + (Eu ³⁺ + AA + ДП)	700	Pt+Eu ₂ O ₃ /керамзит
(Pt + HCl + TOA)+(Eu ³⁺ + Ce ⁴⁺ + AA + ДП)	700	Pt+Eu ₂ O ₃ +Ce _x O _y / керамзит
(Pt + HCl + TOA) + (Eu ³⁺ + AA + ДП)	700	Pt+Eu ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃
(Pt + HCl + TOA)+(Eu ³⁺ + Ce ⁴⁺ + AA + ДП)	700	Pt+Eu ₂ O ₃ +Ce _x O _y /γ-Al ₂ O ₃
(Pt + HCl + TOA) + (Eu ³⁺ + AA + ДП)	700	Pt+Eu ₂ O ₃ / SiO ₂
(EuCl ₃ + ТАБАХ + AA)+(FeCl ₃ + TOA)	700	EuFeO ₃ /SiO ₂
ZrOCl ₂ - C ₂ H ₂ O ₄ +TOA + BiCl ₃	800	ZrO ₂ кубическая
(ZrOCl ₂ - C ₂ H ₂ O ₄ +TOA) + (BiCl ₃ + TOA)	800	ZrO ₂ тонкая пленка

Для получения нанокompозитов использовали насыщенные экстракты РЗЭ (европия, церия), полученные экстракцией металлов из хлоридных растворов бензольными растворами ТАБАХ+АА или АА+ДП(ФЕН) или БК в присутствии в водной фазе ТГМАМ. Насыщенные экстракты платины и палладия получали экстракцией платины или палладия смешанным ТБФ и ДФТМ или ТОА, как экстракты висмута и никеля, в бензоле из водных хлоридных растворов. Низкоразмерная аморфная двуокись кремния была получена гидролизом фторсиликата аммония по методике [377]. Получение композитов в зависимости от типа подложки осуществляли двумя способами. Керамзит, аморфный диоксид кремния и γ-Al₂O₃ помещали в соответствующие насыщенные экстракты или их смесь, выдерживали в течение часа, периодически встряхивая, затем сушили при температуре 50–70°C. Для пропитки аморфной двуокиси кремния, кроме того, были использованы для сравнения водный раствор EuCl₃·6H₂O (хч) и раствор стеарата европия в скипидаре. Синтез стеарата европия осуществляли, прибавляя при постоянном перемешивании к водному раствору EuCl₃·6H₂O нагретый до 40–50°C бензольно-этанолльный раствор стеариновой кислоты в стехиометрическом соотношении. Образовавшийся после выдерживания раствора при комнатной температуре осадок фильтровали, промывали этанолом и сушили на воздухе. Состав комплексного соединения Eu(C₁₈H₃₂O₂)₃·3H₂O был подтвержден методом химического элементного анализа. На кварц и подложки из NiO/ Ni и TiO₂/Ti, сформированные плазменно-электрохимическим методом, насыщенные экстракты наносили, несколько раз чередуя смачивание с последующим подсушиванием при температуре 50–70°C. Полученные прекурсоры подвергали пиролизу при температуре 700–800°C. Образцы на кварцевой подложке служили в качестве модельных для отработки методики синтеза сложно-оксидных композитов, а также изучения состава продуктов термического разложения от температурных условий и состава экстрактов [378].

Использованный в качестве подложки аморфный диоксид кремния [377] представляет собой по данным АСМ частицы микронных размеров, составленные из удлинённых блоков шириной около 100 нм. При встряхивании аморфного диоксида кремния с водным раствором хлорида европия и последующем упаривании и прокаливании при 700°C не удалось получить покрытия из оксида европия. В этом случае по данным рентгенофазового анализа образуется фаза Eu_2SiO_5 . При пропитке аморфной двуокиси кремния раствором стеарата европия в скипидаре и последующем прокаливании при 700°C на поверхности SiO_2 формируются две фазы: $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ и Eu_2O_3 . При обработке SiO_2 насыщенными экстрактами европия на поверхности аморфной двуокиси кремния формируется наноразмерная фаза Eu_2O_3 . Микрофотография образца $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, полученного при пропитке аморфной SiO_2 экстрактом европия, приведена на рис. 3.39-а. Наноккомпозит $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ состоит из плотных россыпей частиц Eu_2O_3 , близких по форме к овальным, с поперечными размерами 50–100 нм и расположенных на гранях частиц SiO_2 . Для определения истинного размера частиц в образцах, полученных низкотемпературным сольватотермальным методом, был использован известный прием: диспергирование в этиловом спирте. При взбалтывании порошка $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в этиловом спирте также образуется матовая взвесь и после удаления растворителя на кварцевой подложке остаются агломераты из овальных частиц размеры которых ~ 50 нм. В составе агломератов просматриваются россыпи из наночастиц ~10 нм (рис. 3.39-б). Скорее всего, весь композит состоит из наночастиц ~10 нм и имеет многоуровневое иерархическое строение, на каждом уровне более мелкие частицы собираются в агломераты.

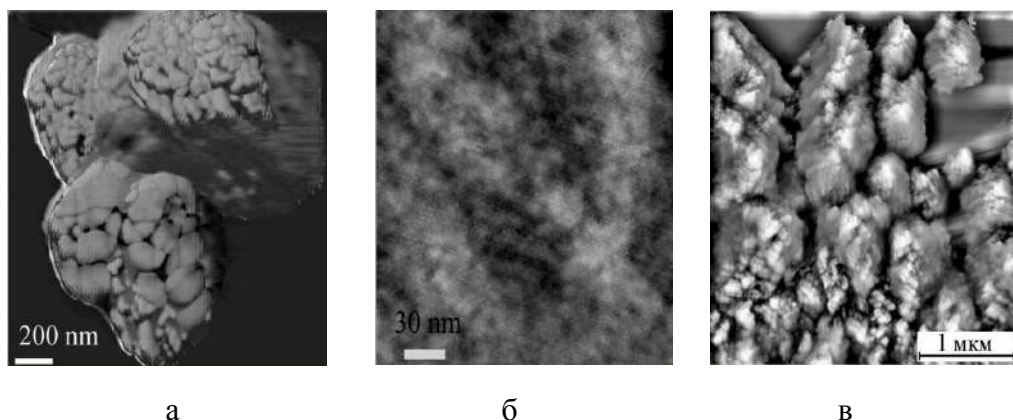


Рис. 3.39. Микрофотографии образцов композитов $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ до (а) и после диспергирования (б); в – Pt/SiO_2

Полученные наноразмерные композиты с РЗЭ и благородными металлами были испытаны в качестве катализаторов конверсии СО [381, 382]. Каталитические испытания проводили на универсальной установке проточного типа BI-CATflow4.2(A) производства Института катализа СО

РАН (Новосибирск). Перед испытаниями титановую проволоку с нанесенным активным слоем из оксидов европия и церия, нанодисперсной платины нарезали на кусочки длиной около 5 мм. Для улучшения адгезии активного слоя из оксидов РЗЭ и платины при получении композитов на никелевой подложке в насыщенные экстракты соответствующих оксидов металлов добавляли 1 об.% насыщенного экстракта висмута. Готовый образец в виде пластинки перед каталитическими испытаниями также нарезали на кусочки. Навеску образца каждого из композитов для измерения каталитической активности помещали в активную зону диаметром 0.9 см и высотой 3 см трубчатого кварцевого реактора, предварительно смешав его с кварцевым песком для увеличения объема. Исходная реакционная смесь содержала 5% СО и воздух. Скорость потока газа составляла 50 мл/мин. Концентрацию СО (об.%) на выходе определяли, используя ИК газоанализатор ПЭМ-2. Интервал исследуемых температур – 20–500°C.

Данные исследования удельной поверхности по методам Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и Грега-Синга (ГС) полученных образцов (табл. 3.6) показывают, что при пропитке аморфной двуокиси кремния (образец 1) как раствором стеарата европия в скипидаре (образец 2), так и экстрактом европия (образец 3), происходит уменьшение удельной поверхности и удельного объема пор примерно в два раза. При этом диаметр пор уменьшается незначительно. По-видимому, такие изменения возможны за счет уменьшения глубины пор. Микропоры по данным сравнительного метода ГС в образцах отсутствуют. Для образца 3, полученного пиролизом после нанесения экстракта европия на аморфную двуокись кремния, конверсия СО приближается к 100% при 450°C, в то время как для других образцов в условиях эксперимента не достигается и температура полуконверсии СО.

Таблица 3.6

Удельные поверхность ($S_{уд}$) и объем (V) и диаметр пор (d) образцов

Образец	$S_{уд}, м^2/г$		V см ³ /г	$d, нм$	
	метод БЭТ	метод ГС		$4V/S_{уд}$	по адсорбционной ветви
1	74	94	0.06	3.2	3.4
2	34	43	0.025	3.0	3.2
3	35	50	0.026	2.9	3.2
4	0.482	0.489	-	-	1.771
5	0.549	0.656	-	-	1.734
6	165	173			

Для всех кривых на рис. 3.40 характерно наличие петли гистерезиса «против часовой стрелки» (значения конверсии при снижении температуры выше, чем при повышении), что говорит об активировании каталитических центров при нагревании в смеси воздух + 5% СО. В составе ПЭО слоев, сформированных в сульфатном электролите, по данным рентгенофазового анализа, присутствует оксид титана в рутильной модификации и аморфная фаза, вероятно, тоже TiO_2 .

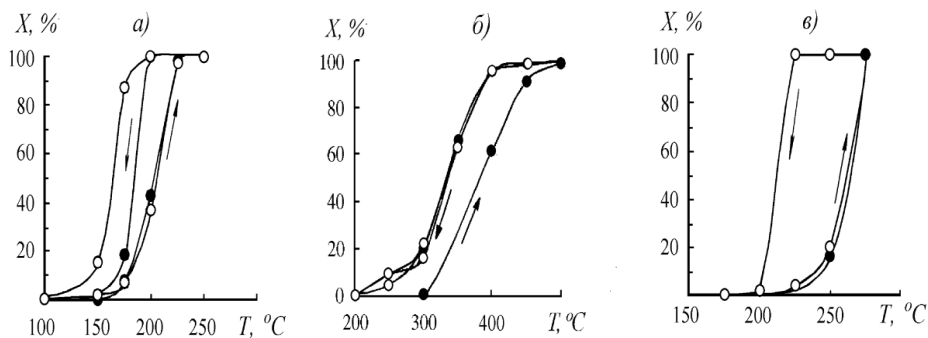


Рис. 3.40. Зависимости конверсии (X) СО от температуры для образцов Pt/SiO_2 (а), $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (б), $\text{Pt}/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (в). Соответствующая удельная поверхность образцов (методы БЭТ/ГС): Pt/SiO_2 – 169/265, $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ – 34/50, $\text{Pt}/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ – 50/55 $\text{м}^2/\text{г}$. Циклы испытаний: нагревание – (●), охлаждение – (○)

По данным РСА после нанесения мелкодисперсной Pt методом пиролиза экстрактов на подложке TiO_2/Ti формируются участки с содержанием платины до 0.5 ат.% или 3.5 мас.%. Каталитические испытания показали, что модифицированные тонкодисперсной платиной ПЭО-слои на подложке TiO_2/Ti активны в реакции окисления СО до CO_2 при температурах выше 250°C (рис. 3.40). Полная конверсия СО достигается при 300°C . При этом следует учитывать низкую удельную поверхность ПЭО-структур, которая с учетом навески образца, составляет $0.5\text{--}1.8\text{ м}^2$. В отличие от образца $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ наноккомпозит Pt/SiO_2 имеет большее значение удельной поверхности. Удельная поверхность образца Pt/SiO_2 , определенная по адсорбции азота по методу БЭТ, составила $169\text{ м}^2/\text{г}$, по сравнительному методу ГС (в качестве эталона использован алюмосиликат) – $265\text{ м}^2/\text{г}$. На рис. 3.39-в приведена микрофотография наноккомпозита Pt/SiO_2 . Учитывая навеску, общая площадь образца Pt/SiO_2 в реакторе составила $9\text{--}15\text{ м}^2$, то есть на порядок выше, чем для образцов, полученных на титановой подложке. Каталитические испытания показали, что конверсия СО при использовании наноккомпозита Pt/SiO_2 начинается с температуры 175°C , а полная конверсия достигается около 225°C (рис. 3.40-а). Следует отметить близкий ход кривых $X = f(T)$ при нагревании и охлаждении. Для образца наноккомпозита $\text{Pt}/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, содержащего 1% Pt и 99% Eu_2O_3 , сопоставимого по удельной поверхности с образцом

$\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, полная конверсия достигается при значительно более низкой температуре (рис. 3.40-в).

На более темных участках композита $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$, содержащих платину (табл. 3.7), меньше трещин, как видно на снимках (рис. 3.41) электронной сканирующей микроскопии. По-видимому, происходит «залечивание» трещин в ходе обработки подложки экстрактами и последующего отжига. Темные участки имеют более крупные фрагменты рельефа поверхности.

Таблица 3.7

Элементный состав композиции $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$

Внешний вид участка	Элементный состав покрытия, ат. %		
	Pt	Ti	O
Светлый	-	32.5	67.1
Темный	0.5	31.8	67.4

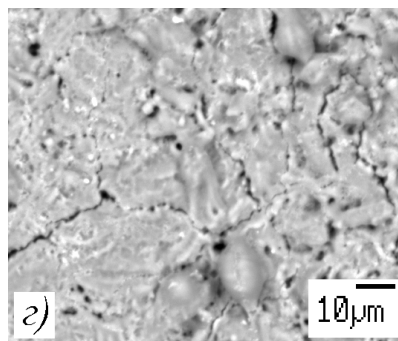
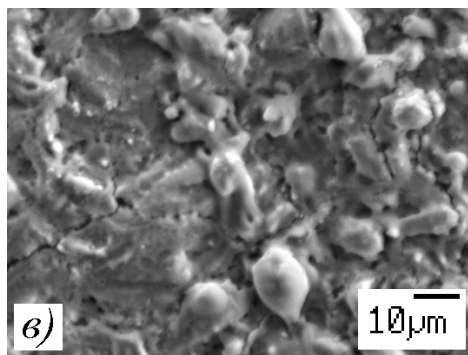
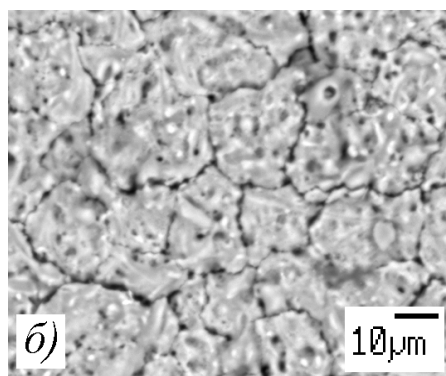
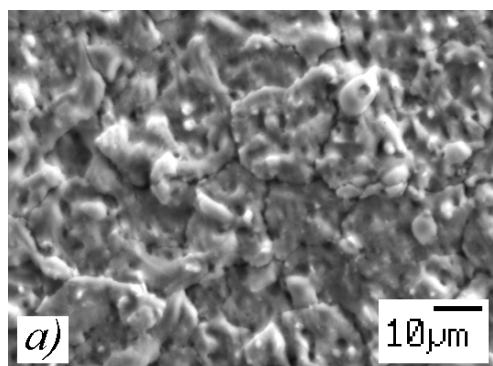


Рис. 3.41. Электронные микрофотографии поверхности композиции $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$:
(а, в) – рельефное и (б, г) – фазовое представление; (а, б) – светлые
и (в, г) – темные участки

От характера подложки в значительной мере зависит удельная поверхность нанокompозитов: $S_{уд}$ композита $Pt+Eu_2O_3+Ce_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ в два раза больше $S_{уд}$ $Pt/Eu_2O_3/SiO_2$, которая составляет $50/55 \text{ м}^2/\text{г}$, и значительно больше аналогичного композита $Pt+Eu_2O_3+Ce_xO_y/\text{керамзит}$ (табл. 3.8). Каталитические испытания показали, что конверсия CO при использовании нанокompозита $Pt+Eu_2O_3+Ce_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ начинается с температуры 225°C , а полная конверсия достигается около 250°C (рис. 3.42-а). Нанокompозит $Pt+Eu_2O_3+Ce_xO_y/\text{керамзит}$ начинает окислять CO только при температуре 270°C (рис. 3.42-б). Введение церия в образец нанокompозита несколько улучшает каталитическую активность по сравнению с активностью сравнимого по удельной поверхности образца $Pt/Eu_2O_3/SiO_2$.

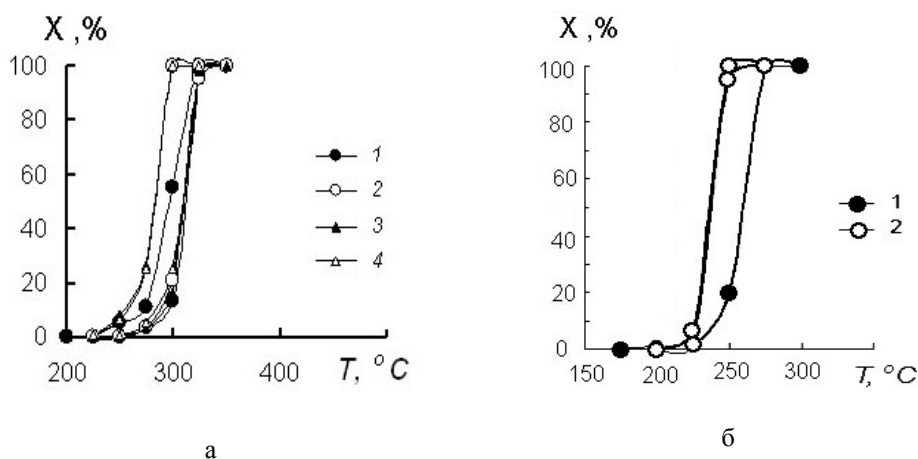


Рис. 3.42. Зависимости конверсии (X) CO от температуры образцов:
 а – $Pt+Eu_2O_3+Ce_xO_y/\text{керамзит}$; 1,3 – нагревание; 2,4 – охлаждение;
 б – $Pt+Eu_2O_3+Ce_xO_y/\gamma-Al_2O_3$; 1 – нагревание, 2 – охлаждение;
 1, 2, 3, 4 – циклы каталитических испытаний

Сравнение различных Pt-содержащих композиций на подложках из керамзита и $\gamma-Al_2O_3$ (табл. 3.8) показывает, что введение добавки оксида церия не оказывает существенного влияния на каталитическую активность в реакции окисления CO в CO_2 . Температура полуконверсии увеличивается, в то время как гистерезисная петля уменьшается. Можно говорить о стабилизации каталитических свойств таких композиций в процессе окисления CO. Зависимости конверсии CO от температуры для всех исследуемых композитов носят гистерезисный характер, при этом наблюдается гистерезис «против часовой стрелки», что свидетельствует об активации исследуемых катализаторов при контакте с реакционной газовой смесью. Активатором в данном случае может выступать CO. Следует отметить близкий ход кривых зависимостей $X = f(T)$ композиций при нагреве и охлаждении (рис. 3.42). Сравнение каталитических свойств одинаковых композиций состава $Pt+Eu_2O_3+Ce_xO_y$ на различных подложках

показывает, что катализаторы на керамзите менее активны, чем на γ - Al_2O_3 , что может быть также связано с более высокой удельной поверхностью последних.

Таблица 3.8

Удельные поверхности ($S_{\text{уд}}$ БЭТ/ГС) и температуры полуконверсии CO/CO_2 (T_{50} , °C) каталитически активных наноккомпозитов

Образец	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Навеска катализатора в реакторе m , г	T_{50} , °C*			
			1	2	3	4
Керамзит						
Pt+Eu ₂ O ₃ /керамзит	$\frac{0.48}{0.49}$	1.2225	$\frac{309.0}{293.4}$	$\frac{306.6}{283.9}$		
2Pt+Eu ₂ O ₃ /керамзит	$\frac{0.43}{0.58}$	0.9066	$\frac{328.6}{326.3}$	$\frac{314.2}{308.9}$		
Pt+Eu ₂ O ₃ +CeO ₂ /керамзит	$\frac{0.55}{0.65}$	0.7837	$\frac{312.8}{297.0}$	$\frac{310.0}{283.3}$	$\frac{310.5}{283.5}$	$\frac{310.6}{283.7}$
Pt+Eu ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	$\frac{134}{149}$	0.7751	$\frac{261.8}{236.9}$	$\frac{237.4}{237.0}$		
Pt+Eu ₂ O ₃ +CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	$\frac{165}{173}$	0.7512	$\frac{259.8}{236.7}$	$\frac{237.8}{236.7}$		
Pt+Eu ₂ O ₃ +CeO ₂ + Bi ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	$\frac{138}{137}$	0.5014	$\frac{263.9}{261.4}$	$\frac{262.4}{261.8}$	$\frac{263.7}{237.0}$	
Pt+Eu ₂ O ₃ +CeO ₂ /SiO ₂ / TiO ₂ /Ti	-	2.4178	$\frac{374.4}{359.7}$	$\frac{363.4}{354.5}$		
Pt+Eu ₂ O ₃ +CeO ₂ / TiO ₂ /Ti	-	2.3951	$\frac{439.5}{414.7}$	$\frac{451.3}{415.7}$		
Pt+Eu ₂ O ₃ +CeO ₂ /NiO/Ni	-	0.2896	$\frac{435.5}{412.6}$	$\frac{418.4}{403.7}$		
Pt+Eu ₂ O ₃ +CeO ₂ +Bi ₂ O ₃ /NiO/Ni	-	0.2986	$\frac{447.5}{422.6}$	$\frac{429.0}{406.3}$		

* Циклы испытаний: в числителе – нагревание, в знаменателе – охлаждение.

Исходные покрытия, полученные ПЭО методом на титановой и ЭП методом на никелевой подложках, по данным рентгенофазового анализа содержат TiO₂ в модификациях рутил и анатаз и кристаллическую фазу NiO соответственно (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Элементный состав (% , ат) ПЭО – ЭП покрытий на титане и никеле

Покрытие	O	Si	Ti	Eu	Ce	Pt	Ni
на титане	53.30	8.02	1.30	13.75	5.38	0.64	
на никеле	67.03	-	-	16.46	4.21	0.58	1.25

По данным РСА после дополнительного нанесения методом ЭП мелко-дисперсной платины и сложнооксидных наноструктурированных покрытий европия и церия формируются участки нескольких типов: более светлые с низким содержанием платины и более темные с содержанием платины до 0,6% (ат). Наименьшей активностью обладают композиции $Pt+Eu_2O_3+Ce_xO_y$ на подложках TiO_2/Ti , однако следует учесть, что удельная поверхность таких подложек еще ниже, чем у керамзита. Для увеличения поверхности подложки композита TiO_2/Ti в исходный прекурсор перед нанесением покрытий ЭП методом вводили аморфный диоксид кремния, состоящий по данным электронной сканирующей микроскопии из частиц микронных размеров. Частицы имеют близкие к плоским грани, сходящиеся под различными углами и составлены из удлинённых блоков шириной около 100 нм. Ярко выраженных плотных россыпей наночастиц на гранях не наблюдается. Как видно на рис. 3.43, после нанесения указанных наноструктурированных покрытий меняется морфология поверхности покрытий. Фрагменты рельефа сглаживаются, по-видимому, происходит заполнение впадин рельефа в ходе обработки исходной подложки экстрактами и последующего обжига, но при этом поверхность покрытия растрескивается.

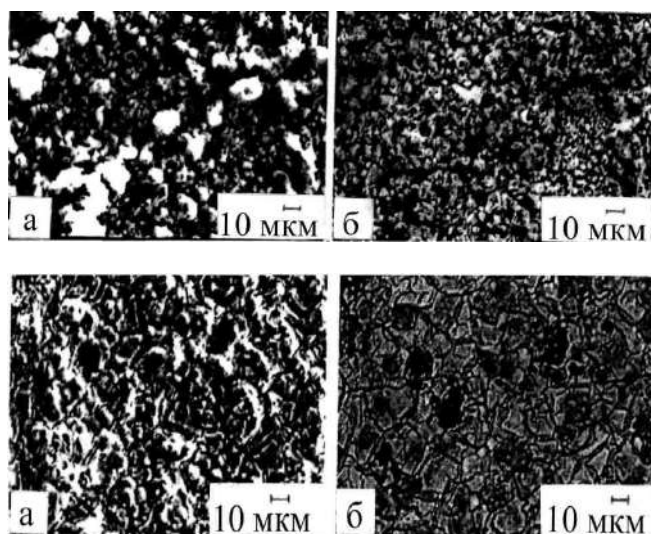


Рис. 3.43. Электронные микрофотографии поверхности композитов $SiO_2/TiO_2/Ti$ (1) и $Pt+Eu_2O_3/SiO_2/TiO_2/Ti$ (2): а – рельефное, б – фазовое представление

Для улучшения адгезии покрытий к подложкам в исходные прекурсоры вводили до процесса пиролиза концентрированные экстракты висмута. По данным рентгенофазового анализа в данном случае покрытия содержали наряду с платиной и оксидами РЗЭ также оксид висмута Bi_2O_3 (табл. 3.8). Присутствие оксида висмута в покрытиях не сказывается на активности катализаторов. Сложнооксидная композиция $\text{Pt}+\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{Ce}_x\text{O}_y+\text{Bi}_2\text{O}_3$, нанесенная на никелевую фольгу, обладает более низкой каталитической активностью, чем аналогичное покрытие на подложке из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, по-видимому вследствие более низкой удельной поверхности металлической подложки.

Полученные ЭП методом каталитически активные наноструктурированные композиты $\text{Pt}+\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{керамзит}$ и $\text{Pt}+\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{Ce}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и комбинированным ПЭО и ЭП методами покрытия на титановой и никелевой подложках испытаны в качестве катализаторов конверсии СО в двигателе внутреннего сгорания на испытательном стенде ДВС-1, состоящем из бензинового одноцилиндрового двигателя воздушного охлаждения мощностью 4,8 кВт (6,5 л.с.) при 3600 об/мин и рабочем объеме 196 см³. Концентрации газов измеряли с помощью газоанализатора АВГ-4. Расход воздуха составлял 2,62 г/с, коэффициент избытка воздуха λ – 1.01, то есть был близок к стехиометрическому отношению воздух/топливо, угол опережения зажигания – 20°. Для проведения испытаний на двигатель установили специальный контейнер длиной 120 мм и диаметром 30 мм, в который помещали образцы композитов. Стендовые испытания проводили в течение 10 часов. Сравнение результатов лабораторных и стендовых испытаний показало, что более активными являются катализаторы на подложке из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ цилиндрической формы.

Показана возможность формирования наноструктурированных каталитически активных покрытий из оксидов РЗЭ и благородных металлов активных в конверсии СО комбинированием плазменно-электролитического и экстракционно-пиролитического методов. На основании проведенных исследований установлено, что частичная замена дорогостоящей платины в катализаторе на оксиды РЗЭ не снижает каталитической активности, но позволяет снизить его стоимость и расширить использование при дожиге выхлопных газов в двигателях внутреннего сгорания.

3.4. Покрытия из диоксида циркония на волокнах из карбида кремния

Безоксидные керамические композиционные материалы (ККМ), главным образом типа SiC/SiC , являются перспективными для использования в конструкциях, работающих при высоких температурах. Они могут в перспективных вариантах обеспечивать высокую коррозионную устойчивость и сохранение прочности при температурах 1300–1400°С. Кроме того, они обладают низкой плотностью, благодаря чему их удельные прочностные

характеристики выше, чем у металлических материалов. В первую очередь они предназначены для новых авиационных двигателей и должны быть способны работать длительно (тысячи часов) в окислительной (коррозионной) среде при циклически меняющихся температурах и нагрузках.

Основным компонентом безоксидных ККМ являются керамические армирующие волокна SiC, как керновые диаметром 140 мкм, так и тонкие бескерновые типа Никалон, Тиранно, Силрамик и др. (Nicalon, Tyranno, Sylramic) с диаметром моноволокон 8–14 мкм. Наиболее широко применяемое сейчас бескерновое волокно типа Хай-Николон (Hi-Nicalon) имеет наноразмерную поликристаллическую структуру. Нанокристаллиты SiC в фабричных волокнах по размерам не превышают 3–10 нм [383, 384].

Несмотря на высокую окислительную стойкость, из-за малого диаметра моноволокон, образующих жгут волокна Хай-Николон, при длительной работе волокно требует дополнительной защиты поверхностными слоями из еще более стойких материалов. Кроме того, для сохранения целостности волокон покрытие должно обеспечивать оптимальную адгезию между волокном и матрицей, направляя поперечные трещины матрицы вдоль оси волокна по слою покрытия [385, 386]. Примером перспективного комбинированного адгезионно-защитного покрытия является покрытие из чередующихся наноразмерных слоев тугоплавких оксидов с низкой прочностью сдвига (адгезионные слои) и плотных карбидных слоев с высокими прочностью сдвига и сопротивлением газовой диффузии (защитные слои). Одним из наиболее перспективных оксидов является оксид циркония [387]. Однако к покрытиям предъявляются весьма высокие требования, поэтому принцип их построения, методы нанесения отдельных слоев, структурные особенности и методы температурной стабилизации структур требуют тщательного изучения. Выбор и исследование метода осаждения оксида циркония очень важен потому, что он существенно влияет на структуру осаждаемого слоя и определяет технологичность процесса его нанесения.

Для получения защитных покрытий на ткани из волокна Хай-Никалон экстракционно-пиролитическим методом использовали оксид циркония. При выборе экстракционной системы учитывали то, что галогенидные комплексы циркония в процессе пиролиза способны образовывать промежуточные летучие продукты, а сульфатные и нитратные комплексы экстрагируются с низкими коэффициентами распределения. Цирконий весьма склонен к образованию в водных растворах анионных комплексных соединений с различными лигандами. В этой связи были выбраны исходными водными растворами оксалатные, а в качестве анионнообменного экстрагента использовали три-н-октиламин. Цирконий из оксалатно-нитратных растворов, как показано в главе 1.1. экстрагируется аминами в виде комплексного аниона $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$. Однако при экстракции из указанных растворов наблюдается образование третьей жидкой фазы. Использование оксалатно-хлоридных растворов позволяет исключить этот недостаток.

Как было отмечено выше, одним из требований, предъявляемых к защитным покрытиям на ККМ, является устойчивость при высоких температурах. Известно, что диоксид циркония существует в трех модификациях: моноклинной, тетрагональной и кубической. При этом фазовый переход из моноклинной модификации в тетрагональную осуществляется при $\sim 1100^{\circ}\text{C}$, а из тетрагональной в кубическую – при $\sim 2300^{\circ}\text{C}$. Очевидно, что наибольший интерес для использования в высокотемпературных покрытиях представляют тетрагональная и кубическая модификации. Для стабилизации наиболее высокотемпературной кубической модификации в оксид циркония вводят добавки оксидов других металлов, в частности, редкоземельных. Введение в экстракты циркония экстрактов редкоземельных элементов [65], полученных из нитратных растворов приводит к формированию в процессе пиролиза моноклинной модификации оксида циркония. Можно предположить, что появление моноклинной фазы обусловлено наличием в экстрактах РЗЭ нитратных групп, являющихся поставщиками кислорода, что препятствует возникновению кислородных вакансий и перестройке кристаллической ячейки ZrO_2 в искаженные тетрагональную и кубическую структуры. Введение в экстракты циркония экстрактов висмута для улучшения адгезионных свойств покрытия после пиролиза при $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ приводит одновременно и к образованию кубической модификации оксида циркония.

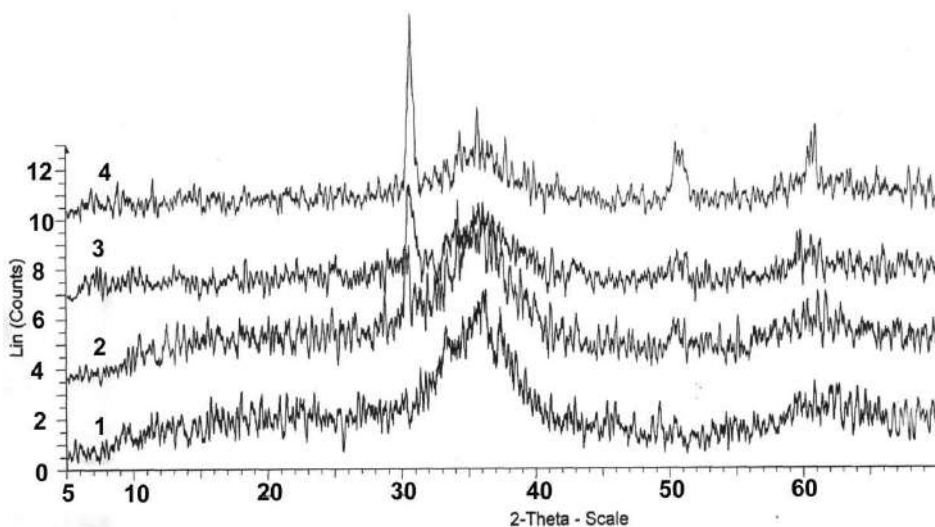


Рис. 3.44. Дифрактограммы исходного волокна (1) и волокна с покрытием из ZrO_2 : 2 – один слой, 3 – три слоя, 4 – пять слоев

После нанесения каждого слоя насыщенного цирконием экстракта образцы подвергали обжигу при 800°C . Как видно из рис. 3.44, в отличие от дифрактограммы исходного волокна (1) на дифрактограммах модифицированного волокна (2-4) присутствуют линии, соответствующие межплоскостным расстояниям $d = 2,91084; 2,52034; 1,80129; 1,52278 \text{ \AA}$ кубич-

ческой модификации ZrO_2 [13]. Кроме того, необходимо подчеркнуть, что на приведенных дифрактограммах отсутствует наиболее интенсивная линия моноклинной модификации с межплоскостным расстоянием $d = 3,16200 \text{ \AA}^0$. Предварительно из тех же экстрактов на кварцевой подложке были получены многослойные покрытия, которые методом рентгенофазового анализа были также идентифицированы как кубическая модификация двуокиси циркония.

Неравномерное распределение оксидной пленки (рис. 3.45-б) связано, с одной стороны, с технологией нанесения пленки, а с другой – с разрушением её при полировке образца в процессе подготовки для микрозондового анализа.

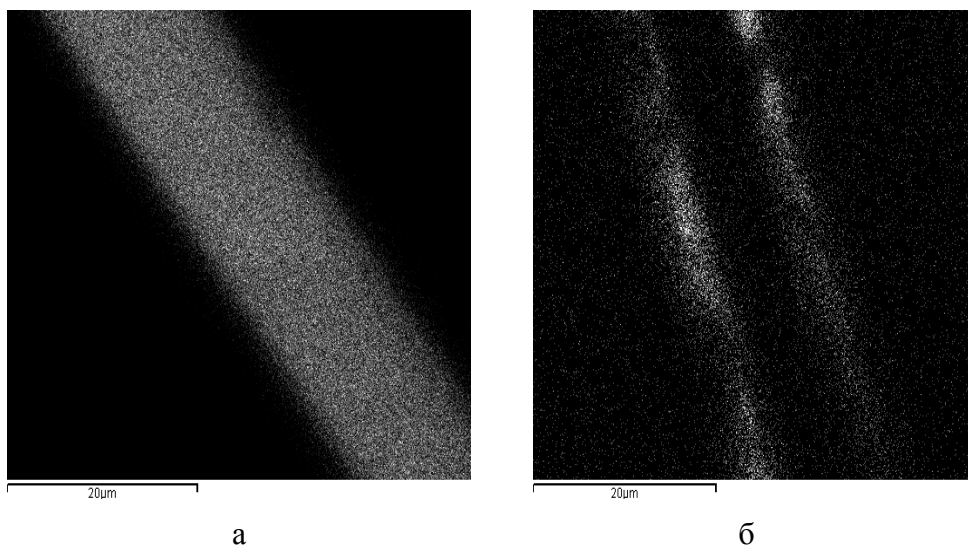


Рис. 3.45. Изображение исходного волокна в характеристическом рентгеновском $\text{SiK}\alpha_1$ -излучении (а) и пленки ZrO_2 на волокне в рентгеновском ZrLa_1 -излучении (б)

На рис. 3.46 показаны кривые интенсивностей рентгеновского $\text{SiK}\alpha_1$ - ZrLa_1 -излучения (1) и (2) соответственно, полученные с торцевой части волокна.

Так как полирование осуществлялось под углом, то и форма торца получилась эллипсоидной с размерами, превосходящими истинные значения диаметра исходного волокна. Толщина оксидной пленки в данном случае не превышает 1 микрона (мкм), хотя из рис. 3.46 этого не следует. Дело в том, что при полировании в эпоксидной смоле волокно деформирует смолу, в результате чего вокруг волокна образуются микротрещины, в которые попадает часть диоксида циркония. Кроме того, по данным сканирующей микроскопии эллипсоидного поперечного сечения волокна с покрытием покрытие имеет неровные края, выходящие далеко за периметр волокна. Эти явления увеличивают видимую толщину покрытия.

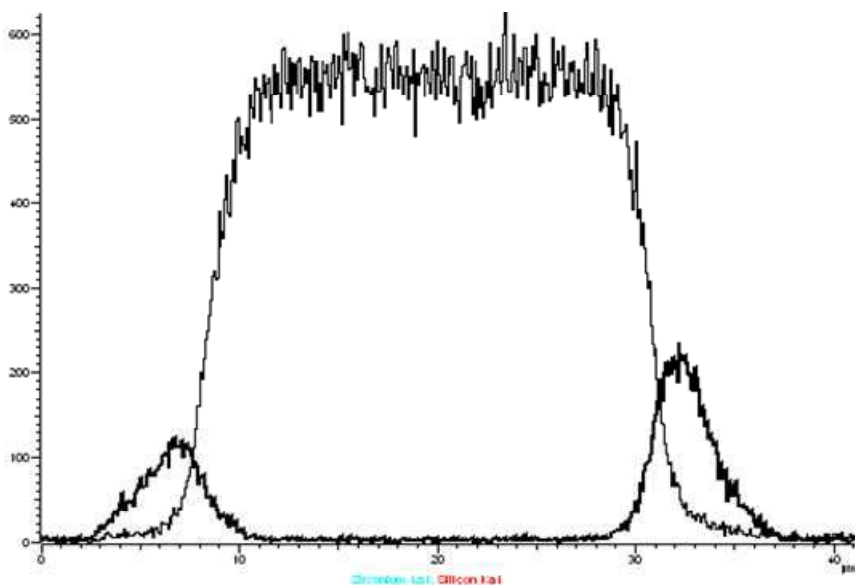


Рис. 3.46. Кривые интенсивностей рентгеновского излучения $\text{SiK}\alpha_1$ и $\text{ZrL}\alpha_1$, полученные при сканировании пучка электронов поперек волокна (вдоль большой оси эллипсовидного сечения)

Показана возможность формирования при температуре 800–900°C покрытий из высокотемпературной кубической модификации двуокиси циркония с использованием экстракционно-пиролитического метода на композиционных материалах, основным компонентом которых являются керамические армирующие волокна SiC типа Хай-Никалон. В то время как золь-гель методом при температуре 1000°C на этом же карбидокремниевом волокне получают [388] покрытия из смеси двух модификаций двуокиси циркония: моноклинной и тетрагональной. Высокая технологичность метода может сделать его более предпочтительным, чем наиболее распространенный сейчас метод химического газофазного осаждения, что особенно важно для сложного и дорогого процесса нанесения покрытий на тонкие волокна.

3.5. Магнитные материалы

В последние десятилетия проводятся обширный поиск и исследования различных оксидных систем, которые могут быть использованы в виде multifunctional материалов, обладающих сочетанием электрических, диэлектрических, сегнетоэлектрических, магнитных и других свойств. Такие материалы находят применение в устройствах нового поколения для считывания и хранения информации, а также сенсорах магнитного поля.

Материалы с электрическими диполями, вызванными магнитным упорядочением, такие как манганиты и ферриты РЗЭ, могут быть одними

из лучших в качестве полезных мультиферроиков. Открытие возможности управлять электрическими свойствами с помощью магнитных полей в «фрустрированных магнетиках» на основе смешанных оксидов РЗЭ с оксидами других металлов: железа, висмута, марганца, являющихся потенциальными магнитными системами [389–396] с конкурирующими магнитными взаимодействиями между спинами показало, что магнитное упорядочение может стимулировать ферроэлектричество [393, 397–398]. Предполагается, что роль магнитных фрустраций в этом процессе является ключевой [399]. Например, возникновение ферроэлектричества в TbMnO_3 явно коррелирует с появлением спирального магнитного упорядочения при температуре ~ 28 К [400]. Выявлена связь характеристик магнитных взаимодействий и их конкуренции с кристаллической структурой в перовскитоподобных соединениях EuFeO_3 и TbMnO_3 [401]. Для использования мультиферроиков находят все новые области применения, например, в медицине для развития гипертермических методов лечения различных заболеваний [402].

В связи с большой практической значимостью указанных мультиферроиков актуальной становится разработка эффективных методик синтеза таких сложнооксидных композитов. Получение магнитных материалов осуществляют методами твердофазного синтеза из оксидов металлов обжигом при температурах выше тысячи градусов [390, 395, 398–400, 403], методом осаждения гидроксидов с последующей термической обработкой при тех же высоких температурах [396], золь-гель методом [404] или термическим разложением предварительно синтезированных молекулярных прекурсоров [405]. При этом прослеживается [390–394, 396, 401, 404–406] зависимость магнитных, магнитокалорических и электрических свойств от условий синтеза таких магнитных материалов.

Для синтеза указанных материалов использован также экстракционно-пиролитический метод, позволяющий получать при сравнительно низких температурах однофазные продукты, в том числе наноразмерные, а также многослойные покрытия. Этот метод можно также успешно применить для введения в композиционный материал модифицирующих добавок в любых количествах. Поскольку добавки вводятся в виде экстрактов на стадии их смешивания, получаемые прекурсоры и готовые продукты будут отличаться большой степенью однородности. При этом необходимо использовать экстракционные системы, позволяющие получать насыщенные по металлу фазы, а также учитывать тот факт, что смешивание используемых в качестве прекурсоров систем должно приводить к образованию однородных растворов, а при их пиролизе должны образоваться композиты определенного состава. Температура синтеза индивидуальных образцов также определяется составом прекурсоров. Следовательно, выбор экстракционных систем для каждого металла оказывает существенное влияние не только на эффективность получения его насыщенных экс-

трактов для последующего пиролиза, но и на температуру процесса, а также состав получающихся продуктов.

Синтез магнитных композитов на основе смешанных оксидов РЗЭ и других металлов: железа, висмута, марганца, серебра, калия – экстракционно-пиролитическим методом осуществляли смешиванием насыщенных экстрактов европия или тербия или лантана с насыщенными экстрактами соответствующего металла в требуемых соотношениях с РЗЭ [265, 407].

Используемые для получения прекурсоров насыщенные экстракты РЗЭ, железа, висмута, марганца и серебра получали экстракцией соответствующих металлов, используя отличающиеся значительными коэффициентами распределения экстракционные системы, данные о которых представлены в главе 1, что позволило обеспечить однородность и индивидуальность продуктов при проведении пиролиза прекурсоров при минимальных температурах и времени. После удаления растворителя полученные прекурсоры подвергали пиролизу. Используемые для синтеза экстракционные системы, состав сложнооксидных магнитных нанокompозитов и условия их получения представлены в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Состав и условия получения сложнооксидных магнитных композитов

Экстракционная система	t°, C	фазовый состав
(BiCl ₃ +МГК+АА)+(EuCl ₃ + МГК+ АА)	700	BiEuO ₃
(BiCl ₃ + ТАБАХ + АА)+(EuCl ₃ + БК + ТГМАМ или ААм) ТАБАХ + АА	700	Bi _{0,775} Eu _{0,225} O _{1,5}
(EuCl ₃ + ТАБАХ + АА)+(FeCl ₃ + TOA)	700	Eu ₃ Fe ₅ O ₁₂
EuCl ₃ или Eu(NO ₃) ₃ + (АА + ДП) + (FeCl ₃ + TOA)	600	EuFeO ₃
EuCl ₃ или Eu(NO ₃) ₃ + (АА + ДП) + (FeCl ₃ + TOA)	600	Eu ₃ Fe ₅ O ₁₂
(EuCl ₃ + ТАБАХ + АА)+(FeCl ₃ + TOA)	700	EuFeO ₃
(EuCl ₃ + БК + ТГМАМ или ААм) +(FeCl ₃ + TOA)	700	EuFeO ₃
(BiCl ₃ + ТАБАХ + АА)+(FeCl ₃ + TOA)	700	BiFeO ₃
BiCl ₃ +TbCl ₃ +ТАБАХ+МГК+АА	700	BiTbO ₃
(TbCl ₃ + ТАБАХ + АА)+(MnCl ₂ + TOA)	700	TbMnO ₃
(TbCl ₃ + ТАБАХ + АА)+(MnCl ₂ + TOA)	700	TbMn ₂ O ₅
(TbCl ₃ + ДП + АА)+(MnCl ₂ + TOA)	700	TbMnO ₃
(TbCl ₃ + ДП + АА)+(MnCl ₂ + TOA)+(AgNO ₃ +TOA)	700	Tb _{0,8} Ag _{0,2} MnO ₃
La(NO ₃) ₃ +АА+ДП+K(CHCOO) _n + MnCl ₂ +TOA	600	La _{1-x} K _x MnO ₃
EuCl ₃ или Eu(NO ₃) ₃ + (АА + ДП) + (FeCl ₃ + TOA)	700	EuFeO ₃ /SiO ₂
EuCl ₃ или Eu(NO ₃) ₃ + (АА + ДП) + (FeCl ₃ + TOA)	700	EuFeO ₃ /TiO ₂ /Ti

Образцы магнитных композитов на основе смешанных оксидов РЗЭ с другими металлами после пиролиза представляют собой, как и в случае простых оксидов РЗЭ, агломераты, размеры которых 100–200 нм. После разрушения агломератов диспергированием в ацетоне или этиловом спирте размеры частиц нанокompозитов по данным атомносиловой микроскопии составляют 5–50 нм.

3.5.1. Манганиты тербия и лантана, в том числе допированные ионами серебра и калия

Перовскитные манганиты характеризуются сильным взаимодействием электронной и спиновой подсистем с кристаллической решеткой, что приводит к аномалиям магнитных, электрических, оптических и других свойств. В частности, интерес к изучению физических свойств твердых растворов на основе TbMnO_3 или LaMnO_3 с частичным замещением La или Tb двухвалентными (Ca, Sr, Ba, Pb и др.) или одновалентными ионами (K, Na, Ag и др.) обусловлен обнаруженными в них эффектами прикладного значения, например колоссального магнитосопротивления и наличия большого магнитокалорического эффекта [400–402, 404]. Среди манганитов РЗЭ особый интерес представляют манганиты, допированные другими металлами. Одним из основных преимуществ этих соединений является высокая чувствительность их физических свойств к магнитному полю при температурах, близких к комнатной. Легированные манганиты стали предметом интенсивных исследований благодаря их потенциальному применению в области хранения данных, магнитного охлаждения, спинтроники [408]. Такие ферромагнетики с температурой Кюри в интервале 42–49°C используются также для лечения онкологических заболеваний методом локальной гипертермии [406].

Экспериментальные исследования систем такого типа в виде кристаллов, керамики и тонких пленок направлены на установление корреляций между составом, валентным состоянием марганца, видами и степенями порядка в кристаллических структурах и физическими свойствами.

В результате опробования экстракционных систем металлов в экстракционно-пиролитическом методе синтеза указанных сложнооксидных нанокompозитов (табл. 3.11) были разработаны методики получения индивидуальных наноразмерных манганитов тербия TbMnO_3 и TbMn_2O_5 пиролизом смешанных экстрактов [409]. С этой целью изучали состав образующихся в результате пиролиза экстрактов продуктов в зависимости от соотношения в органической фазе тербия и марганца [410].

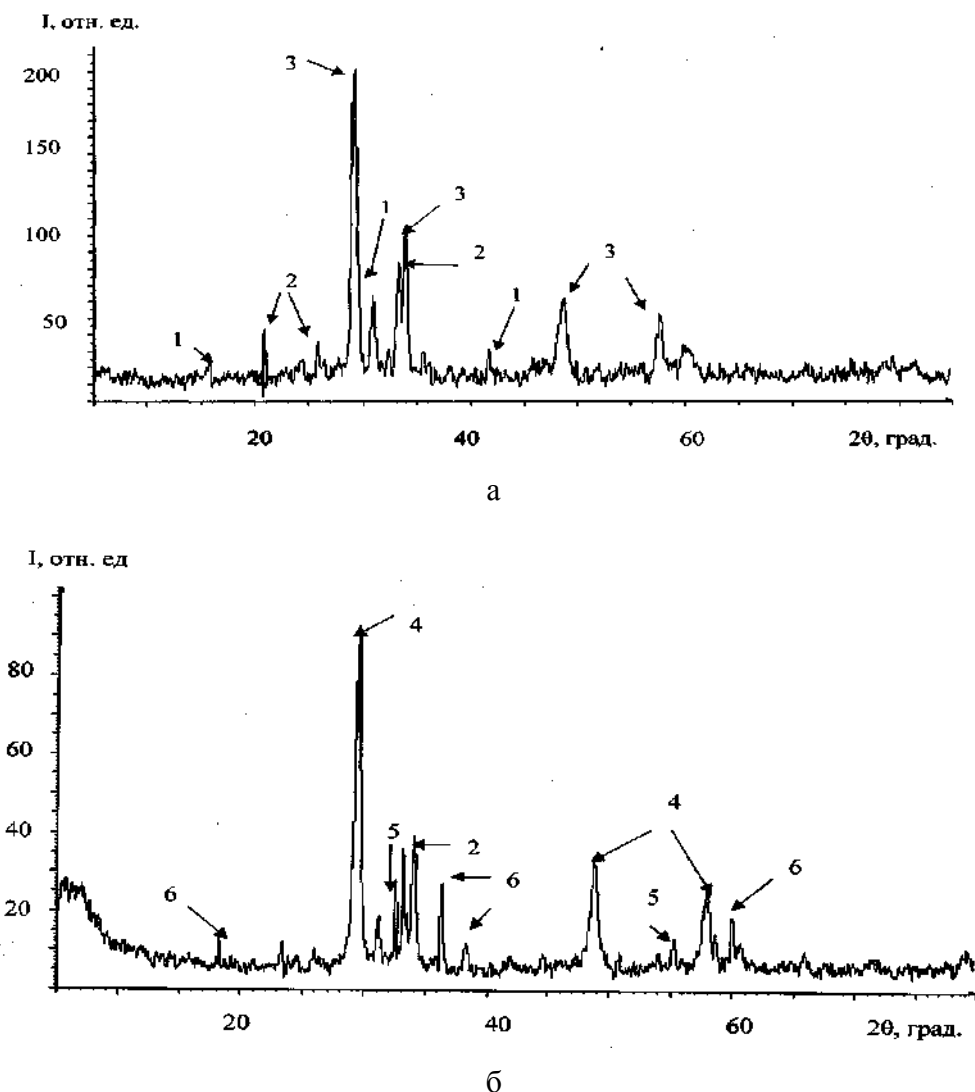
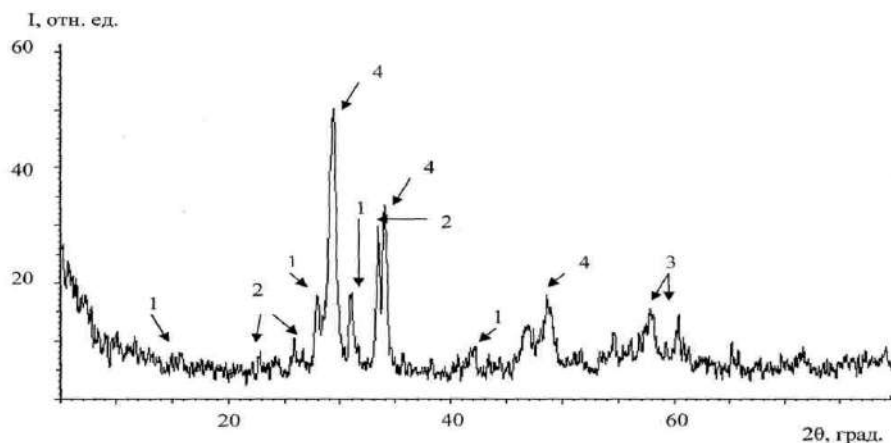


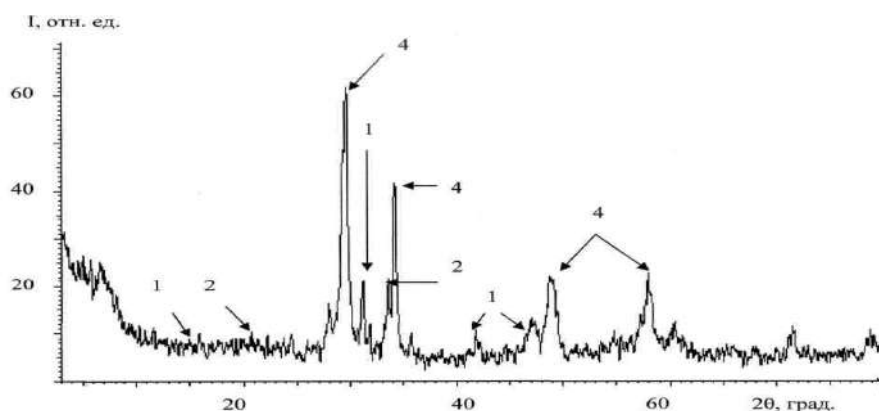
Рис. 3.47. Дифрактограммы продуктов пиролиза смешанных экстрактов тербия и марганца при соотношении компонентов Tb: Mn = 1:1 (а) и Tb: Mn = 1:2 (б).

Фазы: 1 – TbMn_2O_5 ; 2 – TbMnO_3 ; 3 – Tb_4O_7 ; 4 – $\text{TbO}_{1,81}$; 5 – Mn_2O_3 ; 6 – Mn_3O_4

Соотношение компонентов в органической фазе Tb: Mn изменялось в интервале 0,5 – 3,0: 1. Во всех случаях (рис. 3.47–3.48) в составе продуктов пиролиза насыщенных смешанных экстрактов тербия и марганца, полученных экстракцией тербия бензольными растворами АА+ТАБАХ и марганца бензольным раствором ТОА, присутствуют манганиты TbMnO_3 и TbMn_2O_5 . Однако в случае превышения концентрации Mn над Tb в два раза (рис. 3.48-б) в продуктах пиролиза обнаружены только следы манганита и только лишь одного состава TbMnO_3 . При этом образуются также оксиды марганца Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , отсутствующие во всех остальных продуктах пиролиза смешанных экстрактов, и оксид тербия нестехиометрического состава $\text{TbO}_{1,81}$.



а



б

Рис. 3.48. Дифрактограммы продуктов пиролиза смешанных экстрактов тербия и марганца при соотношении компонентов Tb: Mn = 2:1 (а) и Tb: Mn = 3:1 (б).

Фазы: 1 – TbMn_2O_5 ; 2 – TbMnO_3 ; 3 – Tb_4O_7 ; 4 – $\text{TbO}_{1,81}$

При соотношении в органической фазе Tb:Mn = 1:1 (рис. 3.47-а) в продуктах пиролиза помимо манганитов указанного состава образуется только оксид тербия Tb_4O_7 . При превышении в органической фазе концентрации тербия над марганцем в два раза дополнительно к манганитам TbMnO_3 и TbMn_2O_5 по данным рентгенофазового анализа (рис. 3.48-а) обнаружена фаза, идентификация которой затруднена. Эта фаза может быть отнесена к смеси оксидов состава $\text{TbO}_{1,81}$ и Tb_4O_7 или только к $\text{TbO}_{1,81}$. Дальнейшее увеличение концентрации тербия в смешанной органической фазе до соотношения Tb: Mn = 3:1 (рис. 3.48-б) приводит при пиролизе к образованию манганитов TbMnO_3 и TbMn_2O_5 и оксида тербия $\text{TbO}_{1,81}$.

Пиролиз насыщенной смеси этого же экстракта марганца и экстракта тербия, полученного при использовании другого экстрагента – бензольного раствора АА+ДП или ФЕН, при соотношении в органической фазе

Tb:Mn=1:1 и Tb:Mn=1:2 приводит к образованию индивидуальных манганитов TbMnO_3 и TbMn_2O_5 соответственно, размеры частиц которых в порошках, по результатам АСМ, составляют 20–40 нм. На рис. 3.49 приведены для примера микрофотографии наноразмерного образца манганита тербия состава TbMn_2O_5 .

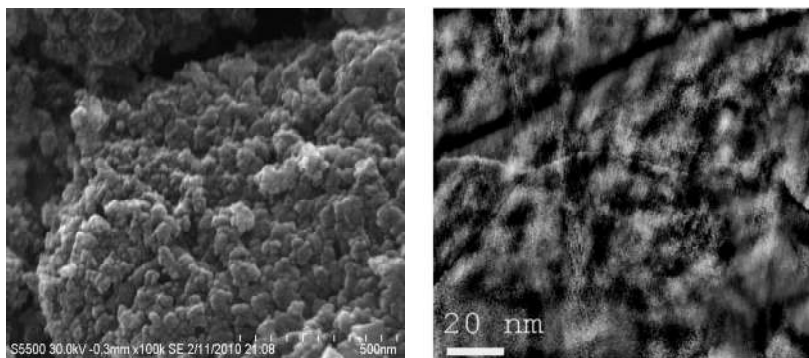


Рис. 3.49. Микрофотографии образца TbMn_2O_5

Соединение TbMnO_3 при температуре 300 К является парамагнетиком. В области температур 45–35 К TbMnO_3 переходит в другое магнитное состояние (рис. 3.50). Это состояние характеризуется большим значением полной намагниченности и коэрцитивной силы, равной 320 Э. Такое проявление магнитных свойств характерно [400, 406] для мультиферроиков с магнитным и сегнетоэлектрическим переходами в области 30–40 К.

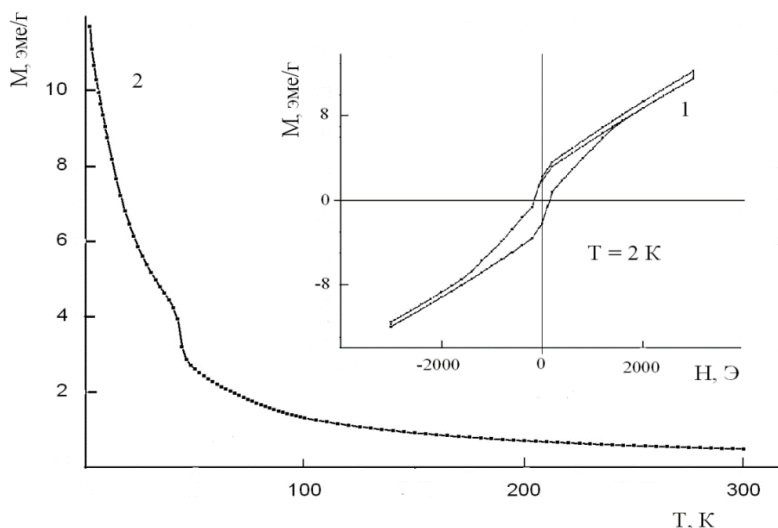


Рис. 3.50. Зависимость намагниченности образца TbMnO_3 от напряженности магнитного поля при 2 К (1) и температуры в поле 3000 Э (2)

Как уже отмечалось, экстракционно-пиролитический метод может успешно применяться для введения в материал допирующих добавок в любых количествах. Низкотемпературным пиролизом смешанных экстрактов со стехиометрическим отношением $\text{Tb:Mn:Ag} = 0,8:1:0,4$ синтезирован манганит тербия $\text{Tb}_{0,8}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$, содержащий в качестве допирующей добавки ион серебра. Для синтеза нанокompозита использовали насыщенные экстракты тербия и марганца того же состава, что и при синтезе манганитов тербия пиролизом экстрактов. Для введения Ag в композит на стадии смешивания экстрактов предварительно были изучены условия пиролиза различающихся по составу насыщенных экстрактов серебра и определены составы продуктов пиролиза (табл. 3.11). В главе 1 разд. 1.2 показано, что насыщенные экстракты серебра могут быть относительно просто получены при экстракции ТБФ, ДФТМ или их смесью в бензоле из тиоционатных или тиоцианатно-хлоридных растворов. Однако не все эти насыщенные экстракты могут быть использованы для допирования серебром манганита тербия, например, из-за несовместимости экстрактов и возможности образования нерастворимых соединений тербия в смешанном экстракте или образования после пиролиза не сложнооксидных, а сульфидных или фосфатных композитов. Как было показано выше (табл. 3.12), в случае пиролиза экстрактов РЗЭ с фосфор- или фтор органическими лигандами были получены фосфаты или фториды соответственно.

Полученный образец $\text{Tb}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}\text{MnO}_3$ при комнатной температуре проявляет парамагнитные свойства (рис. 3.51-2, кривая б). При температуре 40–45 К (рис. 3.51-1) соединение переходит из парамагнитного в ферромагнитное состояние.

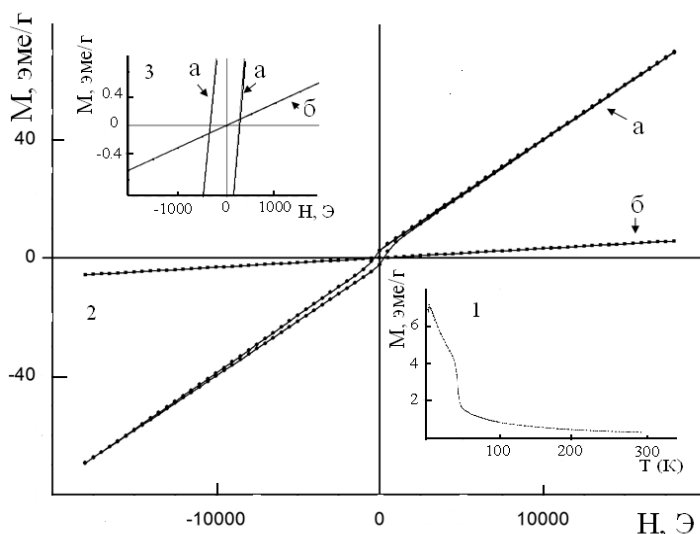


Рис. 3.51. Зависимость намагниченности образца $\text{Tb}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}\text{MnO}_3$ от температуры в поле 3000 Э (1) и напряженности магнитного поля (2, 3) при 10 К (а) и 300 К (б)

Величина коэрцитивной силы при температуре 10 К (рис. 3.51-2, кривая *a*) составляет 715 Э. При дальнейшем понижении температуры до 4 К в исследуемом образце $\text{Tb}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ наблюдается фазовый переход ФМ–АФМ из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние (рис. 3.51-1). Смещение петли гистерезиса при изменении температуры (рис. 3.51-3, кривые *a* и *b*) также свидетельствует о наличии обменного взаимодействия типа ферромагнетик-антиферромагнетик. Полученная температурная зависимость намагниченности (рис. 3.51-1) позволяет предположить, что образец $\text{Tb}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ относится к сложным магнитным структурам. Данные магнитные структуры в температурной области между T_N и T_I ($0 < T_I < T_N$) являются антиферромагнетиками, а ниже T_I становятся ферромагнетиками. Это предположение подтверждает и наличие петли гистерезиса у данного соединения при температуре 10 К (рис. 3.51-2, кривая *a*). В нашем случае соединение $\text{Tb}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ при дальнейшем понижении температуры переходит в антиферромагнитное состояние.

Индивидуальные согласно данным рентгенофазового анализа манганиды LaMnO_3 и $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, где $x = 0.1, 0.15, 0.185$ синтезированы пиролизом насыщенной смеси указанных выше экстрактов марганца, лантана и олеата калия при соблюдении соответствующих мольных соотношений металлов в органической фазе [411]. Параметры кристаллической решетки образцов LaMnO_3 и $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ различного состава приведены в табл. 3.11. Порошковые рентгенограммы проиндифицированы в гексагональной сингонии.

Таблица 3.11

Параметры кристаллической решетки образцов LaMnO_3 и $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ различного состава (гексагональная сингония)

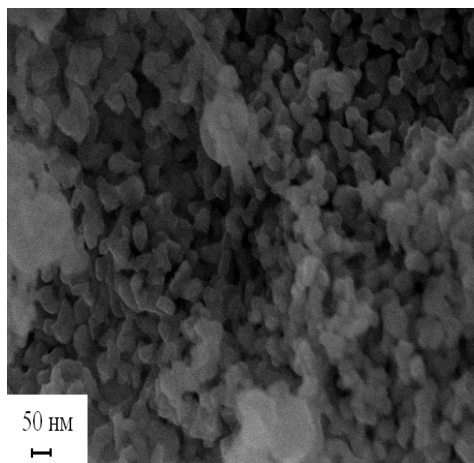
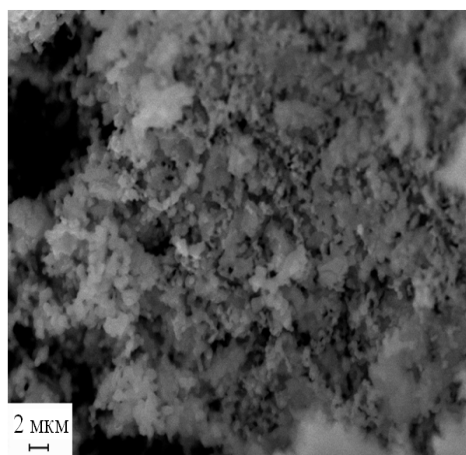
x	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
0	5.529 (1)	13.328 (1)
0.1	5.491 (1)	13.362 (1)
0.15	5.494 (1)	13.358 (1)
0.185	5.508 (1)	13.353 (1)

В таблице 3.12 приведены рентгенометрические данные соединения состава $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$. Размеры частиц по результатам АСМ в наноразмерных порошках манганитов, полученных экстракционно-пиролитическим методом, составляют 30–50 нм. На рис. 3.52 приведена для примера микрофотография наноразмерного образца манганита состава $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$.

Таблица 3.12

Рентгенометрические данные образца $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$

I, %	d, Å		hkl	I, %	d, Å		hkl
	экс.	выч.			экс.	выч.	
18	3.860	3.880	102	30	1.582	1.584	214
100	2.730	2.730	104	10	1.373	1.374	220
18	2.235	2.242	202	10	1.364	1.364	305
15	2.230	2.229	006	4	1.293	1.295	312
41	1.934	1.939	204	7	1.228	1.228	314
7	1.731	1.731	116	12	1.223	1.224	218

Рис. 3.52. Микрофотография образца $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$

Данные рентгеновского анализа полученных экстракционно-пиролитическим методом манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, приведенные на рис. 3.53, указывают на то, что образцы являются однофазными. Как видно из табл. 3.12 и рис. 3.53 с увеличением содержания калия параметры кристаллической ячейки манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ изменяются. На вставке рис. 3.53 показаны на примере рефлексов (202) и (006) изменения параметров элементарной ячейки манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$.

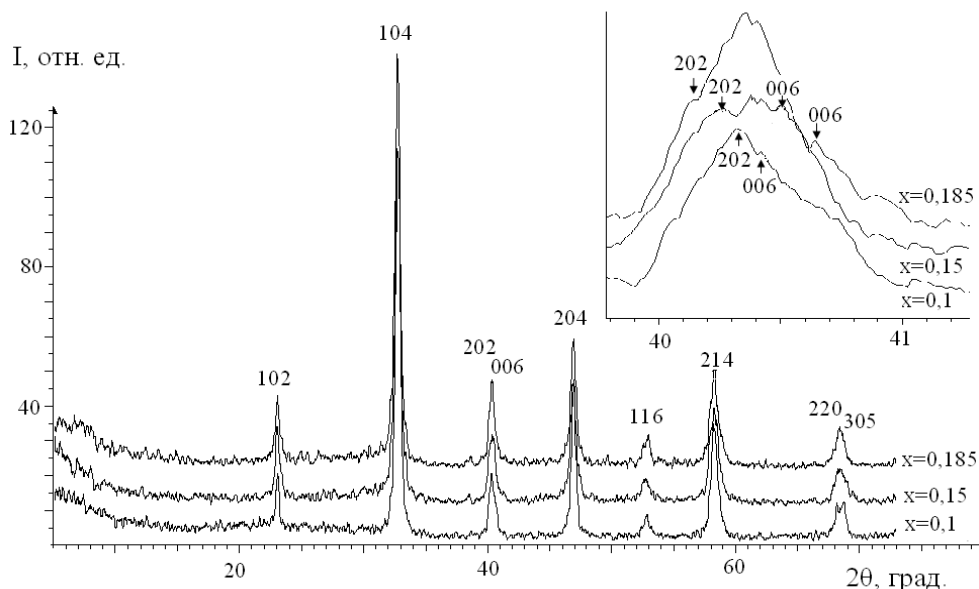


Рис. 3.53. Порошковые рентгенограммы образцов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.15, 0.185$), полученных экстракционно-пиролитическим методом.

Несколько иной характер изменения параметров кристаллической ячейки наблюдается в работе [402] для замещенных калием манганитов. Однако твердые растворы манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ в указанной работе получены при температуре обжига прекурсоров 1000°C в течение 30 часов, в то время как в нашем случае допированные калием манганиты были получены при температуре 700°C в течение 1 часа. Влияние времени и температуры отжига прекурсоров на параметры кристаллической ячейки отмечается в ряде работ [412, 413]. В частности, установлено [414], что дополнительный отжиг твердых растворов манганитов $\text{La}_{0.90}\text{K}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$ при 900°C в течение 30 часов приводит к некоторому смещению рентгеновских рефлексов в сторону меньших углов, что говорит об увеличении параметра элементарной ячейки при изменении кислородной нестехиометрии. Так [413], значения параметров ячейки для $\text{La}_{0.90}\text{K}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$ до отжига: $a = 5.515(5)$, $c = 13.370(5)$, после дополнительного отжига: $a = 5.526(5)$, $c = 13.384(5)$. При этом изменяются и магнитные характеристики полученных при разных условиях соединений [402, 412, 413]. В то же время известно, что [412, 413] увеличение температуры отжига прекурсоров играет аналогичную роль в изменении кислородной нестехиометрии, как и увеличение времени отжига.

Для допированного ионами калия манганита исходным соединением является LaMnO_3 . В стехиометрическом соединении LaMnO_3 [414] каждый ион La^{3+} расположен в центре кубической ячейки с вершинами, занятыми ионами Mn^{3+} . В свою очередь, каждый ион Mn^{3+} окружен октаэдром из атомов кислорода, образующих локальный комплекс MnO_6 , и ионом Mn^{3+} в положении с кубической симметрией структуры перовскита. Магнитная структура LaMnO_3 , установленная нейтронографическими исследова-

дованиями [415], представлена антиферромагнитной решеткой, состоящей из ферромагнитных слоев ионов марганца, а чередующиеся плоскости имеют противоположные ориентации спинов. Центральную роль в формировании антиферромагнетизма этого типа играют кооперативные янтеллеровские (JT) искажения, приводящие к упорядоченному расположению d_z^2 – орбиталей ионов марганца и в конечном итоге к двумерному характеру ферромагнитных обменных взаимодействий [412]. Детальные изучения [416] допированных одно- или двухвалентными металлами манганитов при замещениях в «лантановой» или «марганцевой» подрешетках показали, что при определенных соотношениях металлов кооперативный JT-эффект разрушается и манганит становится ферромагнитным. Было установлено [413], что замещение части ионов La^{3+} в соединении LaMnO_3 ионами калия приводит к изменению магнитных свойств данного соединения. Изменение магнитных характеристик при этом объясняется изменением параметров кристаллической решетки, возникновением между узлами дефектов, а также обменными взаимодействиями с появлением в составе соединения разновалентных ионов марганца $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [412, 413].

Для определения температурной зависимости намагниченности образца манганита LaMnO_3 проводили два типа измерений в режимах ZFC и FC. В режиме ZFC образец охлаждали в отсутствие магнитного поля и затем медленно увеличивали температуру, регистрируя значение намагниченности при небольшом постоянном магнитном поле 200 Э. Методика FC отличалась от ZFC тем, что образец охлаждали в ненулевом магнитном поле. Температурные зависимости намагниченности образца LaMnO_3 , охлажденного в режимах ZFC и FC, приведены на рис. 3.54. Данные кривые имеют характерный вид для материалов, проявляющих суперпарамагнитные свойства [417, 418]. Кроме того, такое поведение кривых намагниченности в режимах ZFC и FC позволяет говорить о том, что образец манганита LaMnO_3 , полученный низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом, состоит из наночастиц или их ансамблей.

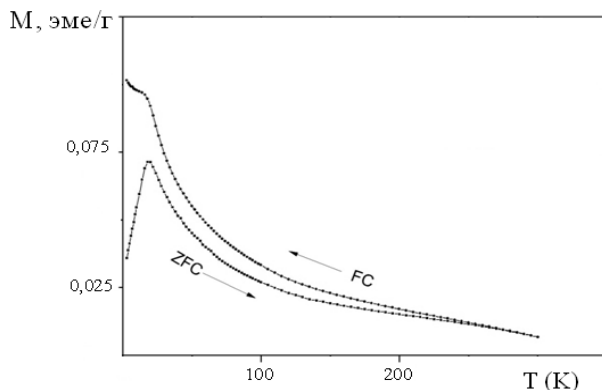
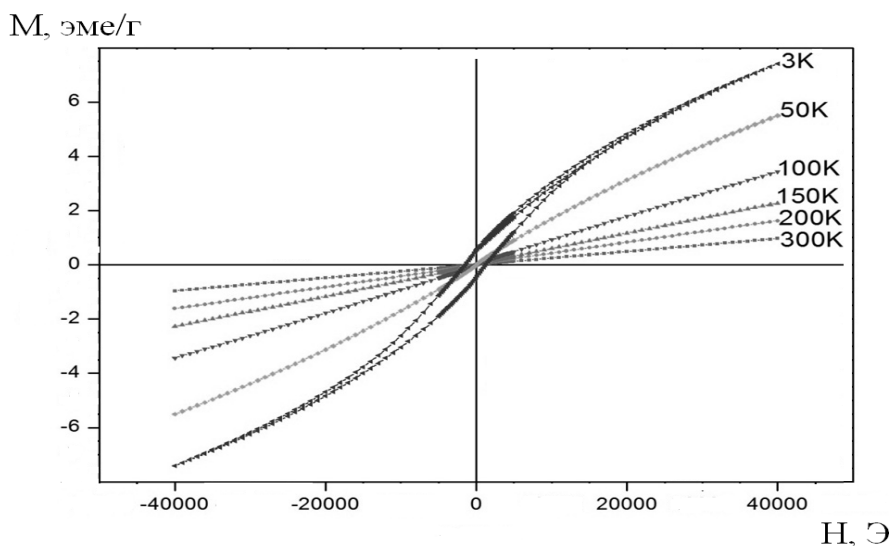


Рис. 3.54. Температурная зависимость намагниченности (ZFC- и FC-измерения) образца LaMnO_3 , полученного экстракционно-пиролитическим методом

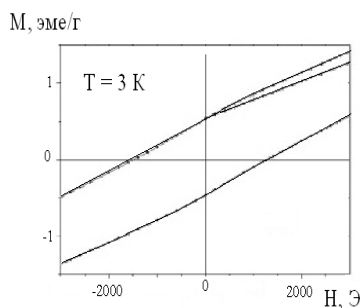
Как известно [419], магнитные моменты суперпарамагнитных частиц в нулевом магнитном поле, располагаются хаотически и суммарный магнитный момент частиц равен нулю. При охлаждении в нулевом магнитном поле моменты частиц «замораживаются» при некоторой температуре блокировки (T_b), при этом их распределение остается хаотическим и суммарный момент по-прежнему равен нулю. Температура T_b линейно зависит от объема частиц и их анизотропии: чем больше объем частиц, тем выше температура блокировки. При охлаждении в магнитном поле моменты частиц ориентируются по полю, намагниченность приходит в устойчивое состояние при понижении температуры и при T_b образец оказывается намагниченным до насыщения. В нашем случае для образца манганита LaMnO_3 максимум на кривой ZFC, отвечающий за температуру блокировки, наблюдается при 20 К. После достижения T_b намагниченность уменьшается с увеличением температуры. По сути дела максимум, наблюдаемый на кривой ZFC, является суммой узких максимумов для частиц различных размеров. Наибольший вклад вносят частицы, составляющие большую объемную долю.

Полученная в режиме FC кривая для образца LaMnO_3 монотонно возрастает вплоть до самых низких температур (рис. 119). Для идеализированной системы, содержащей одинаковые частицы с одноосной анизотропией, кривые намагниченности, полученные путем охлаждения образца в нулевом ZFC и ненулевом FC магнитном поле, выше T_b должны совпадать вплоть до температуры необратимости (T_n), ниже которой они начинают различаться [419]. Однако для систем, состоящих из однодоменных частиц с разбросом по размерам и форме, кривые ZFC и FC разделяются не при $T_n = T_b$, а при более высокой температуре $T_n > T_b$ [22]. Разделение кривых ZFC и FC для образца LaMnO_3 не происходит вплоть до температуры 260 К. При температуре ниже T_b наблюдается увеличение значений на кривой FC, которая для данного образца выходит на максимум, а не насыщение [417]. Величину T_n отождествляют с температурой блокировки для частиц максимального размера, а саму T_b с температурой блокировки частиц минимального размера [417–419]. Следует отметить, что эти характерные температуры и их связь с распределением частиц по объему могут зависеть от скорости охлаждения и последующего нагрева образца, а также взаимодействия между частицами.

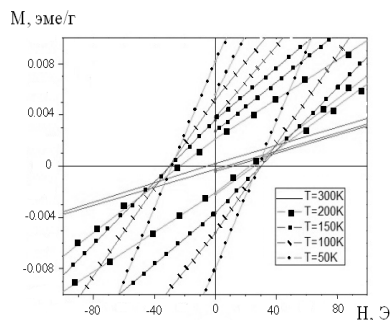
Выводы сделанные при анализе температурных зависимостей намагниченности синтезированного экстракционно-пиролитическим методом образца LaMnO_3 подтверждаются полевыми зависимостями намагниченности, полученными при различных температурах (рис. 3.55).



а



б



в

Рис. 3.55. Полевые зависимости намагниченности образца LaMnO_3 при разных температурах; а и б – области малых полей.

Так, о наличии суперпарамагнитной фазы в исследуемом образце свидетельствует резкое увеличение до 1500 Э значения коэрцитивной силы при температуре ниже температуры блокировки (рис. 3.55-б). При уменьшении температуры от 300 К до 3 К (рис. 3.55-б и в) величина коэрцитивной силы возрастает от 10 Э до 1500 Э, причем при температурах 150 К, 100 К и 50 К наблюдаются симметричные петли гистерезиса с близкими величинами коэрцитивной силы. При температуре 3 К петля гистерезиса смещена примерно на 200 Э в сторону отрицательных полей, что свидетельствует о наличии обменного взаимодействия типа ферро-/антиферромагнетик. Появление коэрцитивной силы у образца манганита LaMnO_3 уже при температуре 300 К (рис. 3.55-в) свидетельствует о наличии слабых ферромагнитных свойств.

На рис. 3.56 представлены результаты исследований магнитных свойств соединений $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ (где $x = 0.1, 0.15, 0.185$), полученных

экстракционно-пиролитическим методом при температуре отжига прекурсоров 700 °С.

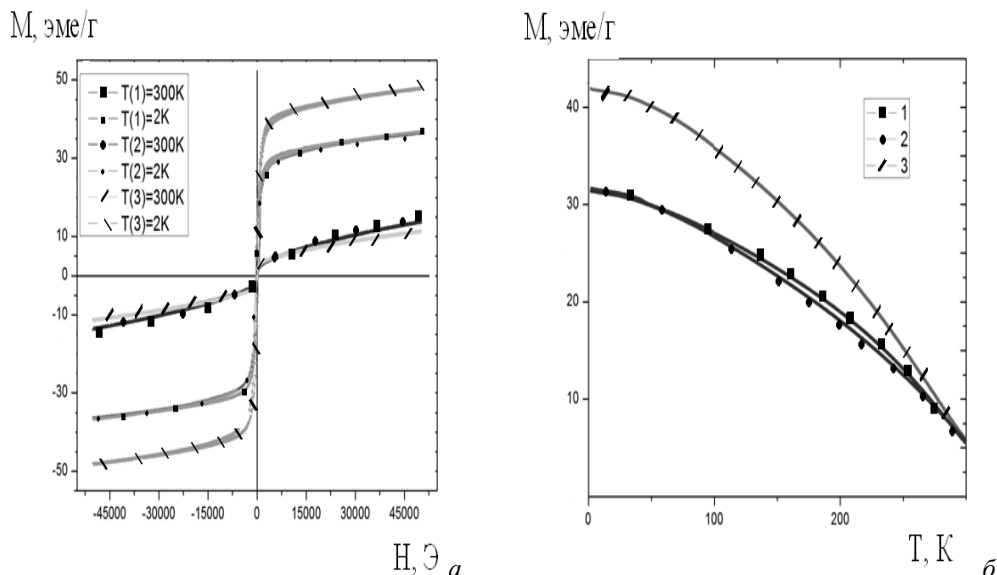


Рис. 3.56. Полевые при 2 К и 300 К (а) и температурные в поле 10000 Э (б) зависимости намагниченности образцов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1$ (1), 0.15 (2), 0.185 (3))

Сравнение магнитных свойств полученных при одинаковых условиях экстракционно-пиролитическим методом манганита LaMnO_3 (рис. 3.57) и допированных калием $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ (рис. 3.58) свидетельствует об изменении характера полевой и температурной зависимостей. Согласно температурным зависимостям намагниченности, полученным в диапазоне температур 2–300 К, все соединения $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ являются ферромагнитными с температурой Кюри выше 300 К. Образцы манганита $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ с содержанием калия 0.1 и 0.15 имеют примерно одинаковый вид температурных зависимостей намагниченности. У образца $\text{La}_{0.815}\text{K}_{0.185}\text{MnO}_3$ проявляются при равных условиях более высокие значения намагниченности.

Полученные при двух температурах 2 и 300 К полевые зависимости намагниченности показывают (рис. 3.57-а), что при температуре 300 К образцы $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ имеют схожие магнитные характеристики, и только в полях выше 10000 Э (рис. 3.57-б) намагниченность образца с $x = 0.185$ становится выше, чем у образцов с $x = 0.1, 0.15$. Понижение температуры приводит к увеличению коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, причем наибольшими значениями обладает образец со значением $x = 0.185$.

Показана перспективность синтеза низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом наноразмерных манганитов тербия TbMnO_3 , TbMn_2O_5 , $\text{Tb}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ и лантана LaMnO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, где $x = 0.1, 0.15, 0.185$. Изучены температурные и полевые зависимости величин удельной

намагниченности полученных образцов. Выявлена зависимость магнитных характеристик от концентрации допирующих ионов серебра и калия в исследуемых манганитах.

3.5.2. Ферриты европия и висмута

Для получения насыщенных экстрактов с целью дальнейшего использования их для синтеза мультиферроиков на основе смешанных оксидов европия и железа, европия и висмута, тербия и висмута экстракционно-пиролитическим методом успешно, как показано в главе 1, может использоваться экстракция металлов нейтральными, анионообменными экстрагентами и β -дикетонами из хлоридных растворов. Используемые для синтеза экстракционные системы, состав указанных ферритов и условия их получения представлены в табл. 3.13. Экстракцию европия (III) осуществляли смешанными бензольными растворами ТАБАХ и АА или БК, АА и ДП или ДФГА, в том числе в присутствии в водной фазе полифункциональных органических соединений – ААм, ТГМАМ, ФЕН. Экстракцию висмута (III) осуществляли бензольными растворами МГК, ТАБАТ или ТАБАХ и АА. Железо (III) экстрагировали бензольным раствором ТОА.

Индивидуальные в соответствии с данными рентгенофазового анализа ферриты европия EuFeO_3 и $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с размерами частиц 5–20 нм синтезируются при соблюдении мольных соотношений $\text{Eu}:\text{Fe} = 1:1$ или $\text{Eu}:\text{Fe} = 3:5$ (соответственно) пиролизом смеси насыщенных экстрактов европия и железа с известной концентрацией при температуре 600°C и 700°C [420–422]. На рис. 3.57-а приведена микрофотография образца наноразмерного EuFeO_3 .

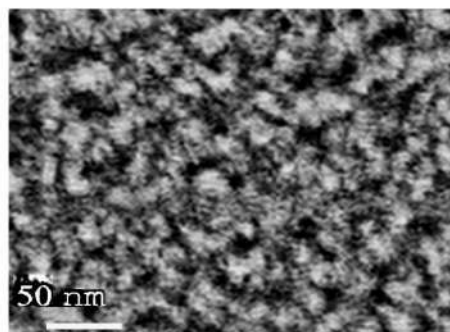
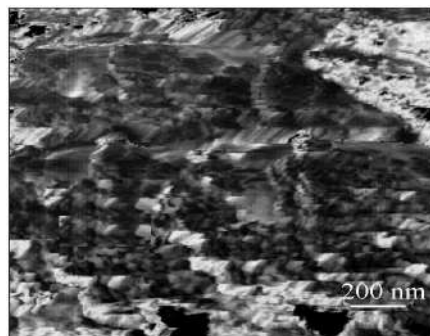
*a**б*

Рис. 3.57. Микрофотография образца EuFeO_3 (а) и SiO_2 с покрытием EuFeO_3 (б)

Экстракционно-пиролитическим методом были получены также образцы сложнооксидных нанокомпозиов европия и висмута, тербия и висмута, железа и висмута, которые методом рентгенофазового анализа были идентифицированы соответственно как $\text{Bi}_{0,775}\text{Eu}_{0,225}\text{O}_{1,5}$, BiTbO_3 и

BiFeO_3 [420–422]. По данным проведенных магнитных исследований установлено, что соединение $\text{Bi}_{0,775}\text{Eu}_{0,225}\text{O}_{1,5}$ является парамагнетиком. Наноразмерный мультиферроик BiFeO_3 относится к материалам, обладающим высоким значением электрического и магнитного упорядочения [376, 389].

Ферриты европия $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и EuFeO_3 относятся к ферромагнитным полупроводниковым материалам оксидной группы [423, 424]. Зависимости полной (I_s) и остаточной (I_{rs}) намагниченностей полученных экстракционно-пиролитическим методом наноразмерных $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и EuFeO_3 указывают на проявление зависящих от состава магнитных свойств (рис. 3.58). Для первого соединения наблюдается практически линейная зависимость полной намагниченности от величины постоянного магнитного поля, но поведение остаточной намагниченности указывает на проявление ферромагнитных свойств. Такое поведение полной и остаточной намагниченностей является характерным для нанокристаллических ферромагнитных структур и аморфных магнитных материалов.

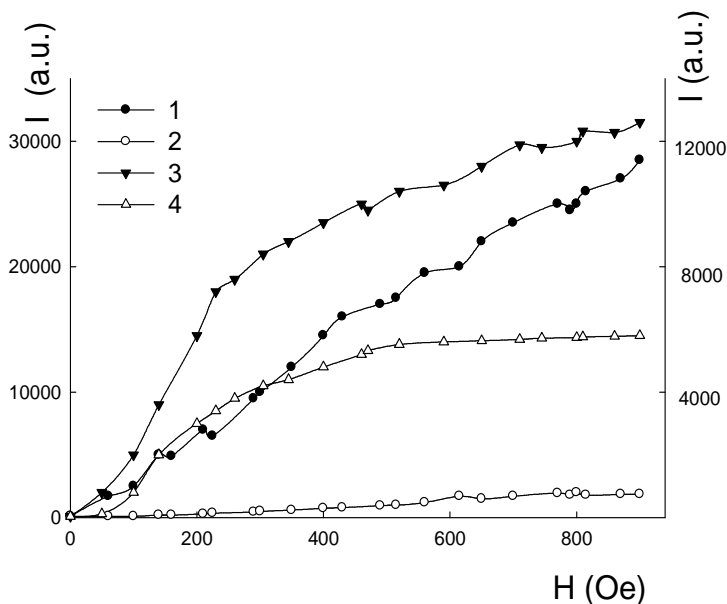


Рис. 3.58. Намагничивание соединений $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (1, 2) и EuFeO_3 (3, 4) в постоянном магнитном поле до $H = 900$ Э при комнатной температуре, 1, 3 — полная и 2, 4 — остаточная намагниченности; 1 у.е. = $1,2 \cdot 10^{-9}$ А/м²

Полученное экстракционно-пиролитическим методом магнитожесткое соединение EuFeO_3 , проявляет явно выраженные ферромагнитные свойства с достаточно высоким значением коэрцитивной силы (рис. 3.58, кривые 3,4). Образцы феррита европия EuFeO_3 , полученного экстракционно-пиролитическим методом, с размером частиц 10–20 нм имеют температуру блокировки, сопоставимую или превышающую 300 К, то есть

проявляют ферромагнитные свойства уже при комнатной температуре. Максимальная величина коэрцитивной силы при комнатной температуре (300 К) достигает 2068 Э, а полная намагниченность $\sim 0,35$ э.м.е./г.

Исследованы магнитные характеристики двух образцов феррита европия EuFeO_3 , полученных различными способами: совместным гидролизом солей – хлоридов европия и железа – с последующим прокаливанием при 700 °С и диспергированием в этиловом спирте и экстракционно-пиролитическим методом [424, 425]. По данным АСМ, размер частиц образца, полученного в первом случае составляет ~ 3 мкм (№ 1), во втором -10–20 нм (№ 2). На рис. 3.59-3.61 приведены кривые гистерезиса при 2 К и 300 К, а также зависимости удельной намагниченности от температуры для образцов EuFeO_3 № 1 и № 2.

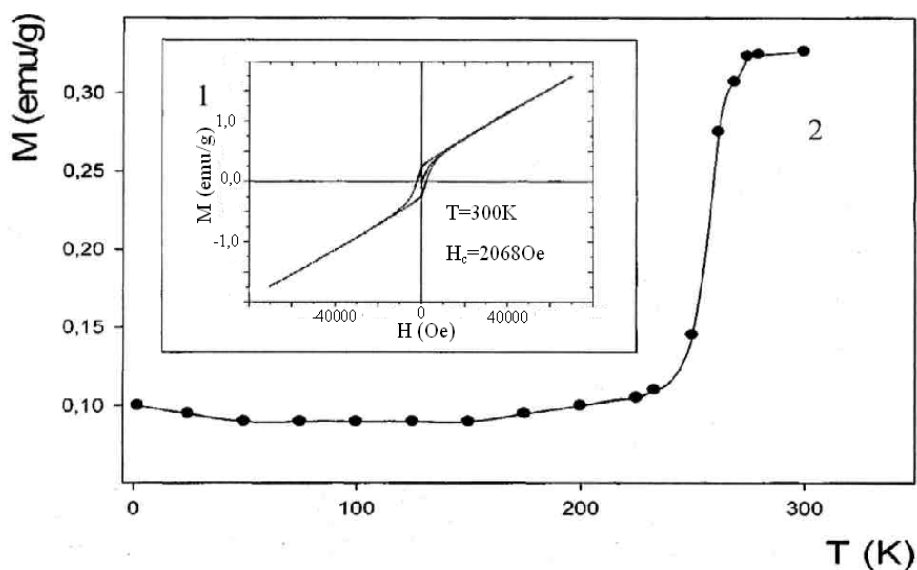


Рис. 3.59. Зависимость удельной намагниченности образца EuFeO_3 от напряженности магнитного поля при 300 К (1) и температуры в поле 3000 Э (2)

Наличие петли гистерезиса и высокие значения коэрцитивной силы при 300 К (рис. 3.60, кривая 1) позволяют отнести образец № 1 EuFeO_3 к магнито жестким материалам ($H_c > 126$ Э). Полученная температурная зависимость намагниченности (рис. 3.60, кривая 2) позволяет предположить, что образец EuFeO_3 № 1 относится к сложным магнитным структурам.

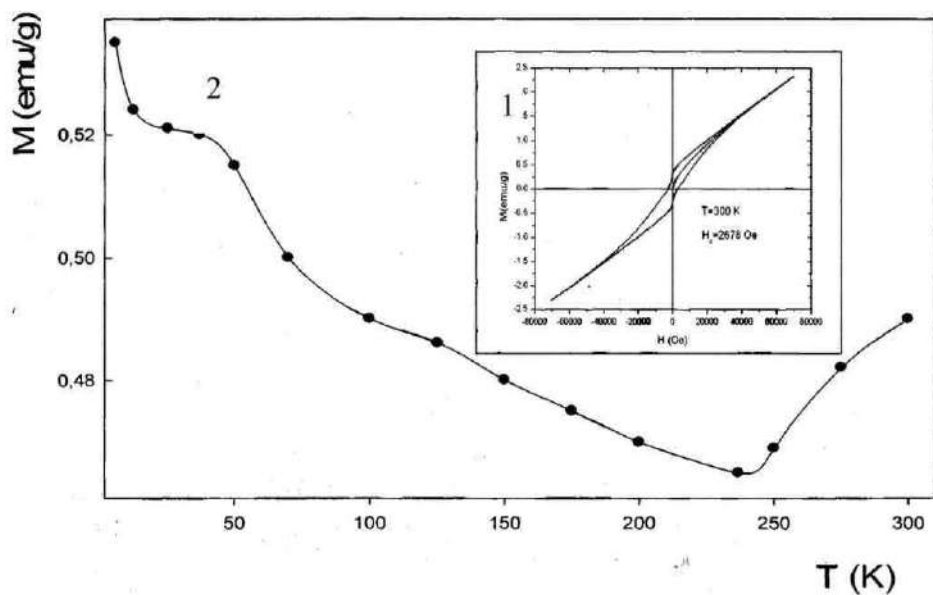


Рис. 3.60. Зависимость удельной намагниченности образца № 1 EuFeO_3 от напряженности магнитного поля при 300 К (1) и температуры в поле 3000 Э (2)

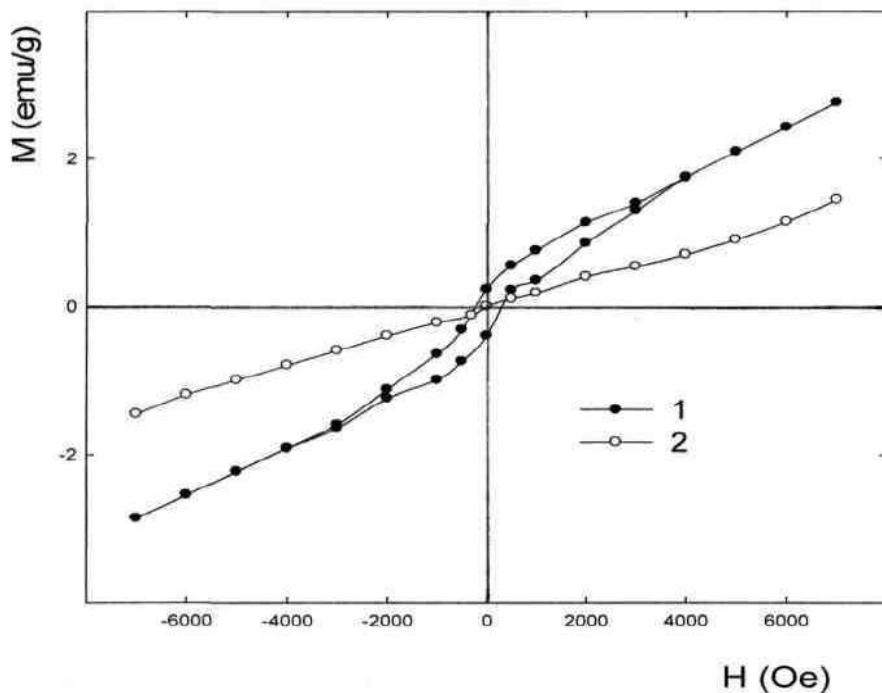


Рис. 3.61. Зависимость удельной намагниченности образцов EuFeO_3 № 1 (1) и № 2 (2) от напряженности магнитного поля при 2 К

Данные магнитные структуры в температурной области между T_N и T_I ($0 < T_I < T_N$) являются антиферромагнетиками, а ниже T_I становятся ферромагнетиками. Это предположение подтверждает наличие петли гистерезиса у соединения № 1 при температуре 2 К (рис. 3.61, кривая 1). Сужение петли гистерезиса в центральной части, а также некоторое ее смещение свидетельствуют о конкуренции между антиферромагнитным и ферромагнитным взаимодействием. Образец феррита европия EuFeO_3 № 2, полученный экстракционно-пиролитическим методом, может быть так же, как и образец EuFeO_3 № 1, отнесен к магнито жестким материалам при температуре 300 К (рис. 3.59). Однако в соединении № 2 уменьшение температуры приводит к достаточно резкому уменьшению намагниченности коэрцитивной силы (рис. 3.59, кривая 2). Такое температурное поведение намагниченности может свидетельствовать о том, что ниже 230 К соединение обладает слабым ферромагнетизмом. Таким образом, в данном случае закономерно прослеживается влияние размерного фактора на магнитные характеристики феррита EuFeO_3 . Следует отметить, что при комнатной температуре существует критический размер однодоменности магнитных соединений, а также критический суперпарамагнитный размер, имеющий значение от 10 нм до 100 нм в зависимости от состава соединения [425].

Получены покрытия мультиферроика EuFeO_3 на кварцевом стекле и аморфной двуокиси кремния [424, 427]. Покрытия на кварцевом стекле получали многократным нанесением смеси насыщенных экстрактов европия и железа при соблюдении мольных соотношений $\text{Eu}:\text{Fe} = 1:1$ с последующим подсушиванием и пиролизом прекурсоров при температуре 700 °С (табл. 3.13). Пропитку образцов аморфной двуокиси кремния проводили встряхиванием с той же смесью насыщенных экстрактов и пиролизом при 700 °С (табл. 3.13). Микрофотография образца SiO_2 с покрытием EuFeO_3 приведена на рис. 3.62-б.

Совмещая методы экстракционно-пиролитического синтеза и плазменно-электролитического оксидирования получены слоистые покрытия с нанесенными на поверхность TiO_2 /Ti участками EuFeO_3 (рис. 3.62) [426–428]. После нанесения EuFeO_3 образцы приобретают слабые ферромагнитные свойства. В зависимости от условий модифицирования и температуры коэрцитивная сила для сформированных композитов находится в пределах 45–78 Э и незначительно отличается при измерениях при 340 и 3 К. При 3 К величина коэрцитивной силы выше примерно в 2 раза, чем при 340 К.

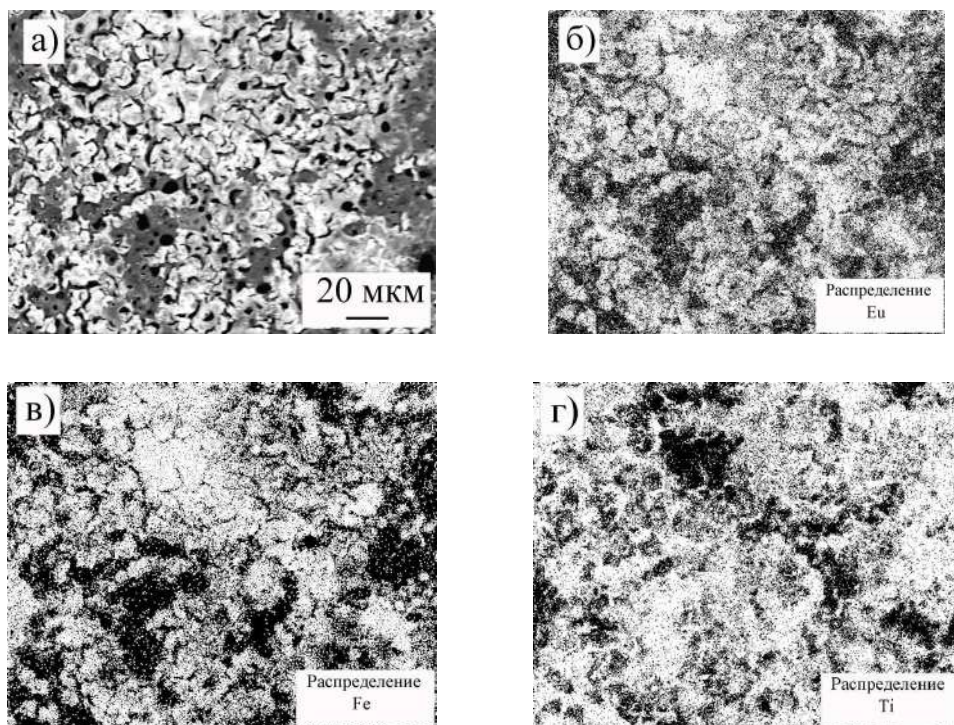


Рис. 3.62. Поверхность покрытия после пятикратного нанесения экстракта и отжига. Фазовое представление (а), карты распределения (светлая окраска) по поверхности европия (б), железа (в) и титана (г)

Температурное поведение величины намагниченности композитов отлично от температурного поведения намагниченности свободных порошков феррита европия, состоящих из наночастиц размерами 5–20 нм, полученных экстракционно-пиролитическим методом [424]. В последнем случае при температурах ниже ~230 К порошки проявляли слабые ферромагнитные свойства, при более высоких температурах ферромагнетизм порошков быстро возрастал (рис. 3.63). Как отмечалось выше, максимальная величина коэрцитивной силы для порошка EuFeO_3 при комнатной температуре (300 К) достигает 2068 Э, а полная намагниченность ~ 0,35 э.м.е./г.

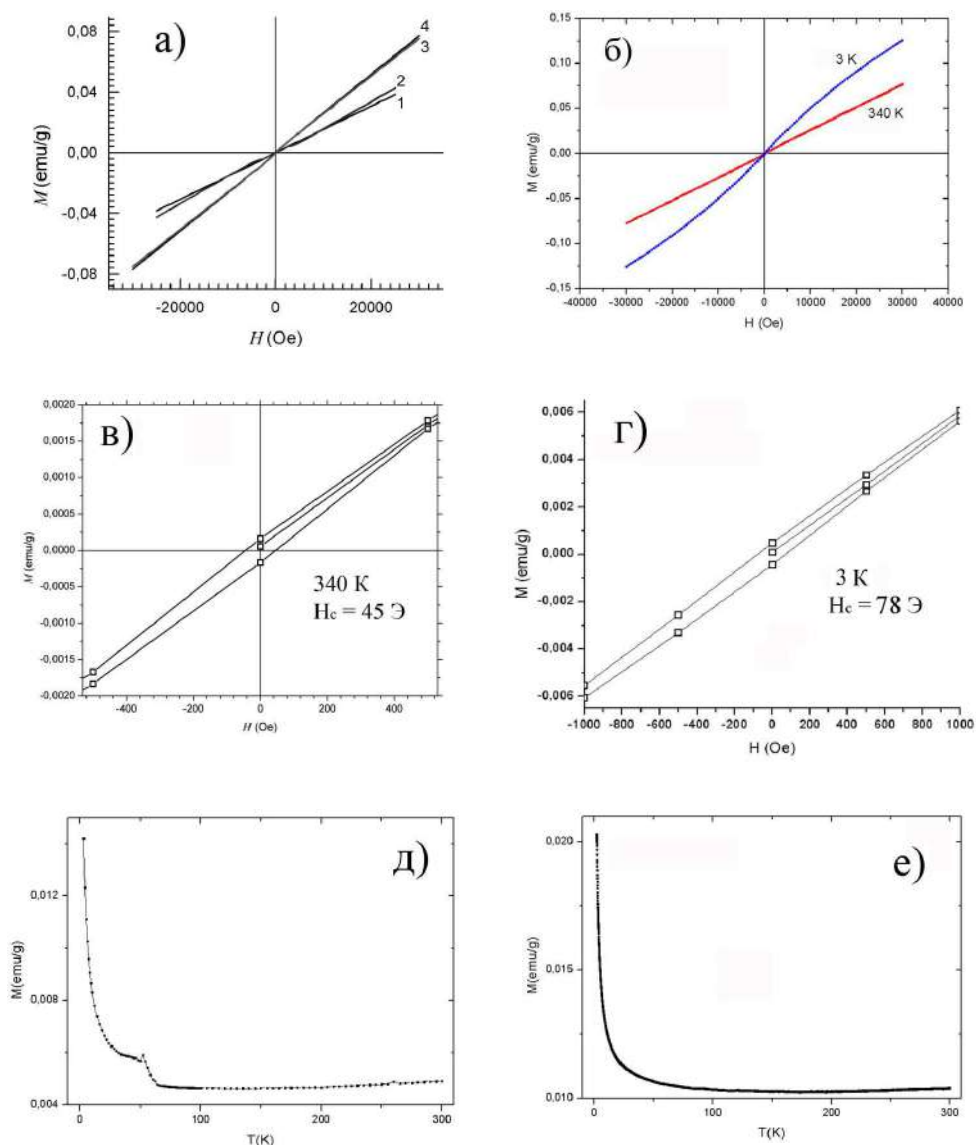


Рис. 3.63. Кривые намагниченности образцов, (а): 1 – титана; 2 – титана с базовым покрытием; 3 – модифицированных 3- и 4-модифицированных 5-кратным нанесением экстракта с последующим отжигом.

Кривые намагниченности образца с 3-х кратным нанесением экстракта при температуре 340К и 3К (б, в, г), в области малых полей (в, г).

Температурные зависимости намагничивания образцов в поле $H = 3000$ Э: (д) – 3-кратное и (е) – 5-кратное нанесение экстракта

Полученные [426] слоистые металлооксидные композиты с участками нанесенного феррита европия на поверхности проявляют слабые ферромагнитные свойства в интервале температур 3–300 К. Единственно, можно отметить тенденцию возрастания величины намагниченности в области температур более 200 К (рис. 3.63-д, е). Отличие температурных зави-

симостей магнитного поведения наноразмерных порошков EuFeO_3 и нанесенного на покрытие преимущественно состоящее из TiO_2 , феррита европия, по-видимому, связано как с размерными эффектами, так и влиянием подложки на состав, структуру и свойства, а также со сложным строением нанесенного и отожжённого слоя и наличием в его составе восстановленного железа.

Люминесцентные характеристики полученных образцов покрытий EuFeO_3 на подложке TiO_2/Ti оценивали по спектрам возбуждения и люминесценции при 300 К (рис. 3.64).

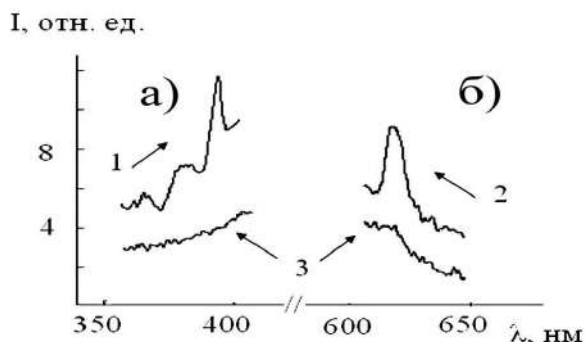


Рис. 3.64. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) образцов с нанесенным слоем EuFeO_3 (1, 2) и для базового покрытия (3)

В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции покрытия EuFeO_3 на подложке TiO_2/Ti (кривая 1, рис. 3.64-а), в отличие от исходной подложки TiO_2/Ti , наблюдаются интенсивные полосы ($\lambda_{\text{max}} = 380$ нм и 400 нм), указывающие на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион Eu^{3+} . Одновременно проявление в спектре возбуждения люминесценции ряда широких поло ($\lambda_{\text{max}} = 360\text{--}380$ нм) обусловлено присутствием в составе образцов трехвалентного железа, а также внутриконфигурационными f-f переходами иона Eu^{3+} . В спектре люминесценции покрытия EuFeO_3 на подложке TiO_2/Ti (кривая 2, рис. 3.64-б) регистрируется характерная для иона Eu^{3+} полоса свечения с максимумом ≈ 620 нм, соответствующая переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Следует отметить, что интенсивность свечения и характер спектров люминесценции образцов покрытий EuFeO_3 , полученных при разных температурах отжига в интервале $550\text{--}700^\circ\text{C}$ нанесенных экстрактов и разным количестве циклов нанесения покрытий не меняются.

Известно, что возникновение в объемных поликристаллических образцах мультиферроика BiFeO_3 магнитоэлектрического эффекта в большом температурном интервале, в том числе, при комнатных температурах, невозможно [376, 391, 394, 429, 430]. Он наблюдается в наноразмерных образцах, например, нанесенных на инертные подложки пленках BiFeO_3 толщиной в десятки и сотни нанометров. Причина – наличие в

объемных образцах пространственно-модулированной спиновой структуры циклоидного типа [376, 391, 394, 429, 430]. Разрушение спиновой циклоиды может быть вызвано, в частности, замещением ионов висмута ионами редкоземельных элементов [430]. Показано, что поликристаллические образцы $R_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$, где $R = \text{Nd, La}$, или La и Gd , $x = 0.05\text{--}0.2$, синтезированные на основе BiFeO_3 по стандартной керамической технологии, в отличие от чистого объемного антиферромагнитного феррита висмута обнаруживают слабые ферромагнитные свойства. Аналогичные свойства установлены в настоящей работе и для нанесенного на подложку из оксида титана феррита европия. Известные из литературы и полученные результаты дают основание считать, что сформированные сочетанием методов ЭП и ПЭО композиты $\text{EuFeO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ могут быть проверены на предмет проявления магнитоэлектрического эффекта в широком температурном интервале.

Получены наноразмерные сложнооксидные композиты европия и висмута, ферриты европия и висмута, обладающие магнитными свойствами. Установлено влияние размерного фактора на магнитные характеристики феррита EuFeO_3 . Образцы феррита европия EuFeO_3 , полученного экстракционно-пиролитическим методом с размером частиц 10–20 нм проявляют ферромагнитные свойства уже при комнатной температуре (300 К). Максимальная величина коэрцитивной силы при комнатной температуре достигает 2068 Э, а полная намагниченность $\sim 0,35$ э.м.е./г. Это свидетельствует о возможности использования экстракционно-пиролитического метода для получения перспективных потенциальных магнитных материалов.

3.6. Биомедицинские материалы

В последние десятилетия во всем мире ведутся поиски материалов с целью использования их в травматологии, ортопедии и стоматологии [431–436]. Расширение списка материалов, отвечающих различным задачам современной медицины и максимально удовлетворяющих требованиям конкретного клинического случая, является одним из приоритетных направлений современного медицинского материаловедения. Исследования и разработка материалов для замены или регенерации костной ткани считаются наиболее перспективными. В клинической практике широко используются материалы регенеративного действия, способствующие восстановлению структурной и функциональной целостности костных тканей за счёт стимуляции собственных остеогенных клеток и активизации их синтетической и секреторной способности. Такие материалы подобны составу естественной костной ткани, поэтому биосовместимы, не вызывают негативных аллергических, иммунологических реакций, не обладают канцерогенным и мутагенным свойствами и хорошо интегри-

руются в процесс образования кости. Они могут быть представлены биостеклами, биокерамикой, стеклокерамикой и композитами [431–441].

Наиболее близкими минеральной составляющей костной ткани и сходными с ней по структуре являются материалы на основе гидроксиапатита (ГАП) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и трикальциевого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [431]. В составе биологического ГАП обнаруживаются различные ионы-заместители. Наиболее распространенным заместителем в кристаллической решетке биологического гидроксиапатита является карбонат-ион, достигающий 2–8% от суммарной массы костного минерала [442]. Наряду с фосфат- и карбонат-ионами костный минерал содержит большое число других неорганических ионов, таких как натрий, магний, стронций, цинк, медь, железо, хлорид- и фторид-ионы в разных количествах [443]. Известно, что указанные элементы влияют на такие характеристики костного минерала, как кристалличность, поведение при разрушении и механические свойства [444]. Описаны биологические эффекты неорганических соединений, влияющие на процессы, связанные с образованием кости, важные для терапии болезней и разрушения костей. Примером такой терапии является клиническое применение ранелата стронция для лечения остеопороза [445]. Эти результаты указывают на возможность использования покрытий из ГАП с добавками фосфата стронция для улучшения фиксации имплантов в остеопорозной кости. Введение в гидроксиапатит допирующих неорганических соединений, которые либо присутствуют в кости, либо обладают способностью влиять на ее развитие, привлекательно для лечения болезней при повреждении костей, поэтому разрабатывается ряд кальцийфосфатных заменителей кости на основе ГАП с такими неорганическими ионами-добавками, как медь, цинк, стронций, карбонат и других [446–449].

Помимо биоактивных кальцийфосфатных материалов широкое распространение приобрели биоинертные керамические материалы, а также композиты включающие биоинертную подложку и биоактивное покрытие. С этой целью практическое применение находят биodeградирующие фосфатные и силикатные стёкла [440, 450–454]. При этом легирование кальций фосфатной биокерамики оксидами металлов, кремния или бора позволяет дополнительно придавать ей такие свойства, как антимикробная активность [455–457] и рентгеноконтрастность [458].

Состав биостекол с оптимальными биосовместимыми свойствами (отсутствие токсичности, биоактивность в процессах остеокондукции и остеоиндукции, биорезорбируемость) под маркой «45S5 Bioglass» включает в мас. %: 45% SiO_2 , 24.5% Na_2O , 24.5% CaO , 6% P_2O_5 [453, 458]. В биостекла основного состава, как и в ГАП, вводят легирующие элементы, расширяющие или улучшающие функциональные свойства биостекол [438–440, 450–453, 457–462]. Цикл работ [463–465] посвящен получению биоактивных стекол в системе $\text{SiO}_2\text{-ZnO-CaO-SrO-P}_2\text{O}_5$ замещением оксида цинка оксидом тантала. Авторы показали, что введение оксида тан-

тала в сетку стекла делает его рентгеноконтрастным, а также приводит к изменению прочностных характеристик и растворимости. Полученные стекла обладают антибактериальной и противогрибковой активностью и не оказывают токсического действия по результатам теста на цитотоксичность. Обнаружено также, что введение оксида тантала в силикатную стеклокерамику с одной стороны улучшает её механические свойства, а с другой стороны подавляет биоактивность [466].

Близость химических и минералогических составов биостекол к составу костей обуславливает их биологическую совместимость с физиологической средой человеческого организма. Существенным недостатком биостекол является то, что их механические свойства – низкая прочность на растяжение и сопротивление к удару, хрупкость – уступают механическим свойствам костной ткани. Это не позволяет использовать биостекла для изготовления имплантов несущих костей.

Для костного эндопротезирования используют более прочную пористую биоинертную керамику, которую пропитывают шихтой, например, выше приведенного состава с последующим обжигом для получения биоактивного кальцийфосфатного слоя [431–437, 441, 449, 451]. Примером такой керамики служат материалы на основе оксида алюминия Al_2O_3 , которые благодаря своей химической инертности и высокой прочности являются привлекательными в качестве имплантов [437]. Таким образом, возникает необходимость нанесения на импланты из биоинертной керамики биосовместимых покрытий, которые не оказывают отрицательного действия на живой организм и стимулируют процессы регенерации ткани. Керамическая подложка придает изделию необходимую прочность, а покрытие обеспечивает высокую биосовместимость.

Выбор металлов и сплавов в качестве биоматериалов, в частности в стоматологии и сердечно-сосудистой хирургии, определяют три фактора: физические и механические свойства, изменение свойств в процессе эксплуатации и биосовместимость [432, 467]. Анализ материалов, применяемых для изготовления имплантатов, показал, что на их биосовместимость и после имплантационные осложнения, в частности тромбогенность и тканевую реакцию, значительное влияние оказывают такие факторы, как химический состав сплавов и состояние поверхности стентов, изготовленных из этих материалов [432, 467]. Наиболее перспективными материалами для изготовления имплантатов являются аустенитная нержавеющая сталь, кобальтохромовые сплавы, нитинол, тантал, титановые и магниевые сплавы [432, 468–473].

Наибольшее распространения имеют титановые импланты с биоактивными покрытиями [432, 434, 437, 448, 449, 471]. Медицинские показатели применения титановых имплантатов, как уже отмечалось, повышают, нанося на их поверхность функциональные покрытия, например, содержащие фосфаты кальция [432, 434, 437, 472] или оксид тантала Ta_2O_5 [448, 467, 471]. На поверхности изделий из титана покрытия, включаю-

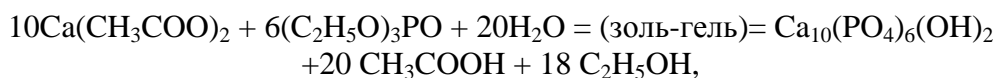
щие в состав фосфаты кальция позволяет формировать метод плазменно-электролитического оксидирования, в том числе в сочетании с экстракционно-пиролитическим методом [260–262, 339–342, 379, 472].

Покрyтия с фосфатами кальция повышают, как уже отмечалось выше, биосовместимость титановых имплантатов с костной тканью. Покрyтия с оксидами тантала, являясь биоинертными по отношению к живой ткани, увеличивают химическую стойкость имплантатов, позволяют придать их поверхности, после соответствующей обработки, медленно релаксирующий электрический заряд (электретные свойства Ta_2O_5), положительно влияющий на взаимодействие клеток живой ткани с имплантатом. В частности, присутствие Ta_2O_5 в составе композиционного покрытия на никелиде титана способствует большей адсорбции положительно заряженных белков из питательных сред, а более высокая плотность отрицательного заряда на поверхностях с покрытием гидроксиапатит- Ta_2O_5 способствует большей адсорбции ионов Ca^{2+} из SBF-раствора [473–474]. Таким образом, комбинированное покрытие титановых имплантов благодаря слою из Ta_2O_5 обеспечивает хорошую устойчивость к коррозии, в то время как биологически активный наружный кальций-фосфатный слой дополнительно повышает биосовместимость *in vitro*. Кроме того, оксид тантала в составе биоматериалов является рентгеноконтрастным агентом для высокоэффективной рентгеновской компьютерной томографии (КТ), что необходимо для визуализации процессов взаимодействия тканей организма с имплантами [475]. Препараты на основе наночастиц оксида тантала перспективны для локальной радиомодификации [476]. Установлено, что они образуют оболочки вокруг ядер клеток и повышают эффективность при лучевой терапии за счет генерации вторичных электронов [477, 478]. Цементы, содержащие оксид тантала, показывают хорошие рентгеноконтрастность и биоактивность [479]. Пористая биоинертная керамика из оксида тантала может быть химически активирована щелочной гидротермальной обработкой. При этом на поверхности такой керамики в среде SBF образуются фосфаты кальция, что подтверждает биоактивность полученных образцов. Биопокрyтия, одновременно содержащие фосфаты кальция и оксид тантала, то есть сочетающие свойства присущие фосфатно-кальциевому слою и слою из оксида тантала, могут быть перспективными для нанесения на титановые и стальные подложки с целью получения имплантов разного назначения.

3.6.1. Нанодисперсные порошки гидроксиапатита и стронций замещенного гидроксиапатита

Синтез фосфатов кальция, в том числе гидроксиапатита, осуществляют чаще всего в водных растворах с использованием процессов гидролиза и осаждения. Сложность одновременного контроля большого числа управляющих параметров (рН, состав и концентрации реагентов и примесей, порядок и скорость перемешивания, температура, время) синтеза

гидроксиапатита методом осаждения из водных растворов на практике может привести к плохой воспроизводимости состава и морфологии частиц [480]. Некоторые недостатки присущи также другим методам синтеза, а именно высокотемпературным твердофазным (системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$) и золь-гель технологии. Твердофазный метод синтеза требует продолжительного отжига при высоких температурах и приводит к получению крупнокристаллических материалов. Золь-гель методы [481–483] осушаемые, например, по схеме:



как правило, отличаются длительностью процесса и многостадийностью.

Как было показано в [484, 485], наиболее удобным методом получения нанодисперсных порошков гидроксиапатита и других фосфатов кальция является пиролиз органических растворов, содержащих карбоксилаты кальция и трибутилфосфат с заданным соотношением ТБФ: Са (метод А). В качестве растворителей карбоксилатов кальция, например, олеата кальция и ТБФ могут быть использованы толуол, скипидар и другие. В зависимости от соотношения в органическом растворителе ТБФ: Са возможно получение различных фосфатов, таких как трикальциевый фосфат, пирофосфат кальция, гидроксиапатит. Кроме того, эта методика позволяет получать частично замещенный гидроксиапатит, в частности на карбонато-группу, а также вводить в виде карбоксилатов допирующие элементы, такие как магний, стронций, цинк, медь, железо и другие металлы. Например, в [446] показаны преимущества использования стронцийзамещенного ГАП в ортопедии. После 12 недель лечения импланты с покрытиями на основе ГАП, содержащие 10% $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, показали улучшенную остеоинтеграцию по сравнению с ГАП, а удельная плотность костной ткани и контакт кость-имплант возрастало на 70,9% и 49,9% по данным гистоморфометрии, отношение объема костного вещества и процент остеоинтеграции на 73,7 и 45,2% по данным микро-СТ определения, а максимальная выталкивающая сила и предельная сила сдвига на 107,2 и 132,9%.

При пиролизе раствора олеата стронция с ТБФ образуется соединение состава $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, изотипное гидроксиапатиту [484]. При смешении растворов стронция и кальция получены образцы гидроксиапатита, в котором атомы кальция частично замещены на стронций, с содержанием стронция от 10 до 50%. Такие количества вводимого стронция не имеют практического значения, но демонстрируют возможности метода. Рентгенографические данные (рис. 3.65) указывают на то, что с увеличением количества Sr-замещенного катиона в ГАП происходит увеличение параметров элементарной ячейки без изменения симметрии кристалла (табл. 3.13).

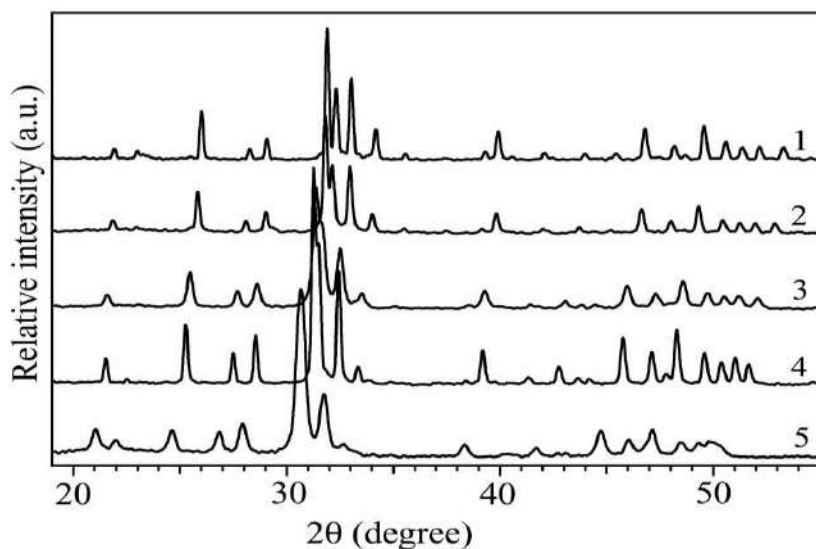


Рис. 3.65. Дифрактограммы: 1 – 100% ГАП; 2 – 90% ГАП + 10% $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; 3 – 60% ГАП + 40% $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; 4 – 50% ГАП + 50% $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; 5 – 100% $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Таблица 3.13

Изменение параметров элементарной ячейки $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ при замещении Ca на Sr.

Образец	$a = b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,407	6,871
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 10\% \text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,432	6,897
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 40\% \text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,549	7,014
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 50\% \text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,573	7,072
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,763	7,241

Фосфаты меди и цинка получены аналогично пиролизом растворов олеатов этих металлов с ТБФ. При этом в случае меди образуется $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$. Отличительной особенностью синтеза фосфата цинка является то, что при осаждении олеата цинка, в случае взаимодействия олеата натрия с хлоридом цинка, осадок захватывает ионы натрия. В результате при пиролизе раствора олеата цинка с ТБФ образуется соединение состава $\text{Na}_9\text{Zn}_{21}(\text{PO}_4)_{17}$. Для допирования ГАП этими металлами, как и в случае со стронцием, достаточно вводить необходимые количества растворов олеатов этих металлов с ТБФ в растворы кальция с последующим их пиролизом. Таким образом, предлагаемая методика весьма удобна и является универсальной для получения материалов на основе гидроксипатита, допированных стронцием, медью и цинком.

Другим удобным методом получения гидроксиапатита является растворение солей или гидроксида кальция непосредственно в олеиновой кислоте при 200°C с последующим добавлением рассчитанных количеств ТБФ (Метод Б). Для этого были использованы соли: хлорид, нитрат и ацетат кальция. В результате исследования фазового состава полученных продуктов установлено, что в случае использования нитрата и ацетата кальция образуется ГАП, а в случае хлорида кальция ГАП с примесью хлорапатита состава $\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$ [486]. Следует отметить, что эти два метода приводят к образованию частиц ГАП с разными размерами и морфологией рис. 3.66 и 3.67).

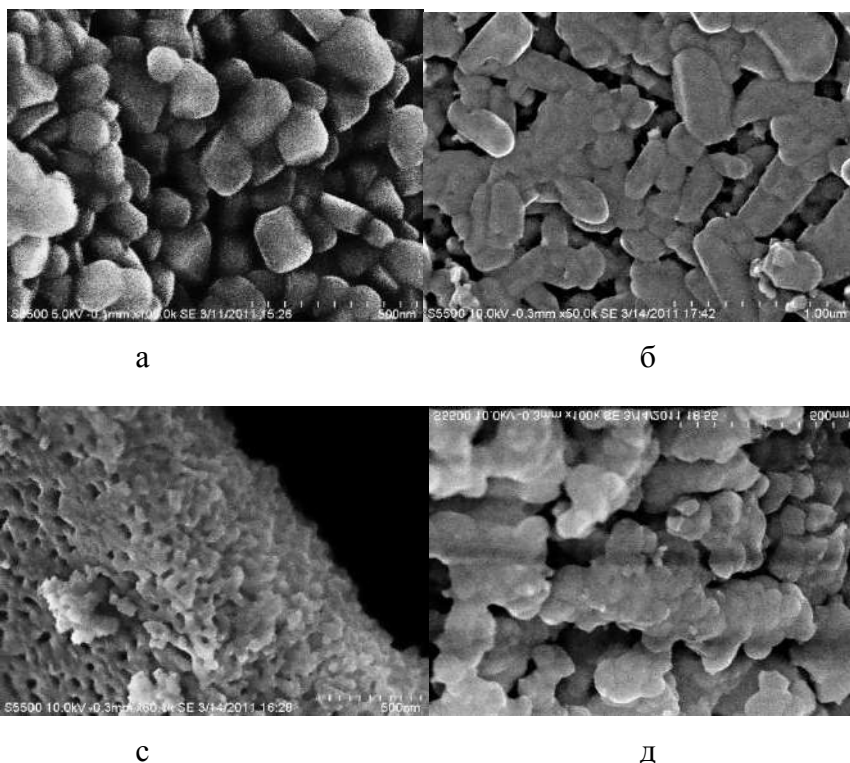


Рис. 3.66. Микрофотографии порошков:
а – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$ (метод Б), б – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (метод А),
в – $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (метод А), д – 50% $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 50\%$ $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (метод А).

Образец $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (рис. 3.66-а) представлен слипшимися частицами, имеющими удлиненную, оплывшую, близкую к призматической форму. Среднестатистические размеры частиц $-150 \times 150 \times 300$ нм. Слипшиеся частицы образуют пористый агломерат со щелевидной формой пор, средняя ширина которых 100 нм. Образец 50% $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 50\%$ $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (рис. 3.66-б) состоит из слипшихся между собой комков частиц. Поперечные размеры комков 100–300 нм. Размеры частиц, составляющих комки, равны 50 ± 20 нм. Слипшиеся комки образуют

пористый агломерат с размерами пор 100 нм. Таким образом, при замещении кальция стронцием происходит уменьшение размера частиц ГАП, что согласуется с данными [446].

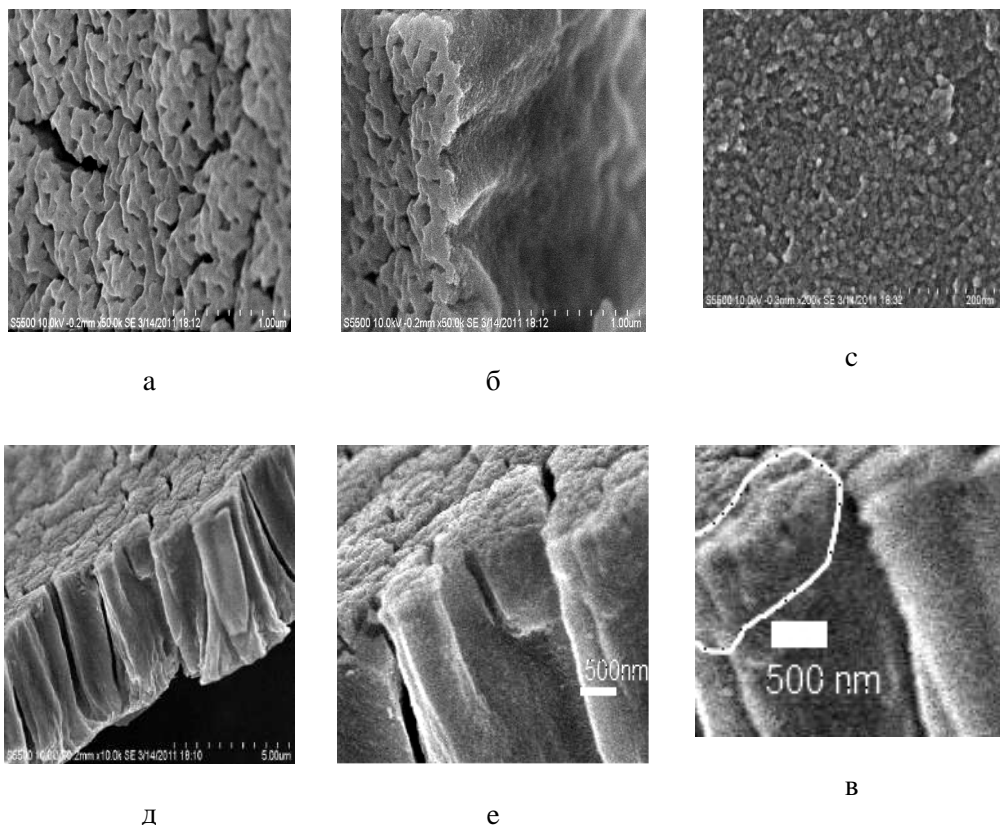


Рис. 3.67. Микрофотографии порошка $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Метод Б).

В отличие от образца, полученного методом А, образец, полученный методом В, представлен в виде плотной массы, состоящей из прилегающих одна к другой частиц с размерами не более 20 нм (рис. 3.67-а). Вещество сформировано в виде растрескавшегося слоя. Верхняя часть слоя покрыта пористой коркой, со средним размером пор 50 нм (рис. 3.67-б).

3.6.2. Покрyтия с фосфатами кальция и оксидом тантала на титане

Материалы с покрытиями, содержащими оксид тантала Ta_2O_5 , благодаря его уникальным свойствам, в частности био- и химической инертности, широко используются, как отмечалось выше, в медицинских целях. Свойства покрытий из Ta_2O_5 на различных подложках зависят от стехиометрии, микроструктуры, толщины и гомогенности пленки и других характеристик покрытий, которые в свою очередь определяются методами их получения. Для получения покрытий из Ta_2O_5 используют химическое

осаждение или осаждение из газовой фазы, электрохимическое или микроплазменное оксидирование и различные способы распыления [432, 486–488]. Эффективным способом получения биоактивных покрытий на титановых имплантатах является комбинация методов плазменно-электролитического оксидирования и экстракционно-пиролитического [260–262, 489, 490].

Комбинированные покрытия формировали на плоских образцах технического титана ВТ1-0 размером $2.2 \times 2.2 \times 0.1$ см. Плазменно-электролитическое оксидирование титановых образцов выполняли в соответствии с описанным в [472] подходом. Сформированные в течение 5 мин ПЭО-покрытия на титане имели толщину 15 ± 2 мкм и содержали, ат. %: 65.7 O; 5 P; 2.5 Ca; 17.6 Ti. Согласно данным рентгенофазового анализа покрытия состоят из кристаллической фазы TiO_2 в рутильной и анатазной модификации. Рельеф ПЭО-покрытий приведен на рис.133- а. На поверхности выделяются поднятия с порой на вершине и пониженные участки («долины») также пронизанные порами. Радиусы пор от 5 мкм и ниже.

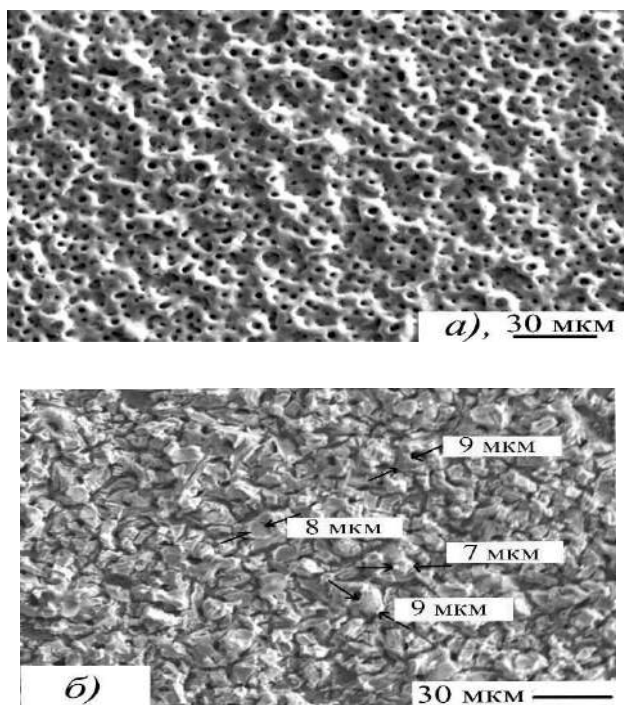


Рис. 3.68. Поверхность покрытий: а) Ca-, P-содержащих исходных; б) после дополнительного нанесения Ta-содержащей пасты и отжига

С целью модификации сформированного ПЭО-покрытия на его поверхность наносили Ta-содержащую пасту органического состава. Для получения пасты [491] использовали 0,0027 М раствор тантала приготовленный сплавлением танталовой кислоты и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Сплав выщелачивали 50 мл раствора, содержащего 50 г/л оксалата аммония. Тантал практиче-

ски полностью извлекается из оксалатного водного раствора 2,5%-ным бензольным раствором ТАБАХ. Однако данные рентгенофазового исследования продуктов пиролиза таких экстрактов показали, что на подложке кроме оксида тантала присутствует оксихлорид тантала. При использовании в качестве экстрагента триалкилбензиламмонийсульфата, полученного обработкой ТАБАХ 0,1 М серной кислотой, присутствия хлоридов в покрытии по данным рентгенофазового анализа не наблюдается. Органическую фазу после отделения от водной упаривали до состояния пасты при температуре 30–60 °С. Полученную пасту наносили на подложки, попеременно чередуя несколько раз нанесение и подсушивание до получение однородного слоя и полученный прекурсор подвергали пиролизу в муфельной печи при температуре 650–700 °С в течение 1 ч.

После нанесения Та-содержащей пасты и отжига на поверхности образуется дополнительный слой («корка») (рис. 3.69-б). Причем, образовавшаяся корка не равномерно сплошная, а состоит из отдельных плотных участков и разделяющими их понижений. На поверхность выходят круглые поры. Характерные геометрические размеры сплошных участков и понижений составляют ~ 10 мкм, пор – от 10 мкм и меньше (рис. 3.69-б, рис. 3.69-а). Такое строение модифицированной поверхности, по-видимому, определяется тем, что Та-содержащая паста с органическим растворителем лучше смачивает отдельные участки поверхности исходного Са-содержащего покрытия и собирается на этих участках в капельки в процессе отжига.

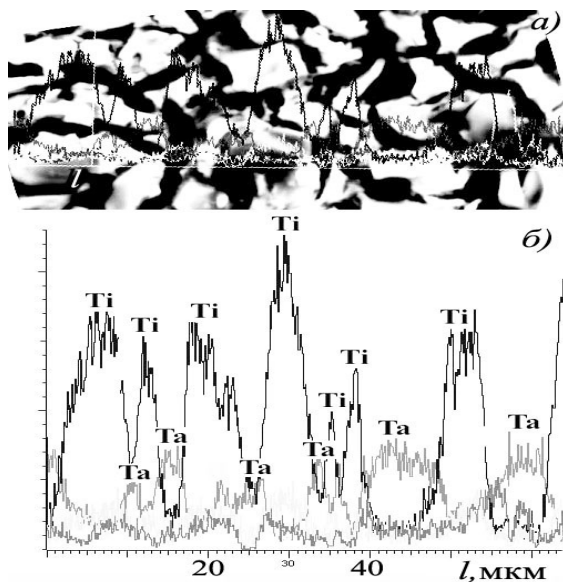


Рис. 3.69. Распределение Та и Тi по поверхности модифицированных покрытий:
а) рельеф поверхности при съемке в первичных электронах (фазовое представление), *l* – линия определения концентраций элементов;
б) профиль распределения элементов по линии *l*

Толщина модифицированного покрытия, определенная вихретоковым толщиномером, равна 28 ± 2 мкм и совпадает с толщиной, определенной с помощью конфокального микроскопа на сколе покрытия, образовавшегося в результате механической резки образца, и равной 32 ± 4 мкм (рис. 3.70). По данным рентгенофазового анализа модифицированное покрытие наряду с фазами оксида титана в анатазной и рутильной модификациях исходного ПЭО-покрытия содержит оксид тантала Ta_2O_5 .

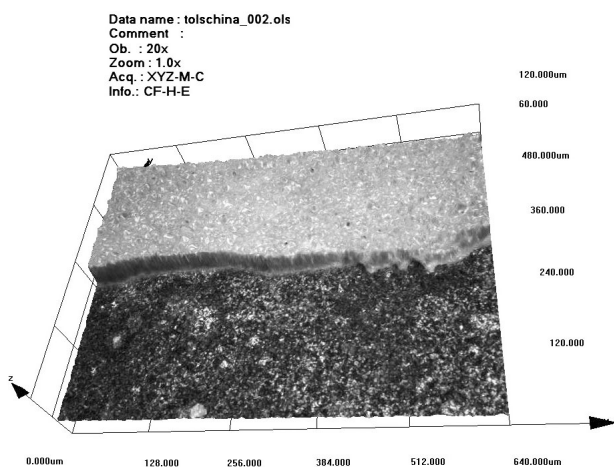


Рис. 3.70. Скол модифицированного покрытия при резке образца.

Таким образом, учитывая, что исходное ПЭО-покрытие имело толщину 15 мкм, толщина дополнительного слоя, образованного в условиях эксперимента после отжига Та-содержащей пасты, равна 13–17 мкм. Очевидно, что толщиной дополнительного слоя можно управлять, повторяя циклы «нанесения пасты-отжига» или регулируя толщину наносимого слоя пасты. Содержание элементов на поверхности модифицированных танталом покрытий по данным микронзондового рентгеноспектрального анализа, полученное усреднением при сканировании пяти площадок размером 300×200 мкм² и в «точках» (фокусирование зондирующего луча в пятно диаметром ~1 мкм) на поднятиях и понижениях приведено в табл. 3.14.

Таблица 3.14

Усредненный элементный состав (ат.%) поверхностного слоя покрытия

Объект	C, ат.%				
	O	Ti	Ta	Ca	P
Сканирование по площади	65.6	14.9	13.4	2.6	2.8
Поднятие	67.9	2.8	27.9		
Впадина	47.0	16.4	30.1	2.3	1.0

Содержание титана, определенное при сканировании по площади (усредненное значение), близко по величине к определенному во впадинах и более чем в пять раз выше, чем в поднятиях. Напротив, содержание тантала, усредненное по поверхности, более чем в два раза ниже, чем определенное как во впадинах, так и в поднятиях. Эти данные показывают, что при сканировании по площади впадины дают существенный вклад в величину содержания титана. Более низкое значение содержания тантала при сканировании по поверхности связано с перераспределением содержания кислорода. Во впадинах содержание кислорода ниже, чем в поверхностном слое почти на 20 ат.%. Возможно, это связано с более низкой степенью окисления тантала, возможно и титана, в глубине впадин. Последнее может быть следствием затруднений в проникновении кислорода во впадины при отжиге. Содержания кальция и фосфора, усредненные по поверхности, близки к значениям, определенным во впадинах. Между тем, эти элементы отсутствуют в составе поднятий. Такие результаты показывают, что титан, кальций и фосфор преимущественно сосредоточены во впадинах. По-видимому, на дне впадин присутствуют участки первичного Са, Р-содержащего ПЭО-покрытия. Отметим, что элементы содержатся в разных впадинах в различном количестве. Разброс определений содержания кальция составляет от 1.2 до 4.4 ат.%, а фосфора – от 0.7 до 2.2 ат.%, тантала – от 11.9 до 45 ат.%, титана – от 4 до 22.5 ат.%.

Распределение элементов в поверхностном слое покрытия при сканировании по прямой линии (линия *l*) представлено на рис. 3.69. Пики, соответствующие танталу находятся в противофазе с пиками титана, кальция и фосфора. Эти данные подтверждают, что поднятия (светлые на снимке) содержат в основном соединения тантала, тогда как соединения титана, кальция и фосфора преимущественно находятся во впадинах.

После скола модифицированного покрытия в результате механической резки образца (рис. 3.70) был выполнен анализ элементного состава основы, от которой отслоилось покрытие. Состав основы, ат.%: 31.5 О; 0.4 Al; 68.1Ti. 0, 0 Са; 0,0 Р. Вероятно скол произошел практически по поверхности металла, а именно по области перехода металл/ПЭО-покрытие, так как в составе присутствует кислород и, возможно, низший оксид титана TiO. Наличие следовых количеств алюминия связано с составом технического титана ВТ1-0. Согласно определению на микронзонде, состав используемого сплава, ат.%: 99.12 Ti и 0.88 Al. По ГОСТу 19807-91 в составе технического титана ВТ1-0 допускается содержание до 0.7 вес.% Al. Тот факт, что модифицированное Та-, Са- и Р-содержащее покрытие скалывается по границе раздела с металлом, подтверждает высокую адгезию между наносимым Та-содержащим слоем и исходным Са- и Р-содержащим ПЭО-покрытием.

Строение исследуемых Та-, Са- и Р-содержащих покрытий на титане, исходя из полученных данных, можно представить следующим образом. Поверхность покрытий развита и состоит из чередующихся поднятий и

впадин примерно одинакового размера. Поднятия преимущественно содержат оксиды тантала, впадины – оксиды титана и соединения кальция и фосфора. Поперечное строение покрытий – слоистое. Первый слой, разделенный впадинами, и с развитой морфологией, содержит оксиды тантала, следующий, открывающийся во впадинах первого, состоит преимущественно из оксидов титана и соединений кальция и фосфора. Далее следует переходный слой, включающий, по-видимому, в состав низшие оксиды титана, например TiO .

Сочетанием плазменно-электролитического оксидирования и экстракционно-пиролитического метода получены комбинированные слоистые покрытия с развитым рельефом сложного химического состава, содержащие оксиды титана и тантала, а также фосфаты кальция и стронция. Такие покрытия могут проявлять свойства, присущие как оксидам тантала, так и фосфатам кальция и быть перспективными для биомедицинского применения [432].

3.6.3. Покрытия из оксида тантала на стали

Для изготовления медицинских приспособлений и имплантатов наиболее широко используют сталь марки 316L или 316LVM, модифицированную вакуумной плавкой и вследствие этого содержащую меньше кислорода, что позволяет еще больше увеличить коррозионную стойкость и уменьшить вероятность так называемой точечной коррозии [492]. Однако под воздействием физиологической среды защитный оксидный слой нержавеющей стали становится нестабильным даже при кратковременной имплантации в течение двух месяцев [493] и происходит постепенное накопление продуктов коррозии в окружающих тканях, что приводит к таким последствиям как дерматит, крапивница и другим аллергическим реакциям. Одним из перспективных путей улучшения биологических свойств медицинских изделий из нержавеющей стали является модифицирование их поверхности, например нанесение тонких покрытий из оксида тантала Ta_2O_5 .

Размеры образцов из аустенитной нержавеющей стали марки 04X18H10, состав которой представлен в табл. 3.15, составляли $2,5 \times 0,5 \times 0,05$ см.

Таблица 3.15

Химический состав нержавеющей стали марки 04X18H10

Элементы	C	Si	Cr	Ni	Mn	Cu	S	P
масс. %	<0,05	<0,75	18,0-19,5	9,0-11,0	<2,0	≤0,5	≤0,020	≤0,035

После полировки на образцы из нержавеющей стали для улучшения адгезии оксида тантала к стальной подложке наносили подслой оксида бора

или кальцийфосфатного стекла. Для получения подслоя из оксида бора измельченный плавленный оксид бора смешивали с канифолью и скипидаром. Полученную пасту тонким слоем наносили на сталь и обжигали при температуре 700°C в течение 1 часа в муфельной печи. Для получения подслоя из кальцийфосфатного стекла в качестве прекурсора использовали растворы, содержащие тетраэтоксисилан, трибутилфосфат, олеат натрия и олеат кальция в органическом растворителе – скипидаре. Растворы смешивались в соотношениях компонентов, соответствующих составу стекла 45S5: 45% SiO_2 , 24,5% Na_2O , 24,5% CaO , 6% P_2O_5 . Жидкий состав наносился на стальной образец, после отгонки растворителя образцы нагревали в муфельной печи до 1200°C со скоростью 15°/мин и прокаливали при этой температуре 0,5 часа. Покрытия из оксида тантала на подготовленных таким образом образцах получали экстракционно-пиролитическим методом по следующей схеме: экстракция из водного раствора с получением насыщенной по танталу органической фазы, отгонка экстрагента для получения пасты, нанесение пасты на подложку с последующей сушкой, термическое разложение полученного прекурсора с получением оксидного покрытия [494, 495]. Процесс получения танталсодержащей пасты и покрытия из оксида тантала подробно описан выше в главе 3 п. 3.6.2 при обсуждении биопокровов из фосфатов кальция и оксида тантала на титановых подложках.

Сравнительный рентгенофазовый анализ образцов из стали, прошедших разное количество циклов нанесения покрытий из оксида тантала, показал, что достаточным для получения сплошного покрытия из оксида тантала состава Ta_2O_5 является три цикла последовательного нанесения пасты и отжига прекурсора. При этом толщина покрытия (d) и шероховатость (R_a), определенные с помощью конфронтального микроскопа путем записи профиля покрытия и перепада высот металл – покрытие на сколе, составляют соответственно $d = 3$ мкм и $R_a = 0,3$ мкм (рис. 3.71). На рис. 3.72 для примера приведены рельефы поверхности покрытий на стали и на стали с подслоем кальцийфосфатного стекла.

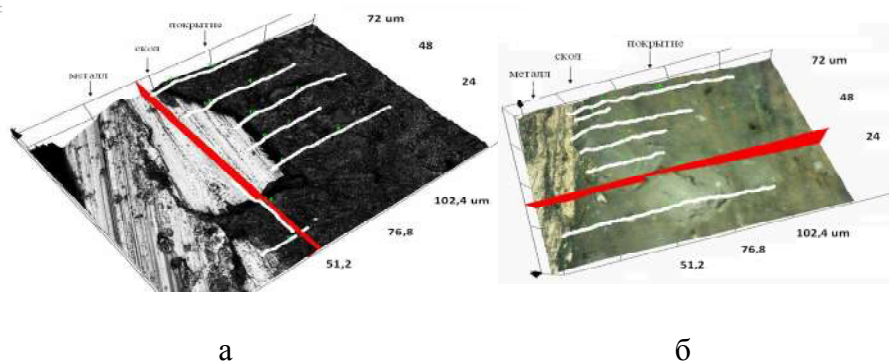


Рис. 3.71. Сколы покрытий при резке образцов: а – покрытия на стали; б – покрытия на стали с подслоем кальцийфосфатного стекла; белые линии – траектории записи профиля

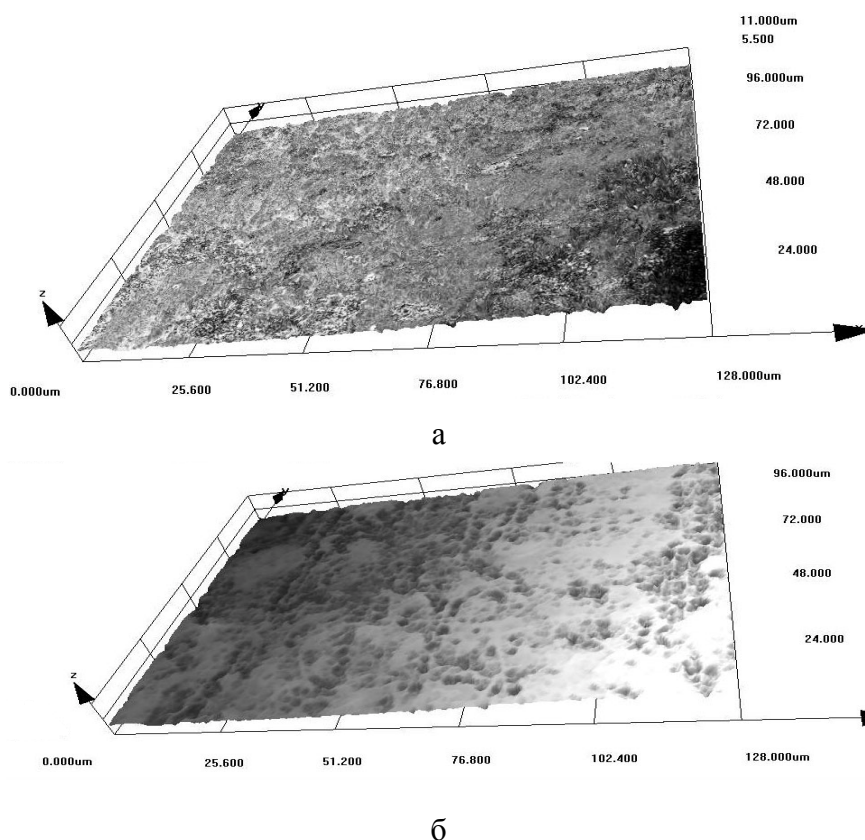


Рис. 3.72. Рельеф поверхности покрытий на стали (а); на стали с подслоем кальцийфосфатного стекла (б)

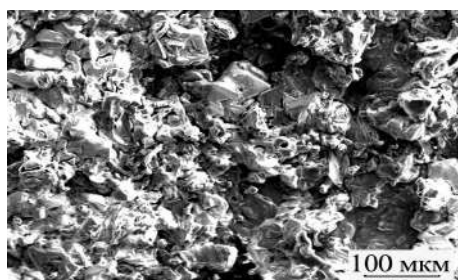
Следует отметить, что толщина слоев из оксида бора и кальцийфосфатного стекла составляет около 2 мкм, а шероховатость ~ 0,25 мкм. Содержание элементов на поверхности модифицированных танталом покрытий по данным микрозондового рентгеноспектрального анализа, полученное усреднением при сканировании пяти площадок размером 300×200 мкм² и в «точках» (фокусирование зондирующего луча в пятно диаметром ~1 мкм) на поднятиях и впадинах приведено в табл. 3.16. «Точечные» измерения являются усредненными значениями пяти измерений в разных местах поверхности.

Таблица 3.16

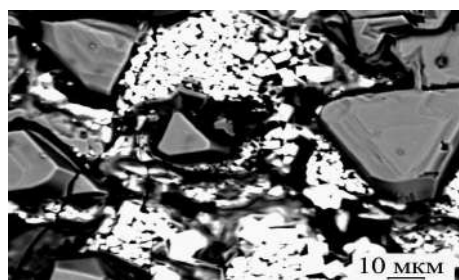
Элементный состав покрытия (ат. %)

Элементный состав	O	Na	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Ta	B
Средние значения сканирования	55.2	2.4	2.9	0.2	1.1	33.4	2.5	2.3	-
темные участки	57.0	2.3	0.2	0.1	2.3	29.6	8.1	-	-
светлые участки	57.8	7.4	11.3	-	-	7.3		16.2	-

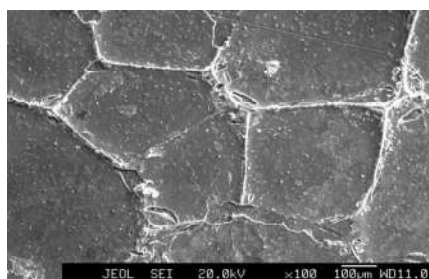
Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа элементного состава покрытий свидетельствуют о том, что покрытия содержат наряду с танталом как элементы стальной подложки – железо, никель, хром, марганец, так и элементы предварительно нанесенного для улучшения адгезии подслоя – или бор или кальций. При этом рентгенофазовый анализ указывает [495] на присутствие в покрытии только оксида тантала Ta_2O_5 и являющегося основной частью подложки железа в виде оксида Fe_2O_3 . Это объясняется техникой проведения микрозондового анализа – пучок электронов зондирующего электронного микрозондового рентгеноспектрального анализатора JXA-8100 Elektron Probe Microanalyzer (Япония) (РСА) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия) проникает на глубину до 5 мкм, а толщина полученного покрытия составляет примерно 3 мкм. Очевидно, что толщиной как дополнительного слоя, так и слоя оксида тантала можно управлять, повторяя циклы «нанесения пасты – отжига» или регулируя толщину наносимого слоя пасты. Следует отметить, что микрозондовым рентгеноспектральным анализом бор в покрытии, полученном на дополнительном подслое оксида бора, не определяется, но после прохождения одного цикла получения покрытия из оксида тантала на образце из стали с подслоем оксида бора рентгенофазовым анализом наличие последнего установлено.



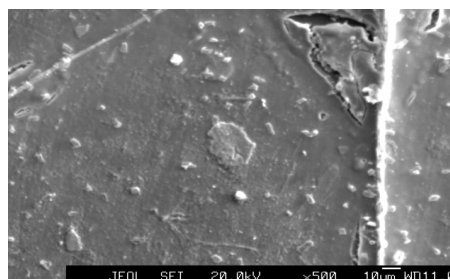
а



б



в



г

Рис. 3.73. Изображение поверхности покрытий на стали с подслоем оксида бора (а, б) и кальцийфосфатного стекла (в, г)

На поверхности покрытия во всех образцах присутствуют два типа участков – темные и светлые, отличающиеся по элементному составу

(рис. 3.73, табл. 3.16). Причем покрытия на стальной подложке, полученные на подслое оксида бора, отличаются большей однородностью (рис. 3.73-а, б). На темных участках покрытий (рис. 3.73-в, г), полученных на кальцийфосфатном подслое, наблюдаются образования треугольной формы. В составе этих образований присутствуют оксиды железа и никеля, причем содержание никеля выше определенного при сканировании по поверхности покрытия более чем в три раза (табл. 3.16). Светлые участки состоят из большого скопления мелких образований. В данном случае именно светлые участки покрытия содержат тантал. Причина появления темных и светлых участков на поверхности покрытий может быть связана как с рельефом поверхности исходной подложки, так и неравномерной смачиваемостью участков подложки.

Таким образом, экстракционно-пиролитическим методом на нержавеющей стали аустенитного класса получены покрытия из Ta_2O_5 , которые могут быть использованы в биомедицинских целях. Для увеличения адгезии нанесение покрытий на нержавеющей стали осуществляли на предварительно сформированный подслоу из оксида бора или кальцийфосфатного стекла. Установлено, что на поверхности покрытий чередуются участки, содержащие различное количество оксида тантала, при этом в зависимости от используемого подслоя – оксид бора или кальцийфосфатное стекло – формируются отличные по морфологии покрытия.

3.6.4. Кальций-фосфатные цементы для реконструкции костной ткани

Одним из интенсивно развивающихся химико-технологических процессов для медицины является создание биологически активных материалов призванных заменять поврежденные участки и закрывать небольшие полости в костных тканях, а также лечить трещины травматического генезиса. Для этих целей применяется регенеративный подход, заключающийся в восстановлении структурной и функциональной целостности костных тканей за счёт стимуляции собственных остеогенных клеток и активизации их синтетической и секреторной способности.

Среди большого количества предлагаемых материалов цементы на основе фосфатов кальция, как уже отмечалось выше в этой главе, являются наиболее перспективными костными заменителями, поскольку их химический и минералогический составы близки к составу костной ткани [431], что обуславливает их совершенную биологическую совместимость с физиологической средой человеческого организма. Такие цементы хорошо срастаются с костью, постепенно растворяясь и регенерируя костную ткань. Недостаток цементов заключается в том, что их механические свойства сильно уступают механическим свойствам костной ткани. Это ограничивает область применения кальций-фосфатных цементов заполнением дефектов в костях, которые не несут существенной нагрузки [496]. Преимуществами биоактивных цементов

является восстановление участков кости, минуя предварительную подготовку импланта (формовка, обжиг и т.д.); способность цементной пасты заполнять любые геометрически сложные костные дефекты; возможность введения материала при помощи малоинвазивных хирургических техник; возможность добавления различных лекарственных веществ на этапе подготовки пасты, что обеспечит их доставку к месту дефекта костной ткани.

Цементы на основе фосфатов кальция можно разделить на 2 группы в зависимости от конечного состава затвердевшего материала: апатитовые – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и брушитовые – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По механическим свойствам брушитовые цементы уступают апатитовым, однако скорость резорбции брушитовых цементах выше, чем апатитовых [497]. Практический интерес представляют фосфаты кальция с соотношением Са: Р меньше, чем у гидроксиапатита, и, следовательно, более растворимым, а также бифазные или многофазные материалы на основе порошков фосфатов кальция, обладающих заданным пределом резорбирования.

Введение в кальцийфосфатные цементы допирующих неорганических соединений, которые либо присутствуют в кости, либо обладают способностью влиять на ее развитие, привлекательно для лечения болезней, связанных с повреждением костей. К таким добавкам относятся соединения стронция, висмута, тантала и других элементов [446–449, 498].

В этой главе отмечалось, что импланты с покрытиями на основе гидроксиапатита, содержащие 10% $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, показывают улучшенную остеоинтеграцию по сравнению с ГАП [446], а ионы, высвобождающиеся из стронций-замещенных биостекол, улучшают метаболическую активность остеобластов [448].

Для визуализации процессов введения материала и последующего восстановления костной ткани используют кальций-фосфатные цементы, содержащие рентгеноконтрастные вещества (РКВ). Среди РКВ, широко применяемых в рентгенологической практике для контрастирования сосудистых образований или закрытых полостей, основное место занимают йод- и барийсодержащие вещества. Однако введение этих соединений сопровождается рядом побочных эффектов [475]. В качестве элементов, выступающих как РКВ, изучают висмут, тантал, стронций, бром, фтор и другие [499–502].

Образцы гидроксиапатита, легированные Bi^{3+} получены и исследованы в работах [499, 503]. Установлено, что Bi -допированный гидроксиапатит имеет более медленную скорость растворения, чем простой ГАП. Отмечена противомикробная активность образцов. Использование салицилата висмута в качестве рентгеноконтрастного агента в цементе замедляет скорость схватывания цемента, но его добавление снижает вязкость и предел текучести цементной пасты, что повышает ее способность к инъекции. Результаты показывают, что состав обладает хорошей рентгено-

контрастностью, высокой инъектируемостью и мощной противомикробной активностью [504, 505].

Современные диагностические установки, например компьютерные томографы, работают в интервале энергий квантов 50–150 кэВ. Таким образом, для визуализации различных заболеваний внутренних органов с использованием контрастных веществ необходимы РКВ, поглощающие рентгеновское излучение в этой области, нетоксичные, быстро выводятся из организма и не вызывающие осложнений. Всем этим требованиям соответствует оксид тантала Ta_2O_5 [434].

Одним из возможных способов получения кальций-фосфатного цемента является смешивание порошков трикальцийфосфата (ТКФ) и монокальцийфосфата моногидрата (МКФМ) с водой с образованием дикальцийфосфат дигидрат – брушита: $Ca_3(PO_4)_2 + Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 7H_2O \rightarrow 4CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Экспериментальные исследования указывают на то, что «кислые» значения pH, возникающие при контакте брушитовых кальций-фосфатных цементов с биологическими жидкостями, обуславливают их высокую скорость резорбции в организме по сравнению с апатитовыми [506]. Однако, дикальциевые фосфаты слишком быстро резорбируются *in vivo* и растущая костная ткань не успевает заполнять образующиеся полости [480]. Поэтому эти соединения не подходят для самостоятельного применения в качестве заменителей костной ткани, а используются лишь как компоненты кальцийфосфатных цементных смесей. Для восстановления костной ткани скорость биодеградации имплантируемых материалов должна максимально совпадать со скоростью роста новой кости. Присутствие в составе исходного цемента избыточного по отношению к стехиометрическому количеству трикальцийфосфата увеличивает отношение Са:Р и повышает значение pH твердеющего раствора, что в свою очередь должно приводить к снижению растворимости конечного цементного состава в организме.

Очевидно, что фазовый состав цемента влияет не только на резорбируемость, но и на его прочность [507]. В таблице 3.17 приведены прочностные характеристики образцов кальций-фосфатных цементов, изменяющиеся в зависимости от вида затворяющей жидкости и соотношения компонентов твердой фазы, при постоянном значении Т: Ж = 2:1 (г/мл). Образцы кальций-фосфатных цементов получали механическим смешиванием компонентов в заданных соотношениях и последующим добавлением затворяющей жидкости в необходимых количествах [508]. В качестве затворяющих жидкостей использовали воду, 17% водный раствор полиэтиленгликоля (ПЭГ) (ПЭГ-35(1500)), 30% коллоидную силикатную суспензию в воде (КСС) (SIGMA-ALDRICH, LUDOX AM-30), а также их смеси.

Таблица 3.17

**Характеристики образцов кальций-фосфатных цементах
при соотношении Т:Ж = 2:1 (г/мл).**

№ п/п	Затворяющая жид- кость	Прочность образца (при ТКФ:МКФМ = 1:1, моль), МПа	Прочность образца (при ТКФ:МКФМ = 1,5:1, моль), МПа
1	Вода	3,425	4,167
2	Раствор ПЭГ	2,061	3,262
3	КСС	3,720	6,234

Как показывают экспериментальные данные (табл. 3.17), прочность образцов распределяется в зависимости от выбранной затворяющей жидкости следующим образом: раствор ПЭГ < вода < КСС. Стоит отметить, что при увеличении ТКФ в смеси компонентов ТКФ+МКФМ происходит увеличение прочности образцов в среднем в 1,5 раза. Время схватывания образцов 1-3 мин., время полного затвердевания 1,5–2 часа. Рентгенофазовый анализ показал, что при соотношении компонентов ТКФ:МКФМ = 1:1 конечным соединением через 24 часа является брушит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при соотношении ТКФ:МКФМ = 1,5:1 в составе цемента обнаруживаются две фазы: брушит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ГАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [507].

Индивидуальные особенности организма диктуют необходимость иметь серию материалов с различной скоростью резорбции. Теоретически изменение количества ТКФ в смеси позволит регулировать конечный состав имплантируемых материалов, а значит влиять на скорость резорбции. Изучено влияние добавки на пластичность, сроки схватывания цементной пасты, прочность затвердевшего материала и значения pH твердеющего цемента (табл. 3.18). С учетом большей прочности конечного материала при соотношении компонентов ТКФ:МКФМ = 1,5:1, а также нежелательности применения брушитовых цементах в качестве заменителей костной ткани для исследований было выбрано именно это соотношение. В качестве затворяющей жидкости использовали 30% -ную коллоидную силикатную суспензию в воде. При прохождении через иглу цементы на основе фосфатов кальция склонны к расслаиванию. Для улучшения свойств пасты, а также для пролонгирования сроков схватывания цементной пасты в затворяющую жидкость введен полиэтиленгликоль.

Таблица 3.18

Характеристики образцов кальций-фосфатных цемента

№ обр.	Состав твердой фазы, масс %				Состав жидкой фазы, масс %		Т/Ж, г/мл	Время схватыв. мин (25°C, 80 % отн.вл.),	Прочность на сжатие, МПа
	ТКФ	МКФМ	ТСФ	МСФМ	КСС	ПЭГ			
1	64.87	35.13	-	-	90	10	0.8	180	11.7
2	64.87	35.13	-	-	90	10	1.2	15	16.1
3	64.87	35.13	-	-	90	10	1.6	2	6.1
4	64.87	35.13	-	-	95	5	1.4	5	14
5	64.87	35.13	-	-	80	20	1.2	25	6.2
6 *	64.87	35.13	-	-	100	-	1.2	2	2
7	54.87	35.13	10	-	90	10	1.2	10	15.9
8	59.87	35.13	5	-	95	5	1.4	5	15.5
9	64.87	30.13	-	5	95	5	1.4	5	15.3

* – Цементная паста расслаивается.

На биосовместимость влияют размеры и морфология частиц костного имплантата. При замещении кальция стронцием в образцах происходит уменьшение размера частиц [489], что должно положительно сказаться на остеоинтеграции имплантатов. Для ускоренного протекания морфогенеза кости в состав цемента введены тристронций фосфат (ТСФ) или моностронций фосфат моногидрат (МСФМ) в количестве 5 или 10% от ТКФ и МКФМ соответственно. Характеристики образцов кальций-фосфатных цемента при изменении состава компонентов твердой фазы, жидкой фазы и отношения Т:Ж приведены в табл. 3.18. Значение pH твердеющего цемента увеличивается по мере протекания реакции между твердой фазой и жидкой, достигая к моменту схватывания значений pH, близких к нейтральным, т.е. 6,0–6,9. Время схватывания цемента регулируется количеством ПЭГ, а также отношением Т:Ж и колеблется в среднем от 5 до 20 мин. Время полного затвердевания цемента 3–4 часа, средние значения прочности полученных материалов 6–16 МПа. Учитывая, что прочность на сжатие трабекулярной костной ткани находится в пределах 2–12 МПа [496], прочности исследуемых образцов будет достаточно для применения их в качестве материалов, заполняющих костные дефекты. Из исследуемых образцов только образец № 6, не имеющий в составе затворяющей жидкости полиэтиленгликоля, расслаивается при прохождении через иглу. Остальные образцы имеют приемлемую пластичность и не расслаиваются. За приемлемую пластичность принималась пластичность, при

которой цементное тесто способно инжектироваться через иглу с внутренним диаметром 2 мм.

Все образцы характеризуются развитым микрорельефом. Средний размер частиц колеблется в пределах от 1 до 5 мкм. На рис. 3.74 изображена поверхность излома образца № 2 и его энергодисперсионный спектр.

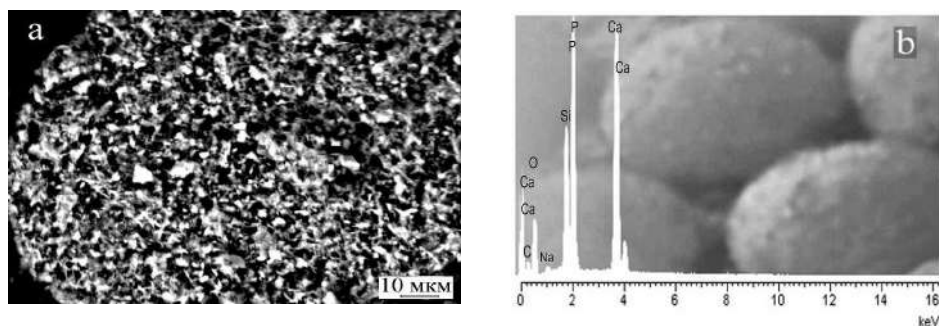


Рис. 3.74. Образец № 2: а – микрофотография при увеличении $\times 1000$, б – энергодисперсионный спектр

В табл. 3.19 приведены составы образцов цемента, полученные как среднее значение из пяти измерений при сканировании поверхности излома образцов, так и в произвольно выбранной точке. В среднем отношение Са:Р в образцах колеблется в пределах 1–1,2. Фазовый состав цементов представлен брушитом и ГАП или изоморфно стронцийзамещенным ГАП. При элементном анализе в «точке» (10 и 11 строки в табл. 3.19) в цементе различаются зерна с повышенным и пониженным содержанием кремния. Несмотря на наличие Si в образцах, полученные цементы имеют двухфазный состав, что, как известно, [509] может быть следствием изоморфного замещения фосфатных групп силикатными с образованием фосфатосиликатов кальция.

Таблица 3.19

Состав образцов цемента, атомных %

№ образца	O	Na	Si	P	Ca	Sr
1	67,96	1,68	9,02	10,52	10,82	-
2	67,95	1,08	5,73	12,56	12,68	-
3	68,54	1,72	5,72	12,03	11,99	-
4	68,70	1,75	4,41	12,43	12,71	-
5	68,78	1,79	4,77	12,18	12,48	-
6	71,99	1,92	3,97	9,96	12,16	-
7	72,48	1,53	7,56	9,16	8,66	0,61

Окончание табл. 3.19

№ образца	O	Na	Si	P	Ca	Sr
8	71,56	1,67	7,69	9,49	9,05	0,54
9	72,78	1,51	7,72	8,64	8,84	0,51
10*	71,27	1,90	1,06	11,23	14,53	-
11*	66,76	2,18	10,07	10,66	10,32	-

* – определение в «точке».

В результате получения более прочного, по сравнению с однофазным, двухфазного цемента, при котором одна из фаз (ГАП) резобирруется медленно, а вторая фаза (брушит) быстро, возможно пролонгированное предоставление организму «строительного» материала. Наличие в составе цемента фосфатов стронция должно способствовать ускорению процесса остеointegrации. Введение полиэтиленгликоля в качестве тиксотропной добавки делает цементную пасту более пластичной, что позволяет регулировать время схватывания и использовать ее для инъекций через шприц.

Получены композиционные кальций-фосфатные цементы для восстановления костной ткани, содержащие в качестве рентгеноконтрастного вещества – карбонат висмута $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и оксида тантала Ta_2O_5 , дающие возможность контролировать процессы заполнения костных дефектов и регенерации костной ткани, и полиэтиленгликоль для придания пластичности цементной пасте [510–512]. Рентгенофазовый анализ показал, что конечными соединениями через 24 часа после смешения твердой и жидкой фаз являются: для 0% РКВ – смесь брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, для 5% РКВ – смесь брушита, гидроксиапатита и карбоната висмута $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, для 20% РКВ – смесь брушита, ГАП, монетита CaHPO_4 и карбоната висмута. Образцы, содержащие в своем составе 5–10% ПЭГ, схватываются в течение 5–15 минут. Увеличение количества ПЭГ в цементной пасте до 20% увеличивает время ее схватывания до 30 минут.

Была исследована прочность образцов при переменных значениях Т:Ж в цементной пасте и постоянном содержании в ней $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, равном 5%. Исследовался интервал $1,52 > \text{Т:Ж} > 1$ (табл. 3.20). Прочность образцов в этом интервале линейно падает от 2,3 МПа до 0,8 МПа. За пределами этого интервала неудовлетворительными являются характеристики цементной пасты: при $\text{Т:Ж} > 1,52$ паста не инъецируется через шприц, а при $\text{Т:Ж} < 1$ время схватывания образцов составляет более 40 мин. Таким образом, существуют оптимальные соотношения $1,2 < \text{Т:Ж} < 1,4$, при которых достигается максимальная прочность цемента на сжатие, при сохранении приемлемой пластичности цементной пасты и

удовлетворительном ее времени схватывания. Для дальнейших исследований было выбрано отношение Т: Ж = 1,3.

Таблица 3.20

**Характеристики образцов Вi-содержащих
кальций-фосфатных цементов**

№ обр	Количество (BiO) ₂ CO ₃ , %	Время схва- тывания, мин	Прочность на сжа- тие, МПа	Рентгено- контрастность, НУ
1	0	5	2,9	661
2	2	6	2,2	1078
3	3	7	2,2	1205
4	5	7	2,1	1407
5	7	9	2,0	1843
6	10	10	1,75	2280
7	15	13	1,45	2886
8	20	15	1,05	3071*

* – верхний предел съемки рентгеноконтрастности вещества.

Время схватывания исследуемых образцов колеблется от 5 до 15 мин, а полного затвердевания цемента – 2–3 часа. На прочность образцов влияет содержание РКВ в смеси компонентов: увеличение РКВ, снижает прочность цемента (табл. 3.20). Заполнение костных дефектов необходимо производить материалами с механическими характеристиками, подобными костным, а прочность на сжатие трабекулярной костной ткани находится в пределах 2–12 МПа [496]. Таким образом, прочность полученных материалов становится неудовлетворительной при содержании в них (BiO)₂CO₃ более 7%.

Костные ткани имеют собственную рентгеноконтрастность (табл. 3.21), которая по классификации С. Mish в зависимости от формы, строения, функции и развития варьирует в диапазоне от 350 до 1250 НУ (единицы Хаунсфилда). Из таблиц 3.20 и 3.21 видно, что для визуализации имплантата достаточным будет содержание (BiO)₂CO₃ в цементе 3,5–4%. Как показывают исследования, максимально прочные цементы, удовлетворяющие необходимой пластичности и рентгеноконтрастности, получаются при одновременном выполнении условий: 5% < ПЭГ < 10%; 1,2 < Т/Ж < 1,4; 3,5 < (BiO)₂CO₃ < 5. В этих случаях время схватывания цемента максимально подходит для проведения хирургических манипуляций.

Таблица 3.21

Показатели рентгеноконтрастности в единицах Хаунсфилда (НУ) для различных типов костной ткани

Биотип костной ткани	Значение рентгеноконтрастности, НУ
D-1	>1250
D-2	850–1250
D-3	350–850
D-4	<350

Фрагменты излома образцов имеют схожее между собой строение и развитый микрорельеф (рис. 3.75). Характеризуются образцы слипшими между собой частицами, больше напоминающими пластинки, со средними размерами $3 \times 3 \times 1$ мкм. При этом, чем больше процентное содержание РКВ $\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в образце, тем более оплывшим выглядит образец.

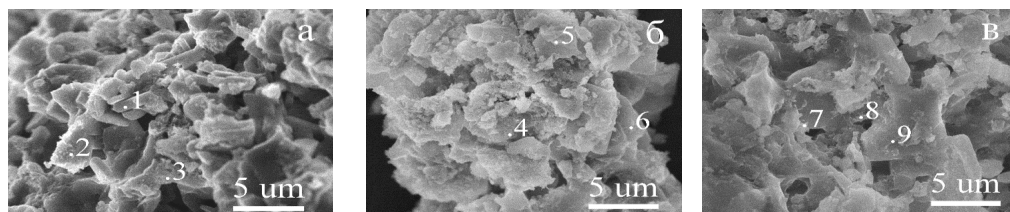


Рис. 3.75. Поверхность излома образцов Bi-содержащих кальций-фосфатных цементов: 0% РКВ (а), 5% РКВ (b), 20% РКВ (с)

В табл. 3.22 приведены составы образцов цемента, содержащего 0% $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (№№ 1-3), 5% $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (№№ 4-6), 20% $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (№№ 7-9).

Таблица 3.22

Состав образцов Bi-содержащих кальций-фосфатных цементов, ат. %

№ п/п	C	O	Na	Si	P	Ca	Bi
1	13,09	59,12	0,92	6,61	9,03	11,23	0
2	10,54	71,18	1,15	1,29	7,76	8,07	0
3	11,89	69,13	2,62	11,02	2,77	2,56	0
4	21,69	58,09	2,17	2,90	4,70	10,18	0,27
5	17,20	63,87	1,81	4,05	6,49	6,40	0,18
6	22,67	56,56	2,23	3,20	5,66	9,51	0,17
7	13,95	63,82	1,80	8,08	6,42	5,45	0,47
8	16,00	52,97	0	7,43	8,61	14,52	0,48
9	24,05	23,20	0	3,97	16,59	31,61	0,58

Точки, указанные на рисунке 3.75, соответствуют порядковым номерам в табл. 3.22. Отношение Са:Р в образцах колеблется от 0,9 до 2. Частицы с формой пластинок состоят в основном из фосфатов кальция.

Для синтеза кальций-фосфатного цемента с оксидом тантала Ta_2O_5 в качестве РВК исходные соединения ТКФ и МКФМ были взяты в мольном соотношении 1,5:1 [512]. Рентгенофазовый анализ показал, что конечным продуктом через 24 часа после затворения твердой фазы является смесь: брусита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, монетита $(CaHPO_4)$ и оксида тантала Ta_2O_5 (для образцов с РВК) [511].

В качестве затворяющей жидкости выбрали 30% КСС, поскольку прочность образцов, затворенных этой суспензией, в полтора раза выше, чем у образцов, затворенных водой [507]. Благодаря введению ПЭГ большая часть образцов имеет приемлемую пластичность и не расслаивается. За приемлемую пластичность принималась пластичность, при которой цементное тесто способно инжектироваться через иглу с внутренним диаметром 2 мм [507]. Характеристики образцов указанных кальций-фосфатных цемента с Ta_2O_5 в качестве РВК представлены в табл. 3.23.

Таблица 3.23

Характеристики образцов Та-содержащих кальций-фосфатных цемента цемента

№	Количество Ta_2O_5 , %	Количество ПЭГ, %	Т/Ж	Время схватывания, мин	Прочность на сжатие, МПа	Рентгеноконтрастность, НУ
1	0	5	1,4	5	3,2	961
2	0	10	1,2	7	3,4	953
3	0,5	5	1,4	7	3,0	1049
4	1	5	1,4	7	2,9	1122
5	3	10	1,2	9	3,0	1511
6	5	5	1,4	7	3,0	1938
7	5	10	1,2	10	3,0	1945
8	10	5	1,4	10	2,9	2766
9	15	5	1,4	13	2,9	3071*
10	20	5	1,4	15	2,4	3071*
11	25	5	1,4	20	2,2	3071*
12	20	5	1,5	10	3,1	3071*
13	25	5	1,5	12	3,7	3071*
14	30	5	1,5	13	3,8	3071*

* – верхний предел съемки рентгеноконтрастности вещества.

Время схватывания цемента и его пластичность, как уже отмечалось выше, можно регулировать количеством ПЭГ, а также отношением Т:Ж. Однако, следует учитывать, что возможность работать с цементной пастой более продолжительное время за счет увеличения жидкой фазы сказывается на ухудшении прочности конечного продукта. Но это не значит, что наиболее прочный цемент получается из смеси, содержащей минимальное количество жидкости. Показано [507], что при отношении Т:Ж = 1,6 прочность образцов резко падает. На прочность образцов также влияет содержание оксида тантала Ta_2O_5 в смеси компонентов: его увеличение снижает прочность цемента. Таким образом, существует оптимальное соотношение Т:Ж, при котором достигается максимальная прочность цемента на сжатие, и эта величина зависит от концентрации ПЭГ в жидкой фазе и оксида тантала в твердой фазе. Время схватывания указанных образцов цемента Ta_2O_5 с колеблется от 5 до 20 мин. Время полного затвердевания цемента 2–3 часа, средние значения прочности полученных материалов 2,5– 3,5 МПа. Учитывая, что прочность на сжатие трабекулярной костной ткани находится в пределах 2–12 МПа [496], прочности указанных образцов будет достаточно для применения их в качестве материалов, заполняющих костные дефекты.

На рис. 3.76 изображены фрагменты излома образцов цемента. Образец без РКВ Ta_2O_5 представлен плотным, оплывшим, бесформенным образованием (рис. 3.76-а). Образец с 15%-ным содержанием Ta_2O_5 представлен в основном слипшимися частицами, имеющими удлинненную, оплывшую, близкую к призматической форму. Средний размер частиц 1–5 мкм (рис. 3.76-б). Образец с 30%-ным содержанием Ta_2O_5 (рис. 3.76-с) характеризуется развитым микрорельефом и состоит из слипшихся между собой комков частиц, имеющих шаровидную форму. Размеры частиц, составляющих комки, равны 0,2–0,5 мкм. Среднего размера комков состоит из 3–5 слипшихся частиц. Слипшиеся комки образуют пористый агломерат со средними размерами пор 0,5 мкм.

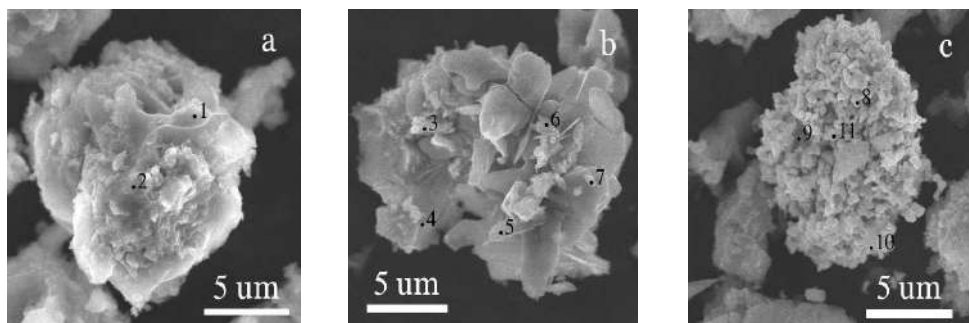


Рис. 3.76. Поверхность излома образцов Та-содержащих кальций-фосфатных цемента: 0% РКВ (а), 15% РКВ (б), 30% РКВ (с)

Составы образцов цемента, содержащего 0% Ta_2O_5 (№№ 1, 2), 15% Ta_2O_5 (№№ 3-7), 30% Ta_2O_5 (№№ 8-11) приведены в табл. 3.24. Точки, указанные на рис. 3.76, соответствуют порядковым номерам в табл. 3.24.

Таблица 3.24

**Состав образцов Та-содержащих кальций-фосфатных
цементов, ат. %**

№	C	O	Na	Si	P	Ca	Ta
1	36,00	38,28	0,96	15,60	3,13	6,04	
2	29,49	48,08	0,63	3,00	3,92	14,88	
3	20,42	58,35	1,11	6,91	6,37	6,59	0,25
4	14,98	38,02	-	0,57	19,26	27,16	-
5	8,57	67,53	1,60	0,29	11,96	9,95	0,11
6	26,87	56,31	0,71	1,23	6,53	8,13	0,22
7	13,07	63,02	1,52	5,05	8,42	8,85	0,07
8	16,34	43,35	-	9,78	4,22	3,53	22,77
9	9,51	46,86	1,28	2,08	13,32	26,94	0,01
10	13,59	46,15	0,98	2,95	16,65	17,95	1,73
11	-	33,65	-	16,06	6,38	4,06	39,85

Анализ энергодисперсионных спектров показал, что частицы образцов, имеющие четко выраженную форму, состоят преимущественно из оксида тантала. Бесформенные, оплывшие участки состоят в основном из фосфатов кальция. Отношение Ca:P в образцах колеблется от 0,6 до 3,7, достигая своих минимальных значений в зернах образцов и максимальных – в бесформенных участках. Как следует из табл.40 и 43, добавление в цементную пасту оксида тантала свыше 15% нецелесообразно, а нижним пределом содержания оксида тантала является 3%. Сопоставление данных табл. 40 и 43 показывает, что рентгеноконтрастность цементов с содержанием оксида тантала более 3% существенно отличается от рентгеноконтрастности всех типов костной ткани. Таким образом, полученные кальций-фосфатные цементы с оксидом тантала Ta_2O_5 с одной стороны являются инъеклируемыми заменителями костного имплантата, а с другой – позволяют визуализировать процесс заживления костного дефекта.

Назначение всех представленных здесь композиционных Вi- и Та-содержащих кальцийфосфатных цементов – закрытие небольших полостей в костных тканях, а также лечение трещин травматического генезиса исключительно в местах, где костная ткань не несет существенной нагрузки. Достоинство материалов – биосовместимость. Цемент на основе фосфатов кальция имеет возможность резорбировать и с течением времени заменяться костной тканью, что предоставляет возможность биологического восстановления собственной костной ткани и исключает терми-

ческое и токсическое воздействие, неизбежное при применении, например, инъекционного акрилового цемента, который широко используется в хирургии. В частности, инъекционный акриловый рентгеноконтрастный цемент, предложенный в работе [505], содержит полиметилметакрилат и метилметакрилат. Реакция полимеризации метилметакрилата является экзотермической, температура может достигать 122°C. К тому же приходится учитывать, что отверждение мономерной фазы полностью не реализуется и в системе остается некоторое количество метилметакрилата, который способен проникать в окружающие ткани, оказывая токсическое действие [513].

Все фосфаты кальция, используемые в методике приготовления цемента [504], прошли трудоемкий и длительный процесс подготовки: тетракальцийфосфат получали твердофазной реакцией между фосфатом кальция и карбонатом кальция при температуре 1500°C в течение 8 часов. Дикальцийфосфат дигидрат получали из диаммонийфосфата и нитрата кальция в кислой среде, а безводный дикальцийфосфат – удалением кристаллизационной воды из дикальцийфосфата при 120°C. Твердая фаза для цементной пасты получена путем сухого смешивания необходимого количества каждого из компонентов и измельчения смеси в течение 24 часов в шаровой мельнице. Кроме того, при прохождении через иглу цементы на основе фосфатов кальция склонны к расслаиванию.

Процесс приготовления предложенной здесь цементной пасты прост и не требует специального оборудования при подготовке его компонентов. Полученные цементные пасты способны инжектироваться через иглу шприца с внутренним диаметром 2 мм, не расслаиваясь, благодаря введению в нее в качестве тиксотропной добавки полиэтиленгликоля. ПЭГ – нейтральный, водорастворимый полиэфир, который обладает относительно низкой токсичностью по отношению к тканям организма [500, 502]. Он широко применяется в качестве тиксотропной добавки, улучшающей инжектируемость биоцементов [505], а также используется в системах доставки лекарственных препаратов [480, 506]. Следует отметить, что содержащие в качестве рентгеноконтрастного вещества – карбонат висмута $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и оксида тантала Ta_2O_5 пасты, помимо указанных выше преимуществ, позволяют также визуализировать процесс заживления травмированной костной ткани.

3.6.5. Биостекла и стеклокерамические материалы

Различные виды кальцийфосфатных материалов, применяемых в травматологии, ортопедии, стоматологии и челюстно-лицевой хирургии, представлены биостеклами, биокерамикой, стеклокерамикой и композициями [433, 438]. Биостекло [4, 5] – композиция состава, мас. %: 45 SiO_2 ; 24,5 Na_2O ; 24,5 CaO ; 6 P_2O_5 известна как «Bioglass 45S5». Это стекло обладает хорошей остеопроводимостью, биологической активностью и является биодegradируемым. Способность поддерживать биологическую

активность при имплантации вызвана образованием на поверхности материала слоя гидроксiliрованного карбоната апатита, схожего с минеральной фазой кости. Это делает биостекло отличным кандидатом для использования в тканевой инженерии [436, 453, 459].

В биоактивные стекла добавляют легирующие элементы, например бор, для повышения биологической активности, улучшения биосовместимости и антибактериальных свойств по сравнению с традиционным биостеклом [462, 514]. Существует возможность контролировать процесс восстановления костной ткани за счет введения в стекло рентгеноконтрастных веществ. Как правило, для рентгеноконтрастных веществ выбирают элементы с большой атомной массой, предпочтительно больше 85. Чаще всего используют для этой цели такие металлы, как вольфрам, тантал, серебро, висмут, гольмий, ниобий, барий и стронций [499–502, 515].

Вольфрамсодержащие рентгеноконтрастные стекла

Вольфрам в сочетании с биоактивными фосфатами кальция в составе стекол весьма перспективен для использования как РКВ в медицине. Оксид вольфрама обладает хорошими антимикробными свойствами, особенно при освещении, за счет своей высокой фотокаталитической активности. Считается, что вольфрам не обладает канцерогенными, тератогенными или метаболическими свойствами по отношению к животным и человеку [516].

Для получения как гидроксиапатита в виде порошка, так и биостекол все большее развитие вместо твердофазного синтеза с использованием содержащей компоненты стекла шихты получают золь-гель методы [482, 517]. В то же время процесс приготовления золя из исходных реагентов, таких как тетраэтоксисилан, нитрат кальция, нитрат натрия, триэтилфосфат и азотная кислота, занимает около пяти дней [482], т.е. является достаточно длительным. Для получения биостекол удобнее использовать пиролиз растворов, содержащих тетраэтоксисилан, трибутилфосфат, олеат натрия и олеат кальция в органическом растворителе, например, в скипидаре. Кроме того, такие растворы, в отличие от шихты или золя, легко проникают в любые поры, а при обжиге образуют тонкие пленки, повторяющие форму пор биоинертного носителя. При этом, меняя соотношение компонентов в растворе, можно получать биостекла любого заданного состава.

Для получения рентгеноконтрастного биостекла использовали раствор, содержащий тетраэтоксисилан, трибутилфосфат, олеат натрия и олеат кальция в скипидаре, а также насыщенную вольфрамом органическую фазу, полученную экстракцией вольфрама бензольным раствором три-*n*-октиламина из солянокислого водного раствора вольфрамата натрия [458, 517, 518]. Растворы тетраэтоксисилана, трибутилфосфата, олеата натрия и олеата кальция в скипидаре смешивались в соотношениях компонентов, соответствующих составу стекла 45S5. В этот раствор вво-

дили экстракт вольфрама в объеме, необходимом для получения определенного процентного содержания вольфрама в образце стекла. Полученную после отгонки растворителя на воздухе при температуре 150–200°C пасту подвергали пиролизу при температуре 1300°C в течение 20 мин. Получены стекла, содержащие в своем составе от 0% до 12% вольфрама.

Данные рентгенофазового анализа показывают, что пиролиз прекурсора после отгонки растворителя для состава без вольфрама при 600°C приводит к образованию смеси рентгеноаморфной фазы с кристаллическими фазами, содержащими $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$, Na_3PO_4 и $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 0,05\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. При нагревании до 1000°C характер дифрактограмм не изменяется. Начиная с 1200°C образец становится полностью рентгеноаморфным. Пиролиз прекурсора после отгонки растворителя для состава с содержанием вольфрама 1–4% при температурах 600° и 1000° приводит к образованию тех же фаз и вольфрамат натрия и шеелита. При 1300°C образцы становятся полностью рентгеноаморфными.

На рис. 3.77 представлены фотографии полученных стёкол.



Рис. 3.77. Фотографии биостекол, содержащих 0% (а), 3% (б) и 9% (в) вольфрама

Стекло без вольфрама, прозрачно (рис. 3.79), рентгеноаморфно и содержит все компоненты: кремний, кислород, натрий, кальций и фосфор.

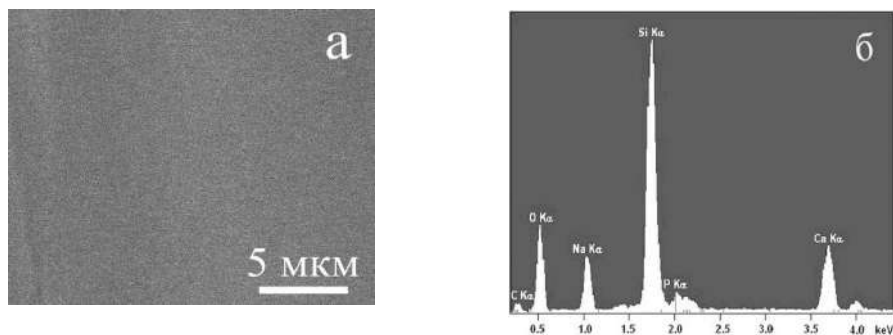


Рис. 3.79. Микрофотография (а) и энергодисперсионный спектр (б) стекла без вольфрама

Стекло, содержащее 3% вольфрама, полупрозрачно. На микрофотографии видно (рис. 3.80-а), что оно практически однородно, а в энергодисперсионном спектре присутствуют все компоненты стекла (рис. 3.80-б).

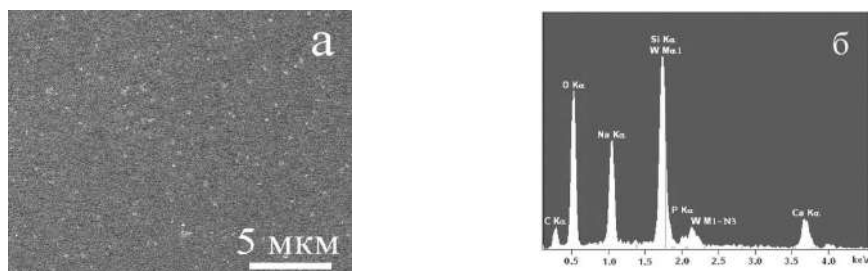


Рис. 3.80. Микрофотография (а) и энергодисперсионный спектр (б) стекла, содержащего 3% вольфрама

При более высоком содержании вольфрама в объеме стекла появляются микрокристаллы, обогащенные вольфрамом до 36% (рис. 3.81). Стекло с 9% содержанием вольфрама непрозрачно и неоднородно. На рентгенограмме этого образца на фоне гало рентгеноаморфной фазы появляются рефлексы вольфрамата натрия и шеелита.

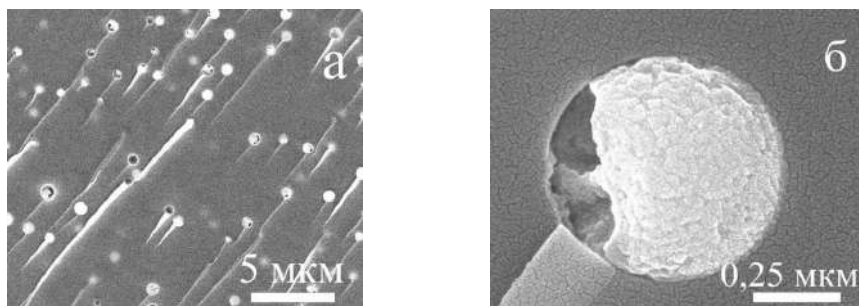


Рис. 3.81. Микрофотографии стекла, содержащего 9% вольфрама

В ИК-спектре стекла без вольфрама, в области $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ имеются две широкие интенсивные полосы поглощения с максимумами при 937 и 1040 см^{-1} и перегибом при 957 см^{-1} , относящиеся к колебаниям ν_3 связей Si-O [76, 458]. Колебания ν_2 Si-O представлены интенсивной полосой при 463 см^{-1} , а в области колебаний ν_1 SiO₄-групп присутствуют три полосы поглощения с максимумами при 723 , 777 и 797 см^{-1} . Расщепление полосы валентных колебаний ν_3 связей Si-O свидетельствует о наличии в составе стекла различных тетраэдров [SiO₄]. Известно [76], что чем больше степень связности тетраэдров друг с другом, тем в более высокочастотной области будет находиться основной максимум поглощения. У силикатов с островной структурой тетраэдры [SiO₄] непосредственно не связаны друг с другом, и основной максимум поглощения находится в области $880\text{--}950\text{ см}^{-1}$. У каркасных силикатов с наиболее высокой степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров эта полоса сдвигается в высокочастотную область до $1100\text{--}1120\text{ см}^{-1}$. Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии

можно сделать заключение, что в составе полученного нами стекла имеются тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ с различной степенью полимеризации.

В отличие от ИК-спектра стекла, не содержащего вольфрам, в ИК-спектре стекла с вольфрамом в области $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ присутствует одна широкая ассиметричная полоса поглощения с максимумом при 1042 см^{-1} , что может быть следствием наложения на полосы валентных колебаний связей Si-O полос деформационных и валентных колебаний связей W-O, которые проявляются согласно [76] при 928 и 833 см^{-1} . Кроме того, в ИК-спектре стекла с вольфрамом появляются дополнительные полосы поглощения с максимумами 1600 и 3227 см^{-1} , относящиеся к деформационным и валентным колебаниям OH-групп. Изучено взаимодействие воды с расплавами в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaAlSi}_3\text{O}_8$ и установлены основные факторы, оказывающие влияние на растворимость воды в исследованных стеклах [519]. Показано, что растворение воды в стеклах можно рассматривать как взаимодействие с двумя составляющими их структуры: относительно деполимеризованной силикатной и высокополимеризованной алюмосиликатной. Общее содержание воды согласно [519] зависит от состава и увеличивается с ростом содержания алюминия в стекле. В нашем случае OH-группы в заметных количествах появляется в ИК-спектрах стёкол, содержащих вольфрам, что свидетельствует о наличии в структуре стекла высокополимеризованной вольфрамсиликатной сетки. Поскольку содержание фосфора в стекле значительно ниже, чем кремния, то полосы валентных и деформационных колебаний PO_4 -групп, лежащие в той же области ИК-спектра, что и полосы SiO_4 -групп, перекрываются последними.

Информацию о характере фосфатных групп в стекле можно получить с помощью ЯМР ^{31}P . Спектры MAS ЯМР ^{31}P исследованных стекол содержат по два сигнала с химическим сдвигом 4 и -4 м.д. для образца с 5% вольфрама и 6 и -2 м.д. для образца с 12% вольфрама [458]. Соотношение интенсивностей сигналов составляет $76:24$ и $83:17$ соответственно. Наблюдаемые сдвиги соответствуют ортофосфат-ионам в составе полимерной матрицы стекла, имеющим различное окружение. Данные ЯМР подтверждают образование стеклообразных фаз: сигнал кристаллического Na_3PO_4 (13 м.д. [520]) в спектре отсутствует, а ширина пиков ($\sim 1\text{ кГц}$ вместо 50 Гц , обычно наблюдаемой для диамагнитных фосфатов), определяется распределением расстояний и валентных углов, характерных для аморфного состояния вещества. Наличие двух типов тетраэдрических ионов в составе вещества также дает вклад в ширину спектров за счет индуктивного эффекта [521]. Сигналы с химическим сдвигом -4 и -2 м.д. можно отнести в соответствии с [522] к концевым PO_4 -группам, а сигналы в сильном поле – к средним фосфатным группам в составе полимерной матрицы. Как видим, интенсивность сигнала в сильном поле антибатна содержанию вольфрама в образце, т.е. с ростом концентрации вольфрама возрастает доля концевых фосфатных групп, что, вероятно, связано с вытеснением PO_4 -групп и преимущественным формированием вольфрамсиликатной сетки стекла.

Исследование рентгеноконтрастности показало, что стёкла с содержанием вольфрама 1–4% обладают достаточной рентгеноконтрастностью для контроля процессов введения имплантов и дальнейшего восстановления костной ткани (табл. 3.25).

Таблица 3.25

Состав и рентгеноконтрастность стекол с вольфрамом

Состав стекол, %					Рентгеноконтрастность: соответствие толщине алюминиевого клина, мм
SiO ₂	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	WO ₃	
44,7	24,9	24,9	5,5	0	1,2
44,45	24,65	24,65	5,25	1	4,7
44,2	24,4	24,4	5,0	2	5,0
43,95	24,15	24,15	4,75	3	5,3
43,7	23,9	23,9	4,5	4	5,6

Метод получения биостекол различного состава из органических растворов имеет преимущества, с одной стороны, перед методом получения из водных растворов, т.к. позволяет избежать дробной кристаллизации при упаривании и, с другой стороны, перед золь-гель методом, поскольку истинные растворы легче проникают в поры биоинертных носителей.

Допированные висмутом и танталом биостекла

Висмут и тантал, как отмечалось выше в главе 3 п. 3.6.4, являются перспективными добавками в качестве РКВ в сочетании с биоактивными фосфатами кальция в составе цементов и стекол, обладающими одновременно антибактериальной и противогрибковой активностью, более прочными механическими свойствами, не окисляющимися и не токсичными [431–434, 463–465, 499, 503–505].

Для получения рентгеноконтрастных биостекол, содержащих висмут и тантал, использовали такую же методику, как при синтезе биостекол с вольфрамом (гл. 3). В данном случае в органический раствор, соответствующий составу стекла 45S5, добавляли экстракт висмута или тантала. Экстракцию висмута проводили 10%-ным бензольным раствором ТОА из сульфатохлоридных водных растворов. Экстракцию тантала проводили 20%-ным бензольным раствором ТОА из водных растворов тантала, приготовленных в соответствии с [523]. После смешивания всех компонентов выполняли отгонку растворителя и пиролиз при температуре 1300°C.

Данные рентгенофазового анализа показывают, что пиролиз прекурсора после отгонки растворителя для состава, соответствующего «Bioglass 45S5», при 600–1000°C приводит к образованию смеси рентгеноаморфной фазы с кристаллическими фазами Na₂CaSi₃O₈, Na₃PO₄ и Ca₂SiO₄·0,05Ca₃(PO₄)₂. Начиная с 1200°C образец становится рентгеноаморфным. На дифрактограм-

мах образцов, содержащих висмут в количествах 7–10%, при температуре 600°C наблюдается кристаллическая фаза BiOCl . При 1300°C все исследованные образцы становятся рентгеноаморфными.

Биоактивность материалов *in vitro* оценивалась с помощью модельной среды – SBF-раствора. Процедура приготовления SBF-раствора аналогична методу, предложенному в работе [524]. Модельный раствор был получен растворением в дистиллированной воде соответствующих реагентов: NaCl , NaHCO_3 , KCl , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ и Na_2SO_4 , доведен раствором HCl до pH 7.4 при температуре 37°C. Раствор по минеральному составу идентичен плазме крови и обновлялся ежедневно. Образцы выдерживались в растворе в течение 14 суток в термостате при температуре 37°C. Тесты показали, что полученные рентгеноконтрастные стекла обладают биоактивностью. Исследование образования апатита на материале в SBF важно для прогнозирования биологической активности материала *in vivo*. При этом снижается количество используемых животных и продолжительность экспериментов. Как видно на рис. 3.82, покрытие, образовавшееся на поверхности образца за 14 суток в растворе, эмитирующем межтканевую жидкость организма, плотное и имеет вид растрескавшейся корки.

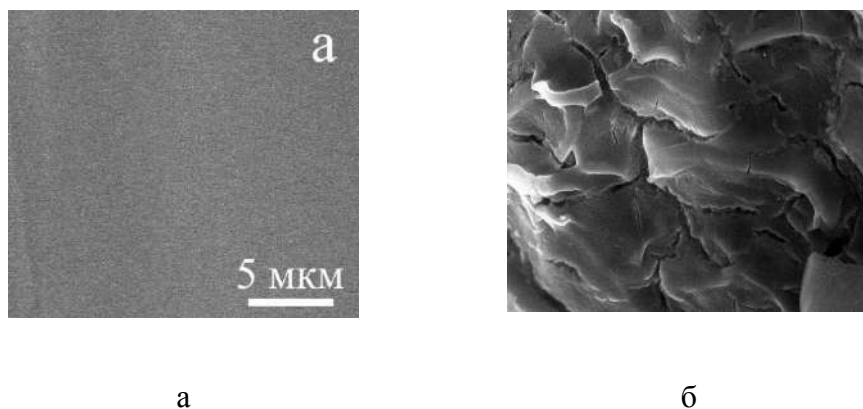


Рис. 3.82. Микрофотографии биостекла состава 45S5 с висмутом и танталом: до (а) и после (б) пребывания в SBF-растворе

По данным энергодисперсионного анализа [523, 525] в биостекле без рентгеноконтрастных веществ, присутствуют все компоненты: кремний, кислород, натрий, кальций и фосфор (рис. 3.83). Энергодисперсионный же спектр образца стекла 45S5, помещенного в модельную среду, состоит преимущественно из кальция и фосфора (рис. 3.84), что указывает на увеличение содержания этих элементов на поверхности стекла.

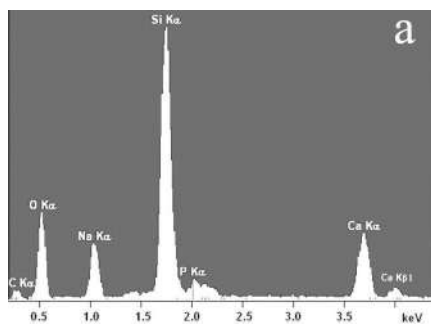


Рис. 3.83. Энергодисперсионный спектр биостекла 45S5 (а) и покрытия на нем (б)

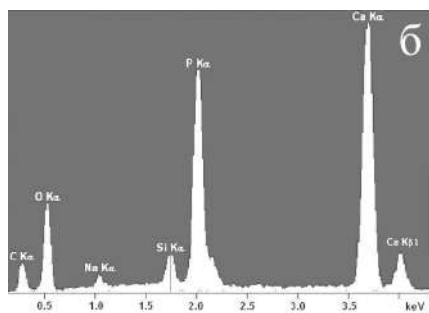
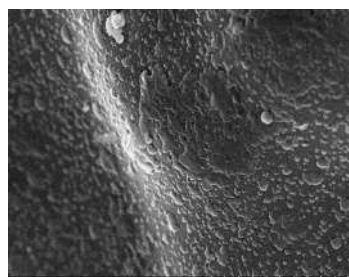


Рис. 3.84. Энергодисперсионный спектр биостекла с покрытием



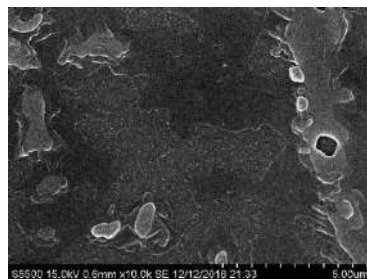
а



б



в



с

Рис. 3.85. Микрофотография биостекла с 5% Bi_2O_3 (а; б) и 3% Ta_2O_5 (в; с): до (а; в) и после (б; с) пребывания в SBF-растворе

На рис. 3.85 представлены микрофотографии стекол, содержащих в составе 5% Bi_2O_3 и 3% Ta_2O_5 , до и после помещения их в SBF-раствор. Образовавшиеся на рентгеноконтрастных стеклах покрытия неплотные, имеют вид островков разного размера и имеют спектры, по составу соответствующие фосфатам кальция. Необходимо отметить, что чем больше содержание РКВ в образце, тем меньшую площадь поверхности образца занимает покрытие. Спустя 14 суток пребывания в SBF-растворе образца с 10%-ным содержанием Bi_2O_3 кальцийфосфатного покрытия не обнаружено. У образца с 7%-ным содержанием Bi_2O_3 покрытие имеет вид отдельных шарообразных частиц различного диаметра.

Полученные результаты показывают, что биоактивность образцов снижается с увеличением количества дополнительных компонентов в составе биостекла 45S5. Это согласуется с исследованиями [455], где биоактивность проявляется у стекол с оксидом висмута в качестве легирующей добавки в количествах до 8 мас.%. Биоактивность стекол с содержанием Ta_2O_5 до 4 масс.% сохраняется [466, 523].

Выше отмечалось, что рентгеноконтрастность биостекла 45S5 толщиной 0,5 мм составляет в среднем 1100–1200 НУ. Рентгеноконтрастность висмут- и танталсодержащих биостекол представлена в табл. 3.26 и 3.27. Покрытия на имплантах, полученные пропиткой содержащими все компоненты биоактивного стекла органическими растворами, будут иметь меньшую рентгеноконтрастность, так же, как и материалы, в состав которых включены стекла в виде порошков.

Таблица 3.26

Рентгеноконтрастность висмутсодержащего биостекла.

№ п/п	Количество Bi_2O_3 , масс.%	Рентгеноконтрастность, НУ
1	1	1511
2	3	3107
3	5	4455
4	7	5745
5	10	7767

Таблица 3.27

Рентгеноконтрастность танталсодержащего биостекла

№ п/п	Количество Ta_2O_5 , масс.%	Рентгеноконтрастность, НУ
1	1	1496
2	2	2247
3	3	2798
4	4	3569

Следует еще раз отметить, что предложенный метод получения рентгеноконтрастных биостекел пироллизом органических растворов имеет преимущества, с одной стороны, перед методом получения из водных растворов, так как позволяет избежать дробной кристаллизации при упаривании и, с другой стороны, перед золь-гель методом, поскольку истинные растворы легче проникают в поры биоинертных носителей. Благодаря использованию раствора вместо шихты, содержащей твёрдые компоненты, пропадает необходимость гомогенизировать исходную смесь. Метод позволяет эффективно получать биоактивные рентгеноконтрастные стекла разного состава как в форме порошковых материалов, так и в виде покрытий на различных пористых носителях.

Танталсодержащая биоактивная стеклокерамика

Механизм подавления биологической активности стекла 45S5.

В комбинации с фосфатами кальция оксид тантала Ta_2O_5 улучшает прикрепление клеток к биоактивным материалам [473]. Обнаружено также, что введение оксида тантала в силикатную стеклокерамику с одной стороны улучшает её механические свойства, а с другой стороны подавляет биоактивность [463–466]. Сделан вывод, что Ta_2O_5 подавляет образование апатита, и при его добавлении в образец в количестве 3 моль % (или 18 масс.%) апатитового слоя не наблюдается даже при 30 суточном погружении образца в SBF-раствор. Для выяснения причины подавления биоактивности стекол получены образцы с содержанием Ta_2O_5 до 40 масс.% и исследовано, как в предыдущем разделе для стекол с висмутом, их поведение в SBF-растворе, близком по своему составу к плазме крови.

В предыдущей главе описан метод получения биостекел, допированных оксидом тантала Ta_2O_5 , пироллизом органических растворов (способ I). В качестве растворимых в органических растворителях компонентов стекла были использованы тетраэтоксисилан, трибутилфосфат и олеаты натрия и кальция. Метод позволяет вводить в стекло допирующие компоненты, изменяющие свойства стекол, в виде экстрактов в органических растворителях. К сожалению экстракция тантала из оксалатно-сульфатных растворов не позволяет получать высококонцентрированные экстракты. Это ограничивает, как показано в предыдущей главе, возможность получения стекла с содержанием Ta_2O_5 более 4 масс.%. Для получения биостекел с высоким содержанием тантала вводят оксид тантала в прекурсор или готовое стекло. В приготовленный органический раствор, содержащий кальций, кремний, натрий и фосфор, после частичной отгонки растворителя, добавляли окись тантала в необходимых количествах (способ II). Принцип получения стекла аналогичен предыдущему способу: отгонка растворителя, пироллиз, охлаждение. Получены биостекла, содержащие 5–40 масс.% Ta_2O_5 . Способ III получения биостекла с танталом заключается в смешивании полученного из органического раствора био-

стекла «Bioglass 45S5» пиролизом при 1300°C и оксида тантала, тщательном их измельчении и нагревании до 1300°C со скоростью 7°/мин, с выдержкой при этой температуре 20 мин. Получены стекла с содержанием Ta_2O_5 5 – 40 мас.% [526]. Содержание компонентов в образцах, в пересчете на их оксиды, представлены в табл. 3.28.

Данные рентгенофазового анализа показывают, что пиролиз прекурсора после отгонки растворителя для состава, соответствующего «Bioglass 45S5», при 600 – 1000°C приводит к образованию смеси рентгеноаморфной фазы с кристаллическими фазами различных силикатов натрия, кальция (табл. 3.29). При 1300°C образец становится рентгеноаморфным. На дифрактограммах образцов, содержащих оксид тантала, при 600–1000°C, кроме указанных фаз, обнаруживается кристаллическая фаза $CaTa_2O_6$, но отсутствуют кристаллические фазы фосфатов натрия и кальция (табл. 3.29).

Таблица 3.28

Состав образцов биостекла с танталом

№ п/п	Содержание компонентов, масс. %				
	Ta_2O_5	SiO_2	Na_2O	CaO	P_2O_5
1	0	45	24,5	24,5	6
2	3	43,65	23,77	23,77	5,8
3	5	42,75	23, 28	23,28	5,7
4	10	40,5	22,05	22,05	5,4
5	20	36,00	19,6	19,6	4,8
6	30	31,5	17,15	17,15	4,2
7	40	27	14,7	14,7	3,6

Таблица 3.29

Обжиг прекурсоров биостекла при различных температурах.

Состав прекурсора, масс. %	Фазы при обжиге 700 °C	Фазы при обжиге 1000 °C	Фазы при обжиге 1300 °C
45% SiO_2 , 24,5% Na_2O , 24,5% CaO , 6% P_2O_5	рентгеноаморфная; $Na_2CaSi_3O_8$; Na_3PO_4 ; $Ca_2SiO_4 \cdot Ca_3(PO_4)_2$	рентгеноаморфная; $Na_2CaSi_3O_8$; Na_3PO_4 ; $Ca_2SiO_4 \cdot Ca_3(PO_4)_2$	рентгеноаморфная
43,65% SiO_2 , 23,77% Na_2O , 23,77% CaO , 5,8% P_2O_5 ; 3% Ta_2O_5	рентгеноаморфная; $Na_4Ca(SO_4)_3$ Ca_2SiO_4 ; $Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$	рентгеноаморфная; $Na_4Ca(SO_4)_3$ Ca_2SiO_4 ; $Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$;	рентгеноаморфная

Окончание табл. 3.29

Состав прекурсра, масс. %	Фазы при обжиге 700 °С	Фазы при обжиге 1000 °С	Фазы при обжиге 1300 °С
42,75% SiO ₂ , 23,28% Na ₂ O, 23,28% CaO, 5,7% P ₂ O ₅ ; 5% Ta ₂ O ₅	рентгеноаморфная; Ta ₂ O ₅ ; CaTa ₂ O ₆ ; Na _{15,78} Ca ₃ (Si ₆ O ₁₂)	рентгеноаморфная; CaTa ₂ O ₆ ; Na ₂ CaSi ₃ O ₈	рентгеноаморфная
36% SiO ₂ , 19,6% Na ₂ O, 19,6% CaO, 4,8% P ₂ O ₅ ; 20% Ta ₂ O ₅	рентгеноаморфная; Ta ₂ O ₅ ; CaTa ₂ O ₆ ; Na _{15,78} Ca ₃ (Si ₆ O ₁₂)	рентгеноаморфная; CaTa ₂ O ₆ ; Na ₆ Ca ₃ Si ₆ O ₁₈	рентгеноаморфная
31,5% SiO ₂ , 17,5% Na ₂ O, 17,5% CaO, 4,2% P ₂ O ₅ ; 30% Ta ₂ O ₅	рентгеноаморфная; Ta ₂ O ₅ ; CaTa ₂ O ₆ ; Na _{15,78} Ca ₃ (Si ₆ O ₁₂)	рентгеноаморфная; CaTa ₂ O ₆ ; Na ₆ Ca ₃ Si ₆ O ₁₈	рентгеноаморфная; CaTa ₂ O ₆
27% SiO ₂ , 14,7% Na ₂ O, 14,7% CaO, 3,6% P ₂ O ₅ ; 40% Ta ₂ O ₅	рентгеноаморфная; CaTa ₂ O ₆ *	рентгеноаморфная; CaTa ₂ O ₆	рентгеноаморфная; CaTa ₂ O ₆

* – кристаллическая фаза CaTa₂O₆ соответствует № 01-077-1228 (C) из базы порошковых данных Powder Diffraction File, Kabekkody, 2007.

При 1300°C образцы, содержащие менее 20% Ta₂O₅, становятся рентгеноаморфными. В образцах с более высоким содержанием Ta₂O₅ сохраняются кристаллы CaTa₂O₆, что очевидно связано с ограниченной растворимостью танталата кальция в стекле. Разницы в дифрактограммах образцов с одинаковым содержанием оксида тантала, полученных II и III способом, не отмечено.

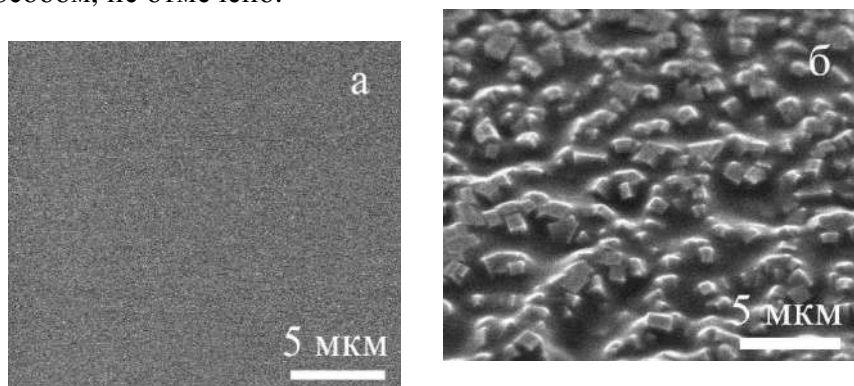


Рис. 3.86. Микрофотографии стекла, содержащего Ta₂O₅: 10 масс.% (а) и 40 масс.% Ta₂O₅ (б)

Образцы, содержащие до 10% Ta_2O_5 прозрачны и однородны (рис. 3.86-а). Образцы с 20%-ным содержанием оксида тантала прозрачны, но выявлено присутствие отдельных кристаллов $CaTa_2O_6$. Образцы с более высоким содержанием Ta_2O_5 непрозрачны, состоят из кристаллической фазы, равномерно распределенной в стеклофазе (рис. 3.86-б). Тонкозернистая структура в полученных ситаллах характеризуется наличием кристаллов кубической формы с длиной ребра 0,5–1 мкм.

Аналогичный процесс кристаллизации при допировании стекла «Bioglass 45S5» оксидом вольфрама показан выше. Установлено, что образование вольфраматов кальция и натрия начинается при содержании 9 масс.% вольфрама (или 11 масс.% WO_3) в образце.

Биоактивность образцов оценивалась с помощью модельной среды, содержащих от 1 до 40 мас.% оксида тантала. Образец сравнения – стекло Bioglass 45S5, содержащее 0% Ta_2O_5 , полученное из органических растворов. Полученные результаты аналогичны данным изучения биоактивности стекол с висмутом. В энергодисперсионном спектре стекла Bioglass 45S5 содержатся все компоненты: кремний, кислород, натрий, кальций и фосфор (рис. 3.86-а). Энергодисперсионный спектр этого образца, после выдержки в модельной среде, состоит преимущественно из кальция и фосфора (рис. 3.86-б). Содержание этих элементов относительно кремния и натрия на поверхности стекла возросло, что свидетельствует об образовании кальцийфосфатного слоя.

После 14-суточного пребывания образцов стекла 45S5 в модельном растворе обнаружено, что на поверхности образца стекла образовалось плотное покрытие, имеющее вид растрескавшейся корки (рис. 3.87-а). На поверхности образцов, содержащих 1–5% Ta_2O_5 , образовались неплотные покрытия, имеющее вид островков разного размера (рис. 3.87-б). Энергодисперсионные спектры покрытий соответствуют фосфатам кальция. На остальных образцах кальцийфосфатного покрытия не обнаружено. Установлено, что чем больше содержание оксида тантала в образце, тем меньшую площадь поверхности образца занимает кальцийфосфатное покрытие при прочих равных условиях.

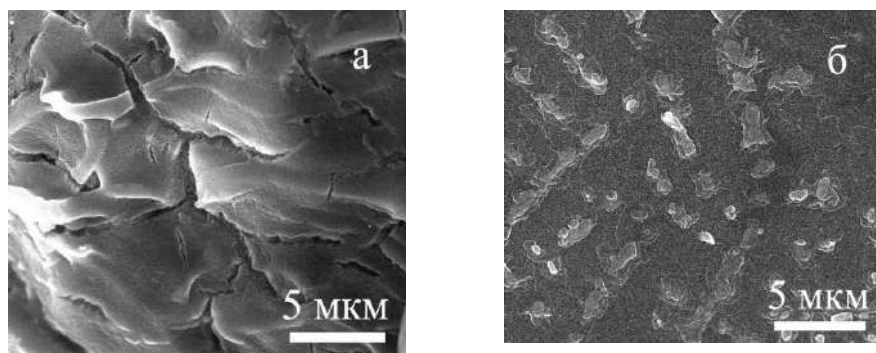


Рис. 3.87. Микрофотографии стекла 45S5 (а) и стекла, содержащего 3 мас.% Ta_2O_5 (б), после 14-суточного пребывания в SBF-растворе

После 25-суточного пребывания в модельном SBF-растворе образцов с содержанием 10–40% Ta_2O_5 на поверхности образца, содержащего 10% Ta_2O_5 , наблюдаются отдельные кальцийфосфатные частицы размером около 1 мкм (рис. 3.88-а). Образец, содержащий 20% Ta_2O_5 , не имеет кальцийфосфатного покрытия. Полученные результаты подтверждают, что биоактивность образцов снижается с увеличением количества Ta_2O_5 в составе стекла 45S5.

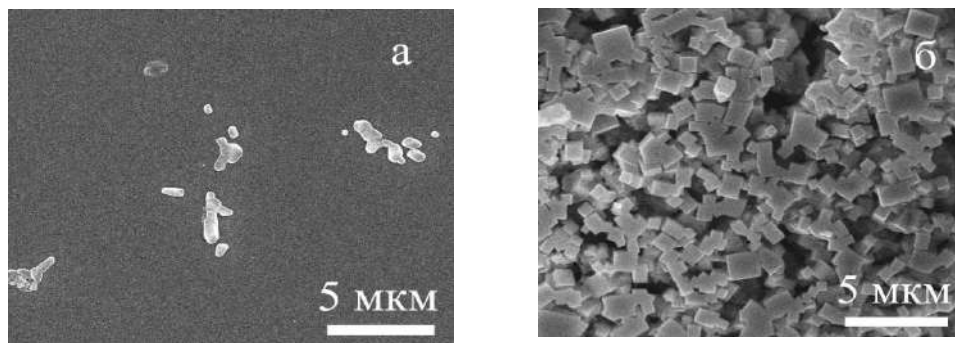


Рис. 3.88. Микрофотографии стекла, содержащего Ta_2O_5 : 10 масс.% (а) и 40 мас.% (б), после 25-суточного пребывания в SBF-растворе

Образцы, содержащие 30 и 40 масс.% Ta_2O_5 , после пребывания в SBF-растворе в течение 25 суток значительно изменились. Стеклообразная фаза на поверхности образца растворилась, остались кристаллы CaTa_2O_6 (рис. 3.88-б).

Принято считать [435], что биологическая активность стекла 45S5 обусловлена гидролизом силикатной сетки с появлением на поверхности стекла силанольных групп (Si-OH), которые сорбируют ионы кальция из SBF-раствора с последующим формированием слоя гидроксиапатита. Очевидно, что биоактивность не может обеспечиваться только сорбционными свойствами Si-OH групп, в противном случае максимальной биоактивностью обладал бы силикагель с высокоразвитой поверхностью. В процессе образования слоя гидроксиапатита на поверхности стекла должны принимать участие катионы кальция и анионы PO_4^{3-} , которые выщелачиваются из стекла при растворении фосфатно-силикатной сетки и создают условия для перенасыщения раствора по фосфатам кальция в приповерхностном слое. Одной из возможных причин подавления биоактивности стекол с ростом содержания Ta_2O_5 может быть замещение P_2O_5 и удаление в процессе варки из состава стекол фосфора в виде фосфорного ангидрида способного возгоняться при достаточно низких температурах.

Для проверки этого предположения были исследованы спектры ЯМР ^{31}P .

Спектры ЯМР ВМУ ^{31}P полученных стекол представляют собой асимметричные двухкомпонентные линии. Соотношение интегральных интенсивностей компонент, их химические сдвиги (ХС) и общая интенсивность сигнала ЯМР различны для разных образцов. Как известно,

химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР ^{31}P фосфатных стекол зависят от степени деполимеризации фосфатных групп [527]. В спектре MAS ЯМР ^{31}P исходного стекла, как и в спектре стекла с танталом наблюдается по два сигнала, соответствующих полностью деполимеризованным группировкам PO_4^{3-} ($\text{P}^{(0)}$, сигналы с большими значениями сдвига) и группировкам $\text{P}^{(1)}$, сохраняющим связь Р-О-Р и входящим в состав фосфатной стекольной сетки (рис. 3.89). Относительные интегральные интенсивности указанных сигналов в этих стеклах (рис. 3.89, табл. 3.30) практически совпадают. Смещение сигнала ЯМР в слабое магнитное поле для стекла, содержащего тантал, вероятно, обусловлено изменением степени полимеризации фосфатных групп. Таким образом, удаление фосфора из стекла с ростом концентрации тантала не подтверждается данными ЯМР и не может являться причиной подавления биоактивности.

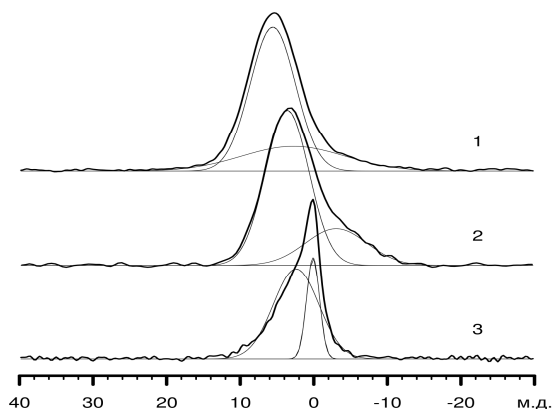


Рис. 3.89. Спектры ЯМР ВМУ ^{31}P биостекол. 1 – биостекло 45S5+40% Ta_2O_5 , полученное при 1300°C, 2 – биостекло 45S5, 3 – прекурсор 45S5+40% Ta_2O_5 , полученный при 500°C

Таблица 3.30

Сравнительные удельные интегральные интенсивности (Ио) центрального сигнала, интенсивности (Ик) и химические сдвиги (ХС) компонент спектров ЯМР ВМУ ^{31}P исследованных стекол

Образец	Ио, %	ХС, м.д.	Ик	ХС, м.д.	Ик
Биостекло 45S5	100	3.6	74	-3	26
Прекурсор 45S5+40 мас.% Ta_2O_5 , полученный при 500°C	69.02385	2.4	76	0	24
Биостекло 45S5+40 мас.% Ta_2O_5 , полученное при 1300°C	98.15484	5.6	71	2.8	29

Ещё одной причиной снижения биологической активности стекол с ростом концентрации тантала может быть выведение из стекла кальция.

Как показывают результаты рентгенофазового анализа в процессе замещения SiO_2 на Ta_2O_5 в стекле происходит образование кристаллов CaTa_2O_6 . Процесс образования кристаллической фазы можно представить схемой:

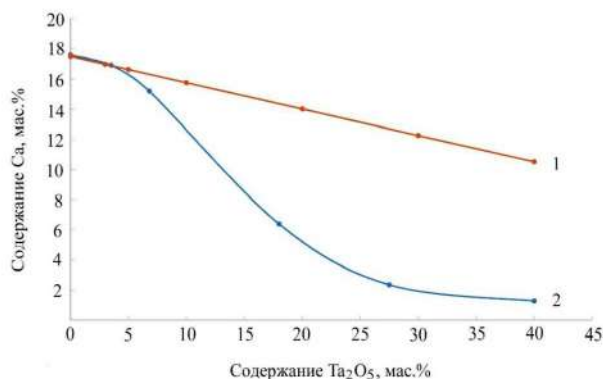
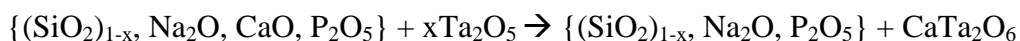


Рис. 3.90. Содержание кальция в образцах в зависимости от содержания Ta_2O_5 : 1 – общее содержание кальция, 2 – содержание кальция на поверхности стекла по данным растровой электронной микроскопии

В предельном случае при $x=1$ может получиться образец, содержащий фазы танталата кальция и растворимые в воде, фосфаты и силикаты натрия. Как следует из данных приведенных в табл. 3.30, с ростом содержания оксида тантала Ta_2O_5 в образцах снижается содержание кальция. Необходимо отметить, что в данном случае это общее содержание кальция, присутствующего как в сетке

стекла, так и в составе кристаллов CaTa_2O_6 . Содержание кальция только в стекле можно определить с помощью анализа энергодисперсионных спектров образцов. Как видно на рис. 3.90, при увеличении содержания тантала происходит постепенное снижение концентрации кальция на поверхности стекла за счет выведения катионов кальция из сетки стекла в кристаллическую фазу. В результате этого у образцов с содержанием более 30% Ta_2O_5 стеклофаза становится растворимой в SBF-растворе (рис. 3.90-2).

Таким образом, одной из основных причин подавления биоактивности стекол с увеличением содержания Ta_2O_5 является постепенное снижение концентрации кальция в стекле за счет образования нерастворимых кристаллов CaTa_2O_6 , в результате чего в поверхностном слое не происходит пересыщения раствора SBF катионами кальция и кальцийфосфатный слой перестаёт осаждаться на поверхности образца. Образцы, содержащие в составе до 10 мас.% Ta_2O_5 являются одновременно и рентгеноконтрастными, и биоактивными, а значит представляют перспективу для современной медицины в качестве материалов для восстановления костной ткани. Рентгеноконтрастное вещество в составе биоматериала дает возможность контролировать процесс регенерации костной ткани.

Биостекла, содержащие бор

Биоактивные стекла, легированные бором имеют еще более высокую биологическую активность, улучшенную биосовместимость и антибактериальные свойства по сравнению с традиционным биостеклом под мар-

кой «45S5 Bioglass» [462, 514]. Бор влияет на жизненно важные процессы, включая эмбриогенез, рост костей и психомоторные навыки [528, 529]. Известно, что боросодержащее биостекло вызывает повышенную пролиферацию остеобластов в клетках [10], а контролируемое высвобождение бора из биостекла способствует улучшенной регенерации костных тканей [530, 531].

Для получения биостекол, в том числе содержащих бор, чаще используют золь-гель методы [531-532]. Однако процесс приготовления золя, и это уже отмечалось выше, из исходных реагентов является достаточно длительным и занимает от одного дня до одной недели. Применяют метод получения стекол в расплаве [455], для чего используют смеси из SiO_2 , H_3BO_3 , CaCO_3 , Na_2CO_3 и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или SiO_2 , Na_2O , CaO , P_2O_5 , B_2O_3 , которые плавят при 1300–1450 °С. Для получения бистекол, допированных вольфрамом, висмутом и танталом с целью придания им дополнительных функциональных свойств, предложен [525, 534] описанный выше экстракционно-пиролитический метод. В качестве растворимых в органических растворителях компонентов стекла использованы тетраэтоксисилан, трибутилфосфат и олеаты натрия и кальция. Отмечен ряд преимуществ получения биостекол этим методом. Метод позволяет вводить в стекло допирующие компоненты. Их удобно вводить в виде экстрактов в органических растворителях. Однако для получения борсодержащего биостекла метод жидкостной экстракции не применим, так как бор плохо экстрагируется из водных растворов. Разработан метод [535, 536] жидкостно-твердофазной экстракции бора: борную кислоту растворяли в смеси три-н-октиламина и октанола при нагревании. При этом установлено, что в октанол борная кислота не растворяется, но с ТОА она образует полибораты триоктиламмония с мольным отношением В:ТОА > 3. Именно они растворяются в органических растворителях, в частности в октанол. Метод жидкостно-твердофазной экстракции позволяет получить высококонцентрированный органический раствор бора: до 40 мас.% H_3BO_3 в смеси ТОА с октанолом.

Рентгенофазовый анализ при обжиге прекурсоров с различным содержанием B_2O_3 в зависимости от температуры выявляет различные фазы (табл. 3.31). Начиная с температуры ~500°С, наряду с аморфной фазой образуются фосфаты натрия, кальция и комбеиты, среди которых фаза $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$ может рассматриваться как предшественник фазы $(\text{Na}_{15,78}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{12}))$ в соответствии с [537].

Предлагаемый метод позволяет варьировать содержание бора в широком диапазоне и получать стекла или стеклокерамику различных составов. Получены образцы с содержанием оксида бора 5, 15, 25 и 60%. При увеличении содержания бора в стекле вероятно происходит вытеснение фосфатного аниона из силикатной сетки стекла. Об этом свидетельствуют данные рентгенофазового анализа для стекол с содержанием оксида бора более 25% (табл. 3.31). Следует отметить появление в стекле фазы гидро-

ксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, который является основной минеральной составляющей костной ткани. При повышении температуры обжига гидроксиапатит трансформируется в оксиапатит, который впоследствии при взаимодействии со средой организма снова переходит в гидроксиапатит. В интервале температур 500–1000 °С в продуктах обжига на фоне рентгеноаморфной фазы присутствуют в основном две фазы Ca_2SiO_4 и $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, а при увеличении содержания бора в стекле появляются фазы фосфатов кальция, что вероятно говорит о вытеснении последних из силикатной сетки стекла. Это, как будет показано ниже, подтверждается данными MAS ЯМР ^{31}P .

Таблица 3.31

Обжиг прекурсоров биостекла с бором при различных температурах

Состав прекурсора, масс. %	Фазы при обжиге 500 °С	Фазы при обжиге 700 °С	Фазы при обжиге 1000 °С	Фазы при обжиге 1300 °С
45% SiO_2 , 24,5% Na_2O , 24,5% CaO , 6% P_2O_5	p/a*; $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$; Na_3PO_4 ; $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	p/a; $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$; Na_3PO_4 ; $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	p/a $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ Na_3PO_4 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	p/a
40% SiO_2 , 24,5% Na_2O , 24,5% CaO , 6% P_2O_5 ; 5% B_2O_3	p/a; Ca_2SiO_4 $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	p/a; Ca_2SiO_4 ; $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	p/a; Ca_2SiO_4 $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$	p/a

Окончание табл. 3.31

Состав прекурсора, масс. %	Фазы при обжиге 500 °С	Фазы при обжиге 700 °С	Фазы при обжиге 1000 °С	Фазы при обжиге 1300 °С
30% SiO_2 , 24,5% Na_2O , 24,5% CaO , 6% P_2O_5 ; 15% B_2O_3	p/a; Ca_2SiO_4 $\text{Na}_{15,78}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{12})$	p/a Ca_2SiO_4 $\text{Na}_{15,78}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{12})$	p/a Ca_2SiO_4 $\text{Na}_{15,78}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{12})$	p/a
20% SiO_2 ; 24,5% Na_2O ; 24,5% CaO ; 6% P_2O_5 ; 25% B_2O_3	p/a	p/a $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	p/a $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	p/a рефлексы $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$
13,2% SiO_2 ; 7,4% Na_2O ; 15,6% CaO ; 3,8% P_2O_5 ; 60% B_2O_3	p/a	p/a $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	p/a $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	p/a рефлексы $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$

p/a* – рентгеноаморфная фаза.

Температура стеклования образцов колеблется в пределах 520–550°C (табл. 3.32). Для снятия напряжений и предотвращения растрескивания образцов, стекла во время охлаждения подвергались изотермической выдержке при температуре 520–550°C. Полученные при 1300°C стекла обнаруживают тенденцию к кристаллизации при дополнительной изотермической выдержке выше 650°C. Основной наблюдаемой фазой в продуктах кристаллизации стекла является $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$, а при повышении содержания B_2O_3 более 5% дополнительно кристаллизуется $\text{Na}_6\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{5/2}$. При изотермической выдержке полученных образцов в камере отжига с температурой 700–750°C в зависимости от времени выдержки возможно получение как керамики, так и стеклокерамики, содержащей фазы фосфатов и силикатов кальция (табл. 3.32), что должно повышать их биоактивность.

Таблица 3.32

Характеристики борсодержащего стекла

Содержание B_2O_3 , масс.%	Температура стеклования T_g , °C	Отжиг стекла при температуре, °C	Фазы после отжига
0%	539	750	$\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$
5%	527	750	$\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$
15%	519	750	$\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$; $\text{Na}_6\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{5/2}$
25%	533	700	$\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$; $\text{Na}_6\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{5/2}$
60%	546	700	рентгеноаморфная; $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$

Стекла, содержащие 5, 15, 25% оксида бора, прозрачны (рис. 3.91), рентгеноаморфны и содержат все компоненты: кремний, кислород, натрий, кальций, фосфор и бор. В энергодисперсионном спектре бор дает очень слабый сигнал. Например, пик углерода на рис. 3.91-б соответствует 0.282 keV с интенсивностью 100 усл.ед., 15% оксида бора в образце дает сигнал, соответствующий 0.185 keV с интенсивностью 20 усл.ед. Таким образом, он практически сливается с фоновым сигналом.

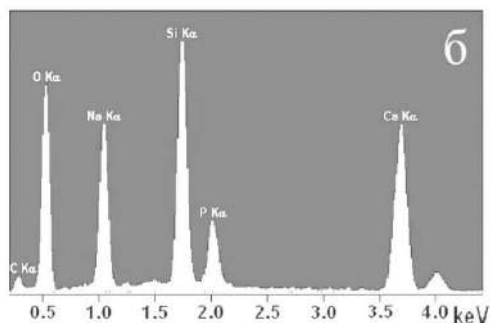
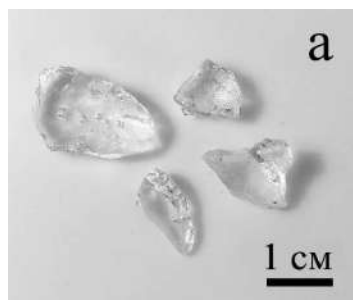


Рис. 3.91. Фотография (а) и энергодисперсионный спектр (б) борсодержащего биостекла

В ИК-спектрах стекол в области $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ имеются две интенсивные полосы поглощения с максимумами при 941 и 1045 см^{-1} , относящиеся к колебаниям ν_3 связей Si-O. Колебания ν_2 связей Si-O представлены интенсивной полосой при 474 см^{-1} , а колебания ν_1 двумя полосами с максимумами при 721 и 768 см^{-1} . Расщепление полосы валентных колебаний ν_3 связей Si-O свидетельствует о наличии в составе стекла различных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Известно, что чем больше степень связности тетраэдров друг с другом, тем в более высокочастотной области будет находиться основной максимум поглощения. У силикатов с островной структурой тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ непосредственно не связаны друг с другом, и основной максимум поглощения находится в области $880\text{--}950\text{ см}^{-1}$. У каркасных силикатов с наиболее высокой степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров эта полоса сдвигается в высокочастотную область до $1100\text{--}1120\text{ см}^{-1}$. Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии можно сделать заключение, что в составе полученного нами стекла имеются тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ с различной степенью полимеризации [76].

В ИК-спектрах стекол присутствует также полоса поглощения с максимумом при 1375 см^{-1} , которая относится к асимметричным валентным колебаниям ν_3 связей В-О. С увеличением содержания бора в стекле интенсивность этой полосы возрастает, а полос, относящихся к колебаниям связей Si-O, снижается. В соответствии с [538] полосы поглощения, отвечающие колебаниям валентных ν_3 связей В-О, при тригональном окружении бора находятся вблизи 1300 см^{-1} , в то время как при тетраэдрическом окружении это поглощение смещено в область более низких частот $800\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, которая перекрывается полосами поглощения с участием колебаний связей Si-O. На основании этого можно сделать заключение о наличии в составе полученных нами стекол тригонально-координированных боратных групп.

Спектры MAS ЯМР $^{11}\text{В}$ биостекол с 5% и 15% содержанием $\text{В}_2\text{О}_3$ в составе (рис. 3.92-а) имеют по две компоненты различной ширины. Узкие компоненты гауссовой формы со сдвигами -0.6 и -1.2 м.д., имеющие полуширину около 300 Гц можно отнести к атомам бора $\text{В}^{(4)}$ в тетраэдрическом окружении мостиковых атомов кислорода [527]. Широкие компоненты, имеющие тот же сдвиг, вероятно, соответствуют атомам $\text{В}^{(3)}$ группировок ВО_3^{3-} , высокие значения градиента электрического поля характерные для которых приводят к эффектам второго порядка в спектрах ЯМР $^{11}\text{В}$. Поскольку интенсивность компонент невелика, их форма также моделировалась гауссовыми кривыми, полуширина которых составляла $\sim 2\text{ кГц}$. Отношение интегральных интенсивностей узкой и широкой компонент, взятое без учета боковых линий от вращения образца, составило 30:70 для биостекла с 15%-ным содержанием $\text{В}_2\text{О}_3$ и 40:60 для биостекла

с 5%-ным содержанием B_2O_3 . Полученные отношения можно считать оценкой относительного содержания упомянутых групп в стеклах.

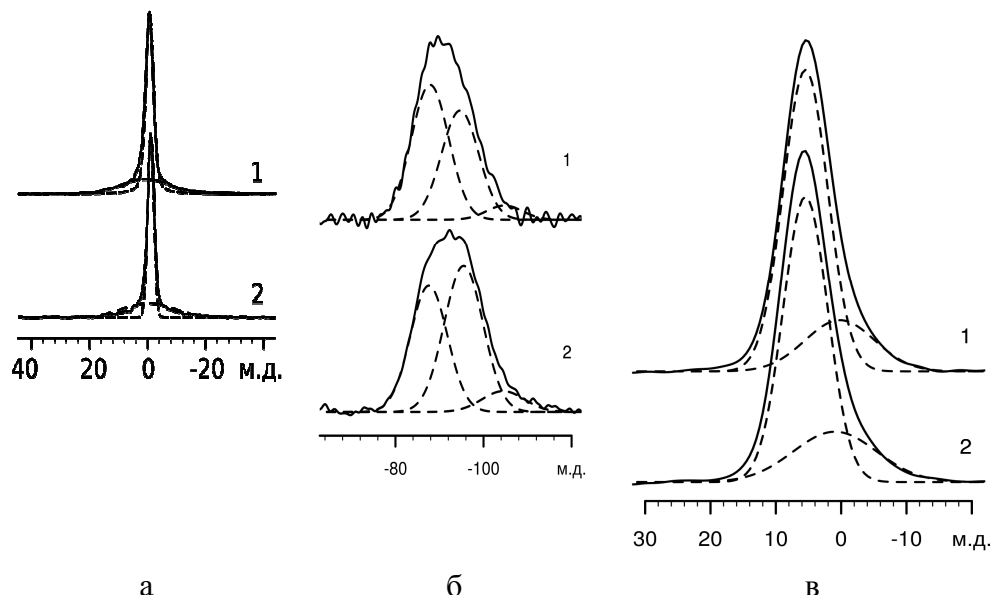


Рис. 3.92. Спектры MAS ЯМР ^{11}B (а), ЯМР ^{29}Si (б), ЯМР ^{31}P (в) стекол: 15% B_2O_3 (1) и 5% B_2O_3 (2).

Спектры MAS ЯМР ^{29}Si (рис. 3.92-б) могут быть разложены на три компоненты с ХС -88 , -95 и -105 м.д., соответствующих группировкам Si(2), Si(3) и Si(4) [527]. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов приведено в табл. 3.33. Наблюдаемое распределение интенсивностей характерно для стекол, содержащих наряду с SiO_2 несколько стеклообразователей [527, 538].

Таблица 3.33

**Интегральные интенсивности (I) сигналов в спектрах
MAS ЯМР ^{29}Si борсодержащих стекол**

Биостекло, содержащее B_2O_3 , масс. %	$I(Si^{(2)})$, %	$I(Si^{(3)})$, %	$I(Si^{(4)})$, %
15	52	42	6
5	41	51	8

В спектрах MAS ЯМР ^{31}P (рис. 3.92-в) наблюдаются сигналы с ХС 5.5 и 1 м.д., соответствующие полностью деполимеризованным группировкам PO_4^{3-} ($P^{(0)}$) и группировкам $P^{(1)}$, сохраняющим связь P-O-P и входящим в состав фосфатной стекольной сетки. Соотношения интегральных интенсивностей сигналов составляют 79:21 и 75:25 для стекол 45B15S5 и 40S5B5 соответственно. Положения и интенсивности сигналов, в общем,

согласуются с литературными данными для стекол близкого состава, таких, как $24.6\text{Na}_2\text{O}-26.7\text{CaO}-27.7\text{SiO}_2-18.4\text{B}_2\text{O}_3-2.6\text{P}_2\text{O}_5$ и $24.6\text{Na}_2\text{O}-26.7\text{CaO}-41.5\text{SiO}_2-4.6\text{B}_2\text{O}_3-2.6\text{P}_2\text{O}_5$ [537]. Поскольку концентрация P_2O_5 в исследованных нами составах выше, содержание групп $\text{P}^{(1)}$ также более высокое, а сигналы несколько смещены в область сильного поля. Можно отметить, что, как и в работе [539], имеется тенденция к компенсации одного стеклообразователя другим: при уменьшении содержания B_2O_3 в стекле, относительная концентрация мостиковых фосфатных групп возрастает.

Предлагаемый оригинальный пиролитический способ формирования борсодержащих биостекол из органических растворов является простым и менее длительным в сравнении с золь-гель процессом и методом синтеза стекол из расплава, а получаемые образцы представляют с учетом антибактериальных свойств бора имеют хорошую перспективу для костной имплантологии современной медицины.

3.6.6. Формирование стеклокерамических покрытий на биоинертных подложках

Существенным недостатком биостекол является то, что их механические свойства уступают механическим свойствам костной ткани (низкая прочность на растяжение и сопротивление к удару, хрупкость и др.). Поэтому для костного эндопротезирования используют более прочную пористую биоинертную керамику, которую пропитывают шихтой, содержащей биоактивные компоненты с последующим обжигом для получения биоактивного кальцийфосфатного слоя. Керамика на основе Al_2O_3 благодаря своей химической инертности и высокой прочности является привлекательной в качестве материала для изготовления имплантов. Однако у нее есть существенный недостаток: вследствие экранирования механических нагрузок постепенно происходит резорбция костной ткани, прилегающей к импланту. Это связано со значительным различием физико-химических и механических свойств импланта и костной ткани. Тем не менее, подобные материалы, по-видимому, не имеют пока альтернативы, например, как заменители тазобедренного сустава. Создание между костью и имплантом переходной зоны, которая могла бы обеспечить долгосрочную стабильность импланта – одно из решений в сложившейся ситуации. Остеоинтеграция, которая предполагает возникновение анатомической взаимосвязи между изменяющейся живой костью и поверхностью импланта, могла бы обеспечить эту стабильность.

Таким образом, возникает необходимость нанесения на импланты из биоинертной керамики, которые не оказывают отрицательного действия на живой организм и стимулируют процессы регенерации ткани. Керамическая подложка придает изделию необходимую прочность, а покрытие обеспечивает высокую биосовместимость. Предполагается, что через некоторое время биоактивный слой будет полностью или частично раство-

рен, а сам имплант образует прочную связь с костью. К таким биоактивным материалам, как уже отмечалось, относятся гидроксиапатит и биоактивные стекла [431, 433-437].

Методика получения вольфрам-, висмут- и танталсодержащих рентгеноконтрастных, а также антибактериальных борсодержащих стекол, описанная выше, позволяет получать как порошковые материалы, так и покрытия на различных пористых носителях. Растворы, содержащие все компоненты биоактивного стекла в органическом растворителе, хорошо проникают в поры биоинертных носителей, например, на основе пористой керамики из оксида алюминия и после прокаливания биоактивный слой стекла «выстывает» поверхность пор биоинертного носителя [489, 524]. Это должно способствовать остеоинтеграции, которая предполагает возникновение анатомической взаимосвязи между изменяющейся живой костью и поверхностью импланта.

Для выяснения возможности получения биосовместимых стеклокерамических покрытий методом пиролиза органических растворов в качестве пористой биоинертной керамики были взяты образцы, сформированные из каолина (образец «А»), из каолина в смеси с гидроксиапатитом (образец «В»), керамики полученный методом сверхзвукового газодинамического напыления оксида алюминия на металлическую сетку (образец «С») [540, 541] и пористой керамики из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (образец «Б»). Биостекла получали по методу, описанному в главе 3 раздел 3.6.5. Покрытие из биостекла на керамике формировали методом пропитки образца с последующим обжигом в муфельной печи при 1200°C со скоростью нагрева $15^\circ/\text{мин}$ [542–544].

В результате пропитки органическим раствором пористого образца «D», СЭМ изображение и энергодисперсионный спектр которого представлен на рис. 3.93, а также последующего его обжига при 1200°C , образуется тонкий слой биостекла, который не нарушает микрогеометрию поверхности (рис. 3.94-а); в энергодисперсионном спектре образца появились линии кальция, фосфора и натрия; а линия алюминия практически исчезла (рис. 3.94-б).

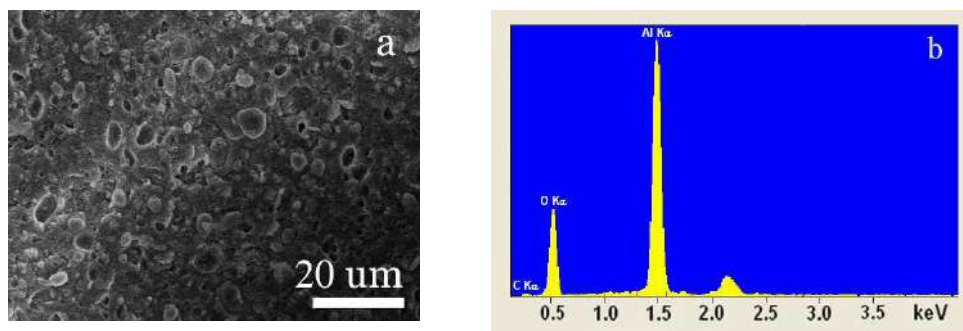


Рис. 3.93. Образец «D»: а – СЭМ изображение, б – энергодисперсионный спектр образца

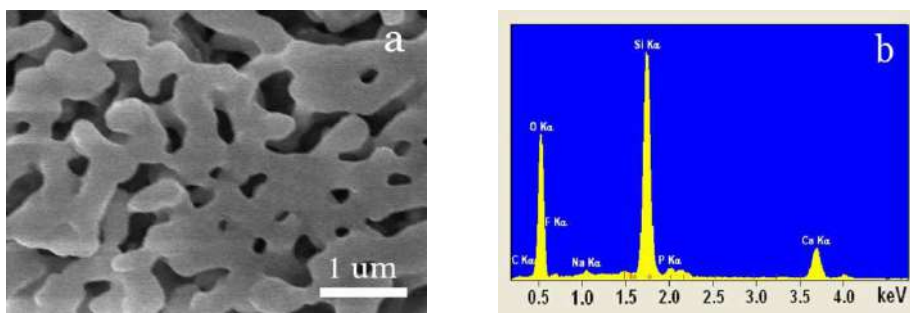


Рис. 3.94. Образец «D» с покрытием из биостекла: а – СЭМ изображение, б – энергодисперсионный спектр

Одной из основных характеристик, обеспечивающих стабильную фиксацию эндопротезов в костной ткани и, следовательно, их долговечность и функциональность, является текстура и свойства поверхности имплантов. Установка имплантов с развитым микрорельефом приводит к лучшим клиническим результатам по сравнению с гладкими имплантами. Экспериментальные исследования указывают на то, что микрогеометрия поверхности с размером неровностей 1-10 мкм, обеспечивает максимальную степень сцепления между новообразованной костной тканью и поверхностью импланта. А наличие полусферических пор глубиной от 1,5 мкм до 4 мкм является оптимальным для остеоинтеграции [545, 546].

Изучены характеристики образцов «А», «В» и «С». Морфология поверхности излома образца «А» характеризуется наличием пор размерами 0,5–2 мкм и 10–20 мкм (рис. 3.95-а). В результате пропитки этой керамики органическим раствором и ее обжига при 1200°C, образуется тонкая пленка из биостекла, повторяющая форму пор биоинертного носителя. Преимуществом нашего метода формирования покрытий является то, что он позволяет получать многослойные покрытия (рис. 3.95-б), что обеспечит выполнение медико-технических требований, предъявляемых к покрытиям на имплантах для хирургии. Варьируя количество слоев, можно изменять толщину конечного биопокровения на импланте.

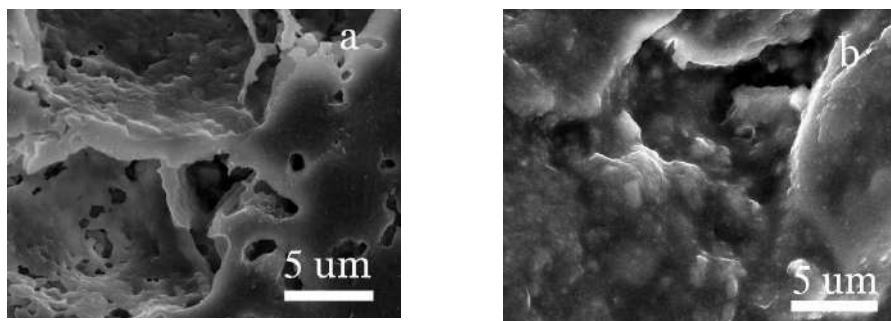


Рис. 3.95. Образец «А»: а – исходный, б – покрытый тремя слоями биостекла

При повышении температуры обжига образца из каолина его пористость уменьшается, однако незначительное уменьшение пористости приводит к двукратному увеличению прочности на сжатие (табл. 3.34, образцы № 1 и № 2). Добавление к каолину порошка ГАП в размере трети от массы каолина почти вдвое снижает прочность образца (образцы № 1 и № 4). Рост температуры обжига ведет к увеличению пористости материала, что вероятнее всего связано с разложением ГАП при температуре выше 800° [437]. Тем не менее, прочность образца увеличивается более чем в 2,5 раза (образцы № 4 и № 5). Исследуемые образцы имеют как макропоры размерами 0,5–20 мкм, так и микропоры. Объем микропор и их средний размер приведен в табл. 3.34.

В результате покрытия исходных образцов биостеклом, их прочность заметно увеличивалась (образцы № 2 и № 3, № 5 и № 6, № 7 и № 8).

Таблица 3.34

Характеристики образцов различного состава

№ п/п.	Образец	Прочность, МПа	Уд. поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм
1	«А», 700°	26,11	12,75	0,077	26,52
2	«А», 1200°	53,13	3,33	0,0167	21,42
3	«А»+ биостекло, 1200°	60	0,795	0,0015	12,06
4	«В», 700°	14	8,355	0,054	29,23

Окончание табл. 3.34

№ п/п.	Образец	Прочность, МПа	Уд. поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм
5	«В», 1200°	37,5	1,007	0,0025	38,41
6	«В»+ биостекло, 1200°	42,8	1,300	0,0021	16,52
7	«С», 1200°	223,1	0,27	0,0015	17,47
8	«С» + биостекло, 1200°	278,5	0,26	0,0015	21,8

К сожалению, ни один из образцов с каолином не обладает достаточной прочностью для того, чтобы рассматривать их в качестве материалов, пригодных для производства импланта. Замещение дефекта костной ткани необходимо проводить имплантом с подходящими механическими характеристиками, а согласно данным медицинских исследований, кортикальная костная ткань имеет прочность при сжатии порядка 100–230 МПа [496].

В этом отношении гораздо более подходящей керамикой является образец «С». Ее прочностные характеристики сопоставимы с характеристиками костной ткани человека (табл. 3.34). Кроме того, эта керамика характеризуется развитым микрорельефом (рис. 3.96-а), необходимым для

сцепления между новообразованной костной тканью и поверхностью самого импланта. Размер неровностей колеблется в пределах от 1 до 10 мкм. Такой диапазон, как указывалось ранее, обеспечивает максимальную степень сцепления между имплантом и костной тканью. В результате покрытия этой керамики органическим раствором и ее обжига при 1200°C образуется сплошная пленка из биостекла (рис. 3.96-b).

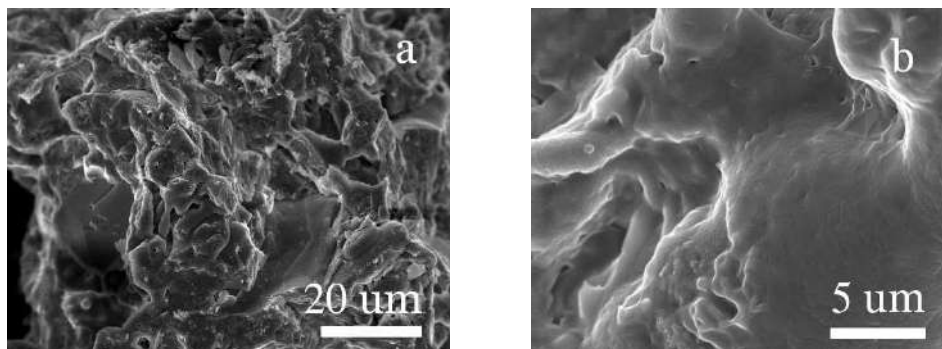


Рис. 3.96. Образец «С»: а – исходный, б – покрытый тремя слоями биостекла

Получена прочная пористая биоинертная керамика, пропитанная органическим раствором, содержащим все компоненты биоактивного борсодержащего стекла. На рис. 3.97 и 3.98 приведены микрофотографии и энергодисперсионные спектры исходной керамики из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и керамики пропитанной биостеклом с содержанием оксида бора 15% с последующим обжигом при 1300°C. В энергодисперсионном спектре появились линии компонентов стекла, а интенсивность сигнала алюминия значительно снизилась. На приведенных рисунках видно, что после нанесения биостекла на поверхность образца и его прокаливания на керамике образуется тонкий биоактивный слой стекла, не нарушающий морфологию поверхности носителя. Такой биоактивный слой должен способствовать возникновению анатомической взаимосвязи между изменяющейся живой костью и поверхностью импланта. Необходимо подчеркнуть, что как показано выше при дополнительном отжиге при температуре 700–750°C на поверхности керамики в составе стеклофазы могут быть сформированы кристаллы фосфатов кальция, что должно способствовать повышению биоактивности покрытий.

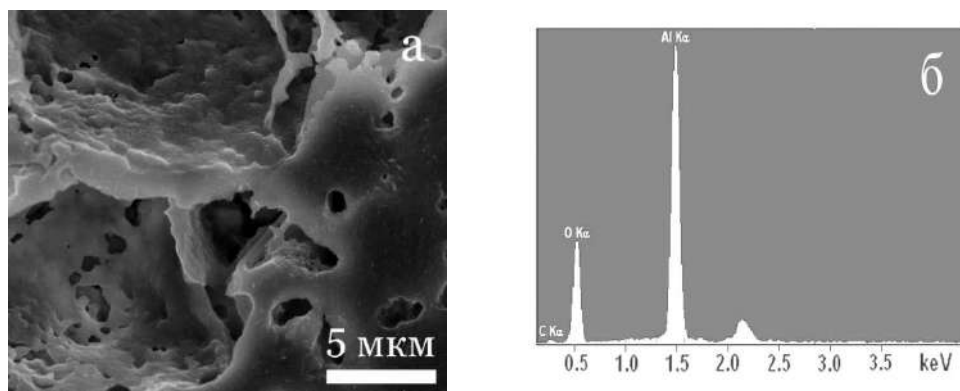


Рис. 3.96. РЭМ изображение (а) и ЭДС-спектр (б) образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

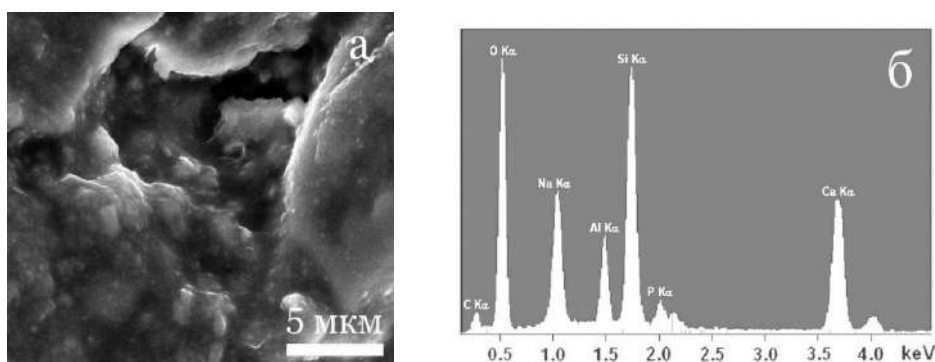


Рис. 3.98. РЭМ изображение (а) и ЭДС-спектр (б) образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, покрытого борсодержащим биостеклом

Безоксидные керамические композиты, главным образом типа SiC/SiC, например карбидокремниевое волокно Hi-Nicalon, являются перспективными для использования в композиционных материалах для имплантации. Такие композиты обладают низкой плотностью, благодаря чему их удельные прочностные характеристики выше, чем у металлических материалов. На рис. 3.99 представлены дифрактограммы карбидокремниевое волокна Hi-Nicalon с покрытием из ГАП.

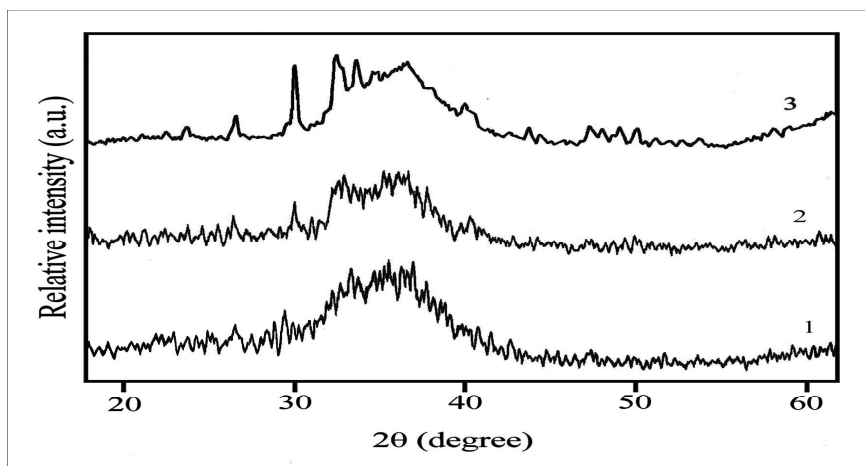


Рис. 3.99. Дифрактограммы волокна Ni-Nicalon с покрытием ГАП:
1 – один слой; 2 – три слоя; 3 – шесть слоев

На дифрактограммах рентгеноаморфного волокна после нанесения нескольких слоев раствора, содержащего олеат кальция и ТБФ, с последующим обжигом появляются линии, соответствующие покрытию из гидроксиапатита (рис. 3.99). На рис. 3.100 представлены ЭСМ изображения волокна Ni-Nicalon рис. 3.100-а) и его поверхности до (рис. 3.100-б) и после (рис. 3.100-с) нанесения покрытия из биостекла.

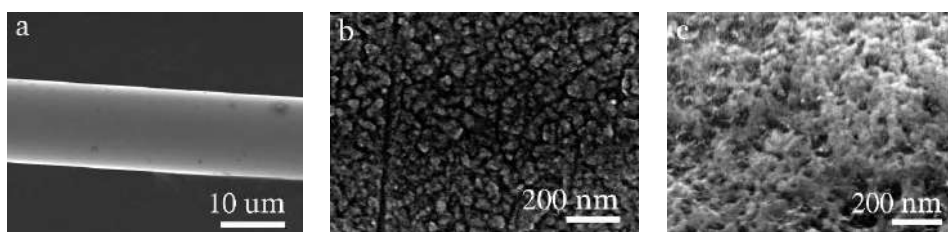


Рис. 3.100. ЭСМ изображение волокна Ni-Nicalon (а) и его поверхности до (б) и после (с) нанесения покрытия из биостекла

Разработан метод формирования стеклокерамических покрытий на биоинертных подложках непосредственно из органического раствора, позволяющий создавать на пористых материалах тонкие биоактивные слои, повторяющие форму пор носителя. Кроме того, метод позволяет легко формировать многослойные покрытия, что обеспечит выполнение медико-технических требований, предъявляемых к покрытиям на имплантах для хирургии. Изменяя количество слоев, можно влиять на толщину конечного биопокртия на импланте, тем самым получать образцы представляют перспективу для костной имплантологии современной медицины.

3.6.7. Антибактериальная активность боросодержащего биостекла и особенности остеорепарации при использовании

биоматериалов на основе гидроксиапатита и стронций-замещенного гидроксиапатита

В современной медицине наблюдается тенденция к увеличению удельного веса хирургических технологий в структуре методов лечения больных с патологией костной ткани. В клиническую практику внедряются импланты из керамики, биополимеров, металлов, углеродосодержащих и композитных материалов. Важное значение при этом имеют исследования биоактивности и цитотоксичности используемых биомедицинских материалов. Имеются литературные данные по исследованию биоактивности и цитотоксичности стекла 45S5B, полученного золь-гель методом [533]. Было установлено, что цитотоксичность этого стекла не превышает цитотоксичности стекла 45S5, что указывает на его безопасность для применения в биомедицинской области. Исследования разных авторов показывают, что биостекла имеют большой потенциал в лечении хронического остеомиелита, например, стекло S53P4 обладает выраженной антибактериальной активностью в отношении штаммов возбудителей хронического остеомиелита: MRSA, MRSE, *Pseudomonas aeruginosa* и *Acinetobacter baumannii*, эффект обусловлен влиянием биостекла на микробные биопленки. Стекло S53P4 оказывает сильное ингибирующее действие на все протестированные патогены. Стекло CaPSiO₂ показывает умеренные антибактериальные свойства [547–549].

Обнаружена [460] заметная разница в антибиопленочной активности образцов боросодержащего биоактивного стекла на формирование бактериальной биопленки, образуемой на исследуемом материале мультирезистентным бактериальным штаммом *Pseudomonas aeruginosa*. Данные сканирующей микроскопии свидетельствуют о значительном уменьшении биомассы и уменьшении общего объема клеток в биопленках *P. aeruginosa* с увеличением процентного содержания в образцах В₂О₃ (рис. 3.101).

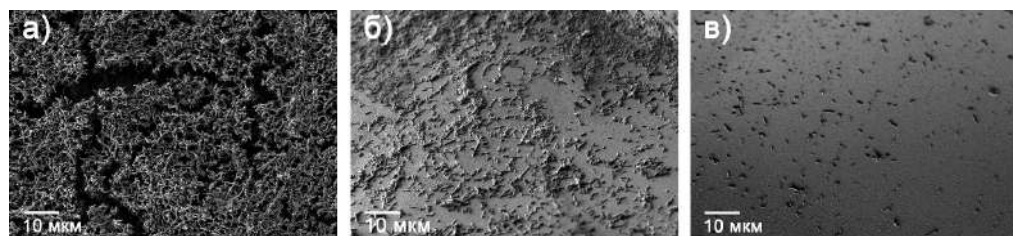


Рис. 3.101. РЭМ изображения бактериальной пленки на образцах биостекол:
(а) – 0 масс.% В₂О₃; (б) – 5 масс.% В₂О₃; (в) – 15 масс.% В₂О₃

На образце (а) наблюдаются участки толстой биопленки, и даже единичные клетки развивают выраженные пили адгезии. На образце (б) биопленка гораздо более тонкая, разреженная, адгезивные пили практически не видны, много деформированных, предположительно погибших клеток. На образце (в) биопленка не сформирована, видны не связанные между собой одиночные бактериальные клетки, пилей нет. Скорее все-

го, это не активное начало образования биопленки, а просто случайно оставшиеся бактерии из питательной среды. Можно сделать вывод, что B_2O_3 в составе биостекла обладает антибактериальными и антибиопленочными свойствами. Оксид бора B_2O_3 можно рассматривать как эффективный компонент биоактивных стекол для профилактики и лечения связанных с биопленками инфекций протезов костей и суставов. Установлено, что повышение концентрации B_2O_3 в составе образцов препятствует образованию бактериальных пленок *Pseudomonas aeruginosa* на его поверхности.

Изложенный в главе 3 разд. 3.6.1. простой универсальный метод получения фосфатов металлов взаимодействием растворов олеатов металлов с раствором трибутилфосфата позволяет получать низкоразмерные порошки и покрытия гидроксиапатита допированные примесями, являющимися неотъемлемой частью костной ткани. В частности, возможности метода продемонстрированы на примере введения в гидроксиапатит стронция.

Для изучения регенерация костной ткани *in vivo* после имплантации кальций-фосфатных материалов использовали наноразмерные порошки гидроксиапатита и стронцийзамещенного гидроксиапатита полученные по методике [489] и содержащие 20% стронция. Образцы ГА и СЗГА состояли из слипшихся между собой комков частиц. Поперечные размеры комков 100–300 нм. Размеры частиц, составляющих комки, 50 ± 20 нм. Слипшиеся комки представляют собой пористый агломерат с размерами пор 50–100 нм.

Исследуемые образцы были имплантированы в большую берцовую кость крысы. Для этого под общим эфирным наркозом в асептических условиях проводилось рассечение мягких тканей над областью вмешательства, на переднелатеральной поверхности кости и с помощью дрели с диаметром сверла 2 мм формировали краевой костный дефект длиной 1 см и глубиной 1 мм (без погружения в костномозговой канал). На поверхность костного дефекта накладывалась паста, содержащая предварительно разведенный в растворе антибиотика исследуемый порошок. Фиксацию материала осуществляли путем наложения биополимерной коллагеновой биодеградируемой пленки с последующим послойным ушиванием тканей над раной. Послеоперационный уход за животными осуществлялся в соответствии с традиционными правилами – остеотропные антибиотики (линкомицин) в течение 3-х дней. Состояние операционной раны во всех случаях не требовало дополнительного использования местной терапии.

Экспериментальные животные были разделены на группы в зависимости от используемого материала: «контрольная», в которой после формирования костного дефекта не проводилась имплантация материала; группа «Са» с имплантацией ГА; группа «Sr» с имплантацией СЗГА. Интактная группа (№ 3) включала животных без операционных и фармако-

логических воздействий. В каждой экспериментальной группе забор материала для гистологического исследования выполнялся через один месяц после проведенной операции.

В ходе эксперимента было установлено, что уже через один месяц после травмы область дефекта была восстановлена и представлена пластинчатой костью с системой остеонов и гаверсовых каналов. При этом в каждой экспериментальной группе морфогенетические процессы проходили с разной степенью выраженности в зоне повреждения кости и участках отдаленной от травмы костной ткани.

Общими признаками регенерации в зоне травмы были следующие:

- появление остеонов носило спорадический характер, в массе своей это были не до конца сформированные образования, окруженные многочисленными линиями склеивания (базофильные линии, расположенные по периферии остеонов и свидетельствующие о минерализации костной матрицы);

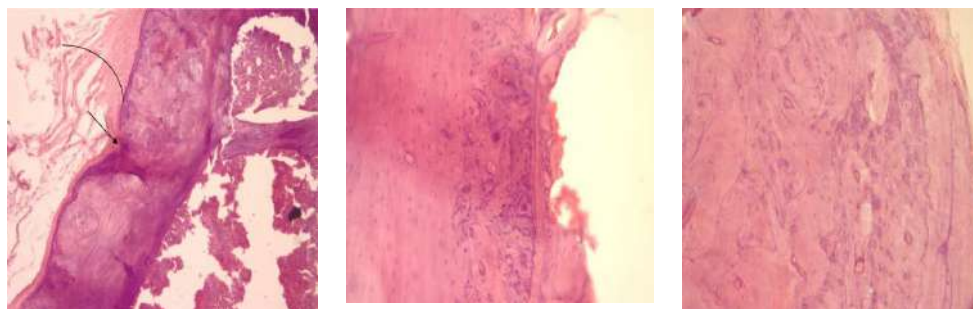
- в участках костной ткани, расположенных на расстоянии 0.7–1.2 мм от границ травматического дефекта (в области гребня большеберцовой кости) наблюдались процессы реконструкции интактной костной ткани;

- реакция периоста на травму выражалась в разной степени гиперплазии фиброзного слоя;

- во всех случаях не было отмечено формирования патогенной микрофлоры и признаков местной воспалительной реакции;

- через 1 месяц после операции у животных с имплантированными субстанциями признаков неутилизированного неорганического (кристаллического) материала не выявлено.

Для получения исследуемых под микроскопом образцов выполнялись парафиновые срезы размером ~10 мкм в направлении, поперечном по отношению к длинной оси кости, и окрашивались затем гематоксилин-эозином по стандартной методике. У животных «контрольной» группы на месте повреждения даже через один месяц не происходит восстановления объема поврежденной кости, за счет чего остаются очаги истончения кортикального слоя (рис. 3.102-а). При этом фиброзная пластинка периоста в зоне травмы заметно утолщена и в ряде случаев разволокнена. Формирование новой ткани при поверхностном повреждении кости у животных группы контроля имело морфологические признаки аппозиционного роста с привлечением минеральных ресурсов интактной кости. При этом полного восстановления объема утраченной ткани не происходило.



а б в

Рис. 3.102. Микрофотографии парафиновых срезов через месяц после операции: а – участок новообразованной кости с заметным дефектом объема (указано стрелкой) и утолщением фиброзной пластинки периоста (указано дугообразной линией) в «контрольной» группе; б – морфология новообразованной кости с многочисленными остеонами неправильной формы и многочисленными линиями минерализации в группе «Sr»; в – минимальные изменения костной ткани в отдаленных от травмы участках в группе «Sr»

Морфология новообразующихся остеонов при введении СЗГА была несколько изменена – по всему объему новообразованной кости в разных направлениях располагались остеоны неправильной вытянутой или звездчатой формы, окруженные интенсивными полосами склеивания (рис. 3.102). Можно предполагать, что данное морфологическое явление является следствием ускоренной минерализации новых структурных элементов кости, которые с течением времени претерпевают морфологические адаптации к нагрузке. В группе «Sr» так же, как и у «контрольных» животных, в процессы регенерации активно включаются фиброзные и сосудистые элементы периоста, что выражается в утолщении его фиброзной пластинки и большом числе образующих остеоны сосудов, проникающих в кость из надкостницы.

В целом при введении ГА и СЗГА в зонах, отдаленных от повреждения, так же, как и в группе «контроля» регистрировались морфологические признаки перестройки – дегенерирующие и формирующиеся остеоны, многочисленные линии склеивания вокруг новообразованных остеонов, единичные лакуны резорбции кортикального отдела кости. Неорганический детрит был представлен в весьма незначительных количествах, располагался в виде скоплений микрочастиц в межклеточной матрице. Наличие макрофагов в образцах кости не было обнаружено. Реактивные моделирующие процессы в отдаленных участках костной ткани у животных группы «Sr» выражены минимально и представлены очаговыми изменениями среди сохранных остеонов (рис. 3.102-б).

Как известно, замещение части ионов Ca^{2+} в минеральных тканеинженерных конструкциях на ионы Sr^{2+} сопровождается рядом позитивных эффектов в отношении биологической эффективности материала [550].

В этом случае, наряду с более активным включением компонентов минерала в состав неорганического матрикса кости, наблюдается ряд эффектов, свидетельствующих об остеоиндуктивной активности данной минеральной композиции. Ионы Sr^{2+} активируют митотическую и синтетическую функцию остеобластов, тормозят дифференцировку остеокластов, усиливая, таким образом, не только биосовместимость, но и биологическую активность минерала [550, 551]. Морфологические признаки новообразованной кости при использовании в нашем эксперименте СЗГА свидетельствуют о возможной реализации именно этих эффектов биоматериала – более быстрое образование остеонов и их ранняя минерализация проходила на фоне минимальных изменений со стороны интактных отделов кости.

Установлено, что в течение месяца после введения неорганических имплантов с ГА и СЗГА в зону дефекта кости происходит их полная элиминация и деградация. Морфогенез кости после введения костных имплантов с ГА и СЗГА протекает идентично по морфологическим признакам с регенерацией кости у контрольных животных. Замещение костного дефекта проходит в более полном объеме, с ускорением темпов минерализации новообразованных структур и с минимальными перестройками в интактных зонах. Биodeградация материала происходит в течение одного месяца и не сопровождается признаками воспалительных реакций и реакций отторжения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематизация данных по экстракции металлов позволяет определить эффективные экстракционные системы для получения насыщенных металлами экстрактов не только с целью их дальнейшего практического использования, но и для изучения закономерностей комплексообразования металлов с полидентатными лигандами в многокомпонентных экстракционных системах. Рассмотрены процессы комплексообразования металлов: редкоземельных, благородных, переходных – при экстракции анионообменными, нейтральными и хелатообразующими экстрагентами. Показана перспективность использования экстракционных систем для синтеза разнолигандных комплексных соединений редкоземельных металлов с полидентатными лигандами, а экстрагирующихся разнолигандных координационных соединений металлов в качестве предшественников функциональных материалов, в том числе наноразмерных, в экстракционно-пиролитическом методе. Закономерности разнолигандного комплексообразования РЗЭ с β -дикетонами, ацидо-, анионообменными и нейтральными лигандами необходимо учитывать как при направленном синтезе соединений с заданными свойствами, так и при экстракции – для эффективного извлечения комплексов РЗЭ, с целью их дальнейшего использования в качестве предшественников получения различных нанотубулярных форм композитов.

Приведенные результаты исследования экстракции разнолигандных координационных соединений РЗЭ с полидентатными лигандами позволило выявить экстракционные системы, отличающиеся значительными коэффициентами распределения РЗЭ. Для получения насыщенных экстрактов может успешно использоваться экстракция анионообменными (соли триалкилбензиламмония) и хелатообразующими (β -дикетоны и органические кислоты) экстрагентами в том числе в присутствии целого ряда нейтральных лигандов как в органической, так и в водной фазах. При этом перспективным является использование водорастворимых органических соединений, как трис-(гидроксиметил)-аминометан, участвующих в образовании экстрагирующихся комплексов РЗЭ и одновременно поддерживающих эффективное для их образования значение рН водной фазы. Выявлены экстракционные системы, характеризующиеся синергическим эффектом, установлены составы экстрагирующихся соединений. Определена последовательность увеличения коэффициентов распределения РЗЭ в ряду нейтральных лигандов в экстракционных системах с аце-

тилацетоном, что позволяет целенаправленно оптимизировать условия получения экстрактов для последующего пиролиза. С учетом многокомпонентности экстрактов появляется возможность варьирования условиями получения насыщенных по РЗЭ органических фаз определенного состава и, значит, варьирования условий синтеза разнообразных по составу соединений и композитов.

Рассмотрены данные исследования экстракционных систем таких металлов, как висмут, железо, марганец, индий, цирконий, серебро, золото, платина. Сравнение закономерностей распределения металлов между водной и органической фазами для экстрагентов различной природы позволило выбрать наиболее оптимальные экстракционные системы для получения насыщенных по металлу экстрактов, используемых в качестве прекурсоров для синтеза композитов того или иного состава экстракционно-пиролитическим методом. Такими являются экстракционные системы, обеспечивающие насыщение органических фаз металлом, устойчивость к образованию осадков при смешивании экстрактов и их совместимость, возможность синтеза однородных продуктов.

Изучены закономерности химии экстракции разнолигандных комплексных соединений европия и тербия с β -дикетонами, ацидо- и нейтральными лигандами, обладающими уникальными люминесцентными, термохромными и фотохимическими свойствами, и продемонстрирована возможность использования экстракционных процессов для их синтеза. Использование экстракции для синтеза смешаннолигандных комплексных соединений РЗЭ может быть в некоторых случаях предпочтительнее традиционных методик. При этом достигается сокращение числа стадий процесса синтеза, улучшается воспроизводимость условий синтеза и появляется возможность выделения индивидуальных комплексных соединений, получение которых затруднено, например, из-за плохой растворимости органического комплексообразующего соединения или преждевременного гидролиза соли РЗЭ. При этом достигается сокращение числа стадий процесса синтеза, улучшается воспроизводимость условий синтеза и появляется возможность выделения индивидуальных комплексных соединений, получение которых затруднено, например, из-за плохой растворимости органического комплексообразующего соединения или преждевременного гидролиза соли РЗЭ. Исследование комплексообразования европия и тербия с полидентатными лигандами в многокомпонентных экстракционных системах представляет не только практический, но и теоретический интерес. Помимо возможности использования таких систем для эффективного извлечения и выделения металлов или синтеза разнолигандных комплексов с полезными свойствами, полученные сведения о строении и типах связывания полидентатных лигандов в комплексах с металлами дают новый импульс для развития представлений координационной химии.

Функциональные материалы получают твердофазными и растворными методами, один из которых экстракционно-пиролитический. Во многих

случаях функциональные свойства материала определяются именно методом его получения. В экстракционно-пиролитическом методе получения материалов, обладающих важными в практическом отношении функциональными свойствами: магнитными, оптическими, каталитическими, биомедицинскими – показана перспективность использования экстрактов разнолигандных комплексных соединений РЗЭ. На пути целенаправленного поиска экстракционных систем для экстракционно-пиролитического метода получения функциональных материалов сравнение закономерностей распределения металлов для экстрагентов различной природы позволяет выбрать оптимальные экстракционные системы для синтеза композитов того или иного состава, а разнообразие состава экстрагентов определяет как широкий набор возможных индивидуальных продуктов пиролиза, так и химический и морфологический дизайн функциональных композитов. Возможности экстракционно-пиролитического метода позволяют не только получать разнообразные по составу и морфологии сложнооксидные, но и другие композиты, в том числе наноразмерные, а также варьировать условия их формирования. Установлена зависимость состава продуктов пиролиза экстрактов от соотношения компонентов в органической фазе, природы лигандов и условий процесса пиролиза.

Экстракционно-пиролитический метод создает возможности наряду с объемными образцами получать пленочные материалы и покрытия на различных носителях. Перед нанесением на подложки в прекурсор могут быть добавлены растворитель, полимер или другой улучшающий смачивание и адгезию компонент. Значительные преимущества экстракционно-пиролитический метод имеет при получении модифицированных материалов, так как введение модифицирующих свойства материала в любых соотношениях добавок эффективно проводится на стадии смешивания экстрактов.

Низкотемпературным пиролизом экстрактов синтезированы люминофоры красного и зеленого свечения, мультиферроики на основе ферритов и манганитов РЗЭ, каталитически-активные материалы на основе РЗЭ и благородных металлов. Оценка функциональных характеристик материалов показала их зависимость от размерного фактора, температуры пиролиза и состава экстрактов. Показана перспективность формирования экстракционно-пиролитическим методом покрытий оксидных и сложнооксидных нанокompозитов металлов на подложках различной природы. Получены защитные, люминесцирующие и магнитные покрытия. Нанокompозит на основе оксидов европия и церия и светозащитное покрытие из этого нанокompозита на кварцевом стекле, а также покрытия оксисульфидов на подложках из оксида циркония и оксида тантала. Экстракционно-пиролитический метод показал свою эффективность при получении биомедицинских материалов: порошков и покрытий из гидроксипатита, биостекло и стеклокерамики и покрытий из них. Исследованы некоторые биомедицинские свойства материалов: антибактериальная активность и особенности остеорепарации биоматериалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шмидт, В.С. Экстракция аминами / В.С. Шмидт. – Москва: Атомиздат, 1970. – 312 с.
2. Zhang, J. Separation hydrometallurgy of rare earth elements / J. Zhang, B. Zhao, B. Schreiner // Springer-Berlin, 2016. – P. 193–211.
3. Krishnamurthy, N. Extractive metallurgy of rare earths / N. Krishnamurthy, C.K. Gupta. – CRC press, 2015. – P. 57–132.
4. Михайличенко, А. И. Редкоземельные металлы / А. И. Михайличенко, Е. Б. Михлин, Ю. Б. Патрикеев. – Москва: Металлургия, 1987. – 229 с.
5. Гиндин, Л.М. Экстракционные процессы и их применение / Л.М. Гиндин. – Москва: Наука, 1984. – 144 с.
6. Мешкова, С.Б. Способы повышения чувствительности люминесцентного определения лантанидов с использованием их комплексных соединений / С.Б. Мешкова, А.В. Кирияк, З.М. Топилова, С.М. Левшов // Вестн. Харьк. ун-та. Вып. Химия. – 2008. – Т. 16, № 820. – С. 59–75.
7. Рукк, Н.С. Синтез и строение комплексных соединений иодидов лантана, европия и скандия с антипирином / Н.С. Рукк, А.С. Анцышкина, Г.Г. Садилов и др. // Журн. неорганической химии. – 2009. – Т. 54, № 4. – С. 593–596.
8. Lis, S. Synthesis and spectroscopic characterization of chosen heteropolyanions and their Ln (III) complexes containing tetrabutylammonium counter ion / S. Lis, S. But, G. Meinrath // J. alloys. compounds. – 2004. – V. 374, № 1–2. – P. 366–370.
9. Lis, S. Spectroscopic characterization of chosen Ln (III) Polyoxometalate complexes with organic counter cations in solid and in non-aqueous solution / S. Lis, S. But, G. Meinrath // J. alloys. comp. – 2006. – V. 408, № 2–3. – P. 958–961.
10. Стеблевская, Н.И. Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение нанокomпозитов / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков. – Сабрюккен, Германия, Palmarium academic publishing, 2012. – 371 с.
11. Холькин, А.И. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов / А.И. Хольхин, Т.Н. Патрушева. – Москва: КомКнига, 2006. – 288 с.

12. Холькин, А.И. Экстракционно-пиролитическому методу 25 лет. Результаты и перспективы / А.И. Холькин, Т.Н. Патрушева // Химическая технология. – 2015. – Т.16, № 10. – С. 576–584.
13. Степанов, С.И. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований / С.И. Степанов, А. М. Чекмарев. – Москва: ИздАТ, 2004. – 347 с.
14. Золотов, Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Ю.А. Золотов. – Москва: Наука, 1968. – 295 с.
15. Ионова, Г.В. Трехвалентные лантанидные и актинидные ионы в растворах / Г.В. Ионова // Журн. неорган. химии. – 2002. – Т.47, № 4. – С. 601–616.
16. Берлинский, И.В. Термодинамика комплексообразования в водных растворах нитрата Tb(III) при 298 К / И.В. Берлинский, Н.В. Джевага // Журн. физич. химии. – 2017. – Т. 91, №1. – С. 71–74.
17. Sekine, T. Complex formation of La(III), Eu(III), Am(III) with oxalate, sulphate, chloride and thiocyanate ions / T. Sekine // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1964. – V.26, № 7. – P.1463–1465.
18. Carnall, W.T. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ion / W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak // J. Chem. Phys. – 1968. – V. 49, №10. – P. 4424–4442.
19. Habenschuss, A. The coordination (hydration) of rare earth ions in aqueous chloride solutions from x-ray diffraction. II. LaCl₃, PrCl₃ and NdCl₃ / A. Habenschuss, F.H. Spedding // J. Chem. Phys. – 1979. – V.70, № 6. – P. 2797–2806.
20. Silber, H.B. Metal ion association in alcohol solutions. 7. Neodymium nitrate in water and aqueous methanol / H.B. Silber, J. Fowler // J. Phys. Chem. – 1976. – V.80, № 13. – P. 1451–1456.
21. Steele, M.L. Solute complexes in aqueous gadolinium(III) chloride solutions / M.L. Steele, Wertz D.L. // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – V.98, № 14. – P.4424–4428.
22. Петрунькин, С.П. Влияние концентрации на ближнее окружение ионов в водных растворах нитрата лантана при 298 К / С.П. Петрунькин, В.Н. Тростин // Журн. неорган. химии. – 1993. – Т. 38, № 9. – С. 1576–1579.
23. Bukietynska, K. Determination of stability constants of inner-sphere lanthanide complexes from the oscillator strengths data / K. Bukietynska, A. Mondry, E. Osmeda // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1977. – V.39, № 1. – P. 483–487.
24. Bukietynska, K. Application of the oscillator strength of “hypersensitive” transitions to the investigation of complex equilibria of lanthanide ions – I. Method of the evaluation of stability constants / K. Bukietynska, A. Mondry, E. Osmeda // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1981. – V.43, № 7. – P.1311–1319.
25. Bukietynska K., Mondry A., Osmeda E. Application of the oscillator strength of “hypersensitive” transitions to the investigation of complex equilibria

ria of lanthanide ions – II. Spectroscopy, stability and thermodynamics of lanthanide complexes with monocarboxylic and α -hydroxyacids // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1981. – V.43, № 7. – P.1321–1330.

26. Ceccaroli B., Alstad J. Trends in separation factors for the lanthanum series as obtained in solvent extraction from an aqueous thiocyanate solution // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1981. – V.43, № 9. – P.1881–1886.

27. Золин, В.Ф. Редкоземельный зонд в химии и биологии / В.Ф. Золин, Л.Г. Коренева. – Москва: Наука, 1980. – 350 с.

28. Khopkar, P.K. Synergic extraction of americium(III) and europium(III) by a quaternary amine and organophosphorous extractants from thiocyanate solutions / P.K. Khopkar, P. Narayanankutty // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1972. – V.34. – P. 3233–3241.

29. Демьянова, Т.А. Возбуждение люминесценции европия и кюрия в бензольных растворах роданида метилтриоктиламмония / Т.А. Демьянова, А.В. Степанов, Н.Г. Бондаренко, В.М. Александрук // Радиохимия. – 1987. – № 6. – С. 746–749.

30. Борина, А.Ф. Сольватация празеодима(III) в водно-диметилсульфоксидных растворах / А.Ф. Борина // Журн. неорганической химии. – 1988. – Т.33, №7. – С.1696–1701.

31. Кавун, В.Я. Строение кристаллогидратов трифторацетата самария, европия, эрбия и иттербия по данным ИК и ЯМР спектроскопии / В.Я. Кавун, В.И. Сергиенко, В.И. Костин, Б.Н. Чернышев, Н.И. Стеблевская // Журн. неорганической химии. – 1985. – Т. 30, № 2. – С. 341–346.

32. Легендзевич, Я. Спектры и структура сольватов перхлоратов лантанидов в растворителях с высокой диэлектрической постоянной / Я. Легендзевич, К. Букетыньска, З. Копачиньска, Б. Ежовска-Тшебятовска // Опт. и спектр. – 1978. – Т.45, №2. – С. 288–294.

33. Полуэктов, Н.С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина, С.В. Бельтюкова. – Киев: Наукова думка, 1989. – 254 с.

34. Horrocks, W. Lanthanide ion luminescence in coordination chemistry and biochemistry / W. Horrocks, Sr. Dev, M. Albin // Progress in inorganic chemistry. – N. Y.: Wiley, 1984. – V. 31. – P. 1–93.

35. Blasse, G. Grabmaier BC. Luminescent materials / G. Blasse. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. – 233 p.

36. Binnemans, K. Rare-earth beta-diketonates / K. Binnemans // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / ed. by K.A. Gschneidner, J.-C.G. Bunzli, V.K. Pecharsky. – Amsterdam-Elsevier, 2005. V. 35 – P. 107–272 с.

37. Ермолаев, В.Л. Применение люминесцентно-кинетических методов для изучения комплексообразования ионов лантаноидов в растворах / В.Л. Ермолаев, Е.Б. Свешникова // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 11. – С. 962–980.

38. Шулин, С.С. Исследование по экстракционному разделению концентратов редкоземельных элементов «среднетяжелой» группы различными экстрагентами / С.С. Шулин, А.М. Абрамов, Ж.Н. Галиева [и др.] // Цветная металлургия. – 2015. – № 4. – С. 61–66.

39. Мясоедов, Б.М. Экстракция америция (III) и европия (III) смесью триоктиламина и нейтрального экстрагента из хлоридных растворов / Б.М. Мясоедов, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов [и др.] // Журн. неорганич. химии. – 1974. – Т. 19, № 5. – С. 1379–1382.

40. Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов: сб. науч. тр. / отв. ред. В.И. Спицын. – Москва: Наука, 1985. – 271 с.

41. Takata, A. Dynamic microscopic extraction of Europium (III) with 2-thenoyltrifluoroacetone observed as random fluorescence flashes at dodecane-water interface / A. Takata, S. Tsukahara, H. Watarai // Chem. Letters. – 2004. – V. 33, № 5. – P. 518–519.

42. Hasegawa, Y. Neutral complexes and ion-pairs formed in synergistic extraction with pivaloyltrifluoroacetone and mono dentate heterocyclic amines / Y. Hasegawa, N. Sekishita // Solv. extr. Res. and devel. – 2003. – V. 10. – P. 161–169.

43. Hasegawa, Y. Effect of heptadentate (N_4O_3) tripodal Schiff base ligand and its yttrium(III) complex on the luminescence and extraction of tris(beta-diketonato)europium(III) / Y. Hasegawa, S. Saitou, D. Nagacka, H. Yajima, M. Kaneshato // J. alloys and compounds. – 2008. – V. 451, № 1–2. – P. 320–324.

44. Tokimoto, T. Interfacial kinetics of synergistic extraction of samarium (III) studied by micro-two-phase sheath flow/fluorescence microscopy / T. Tokimoto, S. Tsukahara, H. Watarai // Analyst. – 2004. – V. 129, № 11. – P. 1099–1105.

45. Matsubayashi, I. Synergistic extraction of lanthanoids(III) with 2-thenoyltrifluoroacetone and benzoic acid: thermodynamic parameters in the complexation in organic phases and the hydration / I. Matsubayashi, E. Ishiwata, T. Shionoya, Y. Hasegawa // Talanta. – 2004. – V. 63, № 3. – P. 625–633.

46. Костромина, Н.А. Комплексоны редкоземельных элементов / Н.А. Костромина. – Москва: Наука, 1980. – 219 с.

47. Мешкова, С.Б. О связи аналитических свойств β-дикетонатов лантанидов(III) с природой лигандов / С.Б. Мешкова, В.Е. Кузьмин, Ю.Е. Шапиро [и др.] // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 2. – С. 118–124.

48. Noro, J. Solvent-Extraction of Anionic Chelate Complexes of Lanthanum (III), Europium (III), Lutetium (III), Scandium (III), and Indium (III) with 2-Thenoyltrifluoroacetone as Ion-Pairs with Tetrabutylammonium Ions / J. Noro, T. Sekine // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1992. – V. 65, № 10. – P. 2729–2733.

49. Карасева, Э. Е. Состав, строение и спектрально – люминесцентные свойства гидратированных соединений европия с ацетилацетоном / Э.Е. Карасева, В. Е. Карасев, Н. И. Стеблевская // Коорд. химия. – 1976. – Т. 2, № 2. – С. 248–252.

50. Карасев, В.Е. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства тетракис-ацетилацетонатоевропиатов щелочных элементов и аммония / В.Е. Карасев, Н.И. Стеблевская, Э.Е. Карасева // Коорд. химия. – 1977. – Т. 3, № 12. – С. 1792–1796.

51. Карасев, В.Е. Тетраацетилацетонаты европия (III) / В.Е. Карасев, Н.И. Сигула, Э.Т. Карасева, Н.И. Стеблевская // Коорд. химия. – 1979. – Т. 5, № 9. – С. 1314–1318.

52. Стеблевская, Н.И. Экстракция европия из хлоридных растворов хлоридом триалкилбензиламмония в присутствии β-дикетонных / Н.И. Стеблевская, Д.Н. Грищенко, М.А. Медков, В.Е. Карасев // Хим. технология. – 2002. – № 4. – С. 23–28.

53. Li, X. Crystal structure and luminescence of a europium coordination polymer $\{[Eu(p\text{-MOBA})_3 2H_2O]1/2(4,4'\text{-bpy})\}_\infty$ / X. Li, X. Zheng, L. Jin, S. Lu, W. Qun // J. Mol. Str. – 2000. – V. 519, № 1. – P. 85–91.

54. Пяртман, А.К. Экстракция нитратов редкоземельных металлов (III) смесями три-н-бутилфосфата и нитрата триалкилметиламмония из водно-солевых растворов / А.К. Пяртман, А.А. Копырин, Е.А. Пузилов, К.Б. Богатов // Журн. неорган. химии. – 1996. – Т. 41, № 2. – С. 347–351.

55. Gaikwad, A.G. Synergetic transport of europium through a contained supported liquid membrane using trioctylamine and tributylphosphate as carriers / A.G. Gaikwad // Talanta. – 2006. – V. 53, № 4. – P. 917–926.

56. Туранов, А.Н. Экстракция редкоземельных элементов из солянокислых растворов карбамоилметилфосфиноксидами в присутствии ионной жидкости / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, А.Н. Яркевич // Журн. Неорган. химии. – 2018. – Т. 63, № 3. – С. 382–388.

57. Симонова, А.И. Селективная экстракция тиоцианатных комплексов металлов с применением двухфазных водных систем / А.И. Симонова, А.Н. Федотов, В.А. Дубровина [и др.] // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2014. – № 4. – С. 30–36.

58. Михайличенко, А.И. Изучение экстракции редкоземельных элементов роданидом трикаприлметиламмония // Комплексообразование и экстракция актинидов и лантанидов / А.И. Михайличенко, Н.М. Дождева. – Ленинград: Наука, 1971. – С. 129–134.

59. Khopkar, P.K. Extraction and absorption spectra of americium(III) and europium(III) thiocyanate complexes in xylene / P.K. Khopkar, J.N. Mathur // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1979. – V. 41, № 3. – P. 391–395.

60. Стеблевская, Н.И. Экстракция европия смесями роданида триалкилбензиламмония и нейтральных экстрагентов из роданидных рас-

творов / Н.И. Стеблевская, Д.Н. Грищенко, М.А. Медков, В.Е. Карасев // Хим. технология. – 2001. – № 3. – С. 17–21.

61. Панюшкин, В.Т. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения / В.Т. Панюшкин, Ю.А. Афанасьев, Е.И. Ханаев, А.Д. Гарновский, О.А. Осипов. – Ростов-на-Дону: Ростов. ун-т, 1980. – 296 с.

62. Hasegawa, Y. Relationship Between Lewis Acidity of Organic Solvents and Europium (III) Extration in a Synergistic System / Y. Hasegawa, S. Tsusima, J. Noro, S. Kusakabe // Solv. Extr. Ion Exchange. – 2006. – V. 24, № 3. – P. 663–676.

63. Порай-Кошиц, М.А. Стереохимия и кристаллохимия координационных соединений редкоземельных элементов / М.А. Порай-Кошиц, Л.А. Асланов, Е.Ф. Корытный // Итоги науки и техники. Кристаллохимия – 1976. – Т. 11. – С. 5–94.

64. Шулин, С.С. Экстракционное разделение редкоземельных элементов средней группы изомольярными смесями Aliquat®336–ТБФ и Суапек®572–ТБФ из нитратных сред / С.С. Шулин, Ж.Н. Галиева, С.В. Чижевская, Ю.В. Плетюхина, Н.С. Савельев // Неорган. материалы. – 2018. – Т. 54, № 5. – С. 538–542.

65. Стеблевская, Н.И. Экстракция тербия смесями экстрагентов и исследование составов продуктов пиролиза экстрактов / Н.И. Стеблевская, В.А. Базрова, М.А. Медков, Д.Н. Грищенко // Хим. технология. – 2004. – № 4. – С. 32–35.

66. Юрасова, О.В. Экстракционная технология получения высококислотного оксида лютеция для кристаллов – сцинтилляторов ортосиликатов лютеция / О.В. Юрасова, Д.А. Самсонова, Т.В. Федулова // Международ. научно-исслед. журн. – 2019. – № 11, Ч. 1. – С. 79–82.

67. Стеблевская, Н.И. Экстракция европия из нитратных растворов в присутствии трис(гидроксиметил)-аминометана и исследование продуктов пиролиза экстрактов / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, И.В. Соппа // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 4. – С. 701–704.

68. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – Москва: Иностранная лит-ра, 1963. – 444 с.

69. Hasegawa, Y. Adduct formation of beta-diketetonatolanthanoids(III) with carboxylic-acids having hydroxyl and methoxyl groups / Y. Hasegawa, T. Watanabe, H. Ikeuchi, T. Tominaga // Solv. Extr. and Ion Exchange. – 1990. – V. 8, № 6. – P. 843–854.

70. Wang, L.-H. Synthesis and luminescence properties of novel Eu-containing copolymers consisting of Eu(III)-Acrylate-P-Diketonate complex monomers and Methylmethacrylate / L.-H. Wang, W. Wang, L.-H. Wang, E.T. Kang, W. Huang // Chem. Mater. – 2000. – V. 12, № 8. – P. 2212–2218.

71. Suzuki, H. Extraction of europium (III) into W/O microemulsion containing aerosol OT and a bulky diamide. I. Cooperative effect / H. Suzuki, H. Naganawa, S. Tachimori // Solv. Extr. Ion Exchange. – 2003. – V. 21, № 4. – P. 527–546.

72. Стеблевская, Н.И. Комплексообразование иттрия с бензойной кислотой и трис-(гидроксиметил)-аминометаном / Н.И. Стеблевская, Т.Б. Емелина, М.А. Медков // Журн. неорганич. химии. – 2013. – Т. 58, № 8. – С. 1129–1133

73. Савостьянов, В.С. Получение и реакционная способность металло-содержащих мономеров. Сообщение 14. Строение и структура акриламидных комплексов переходных металлов / В.С. Савостьянов, В.И. Пономарев, А.Д. Помогайло // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 2. – С. 762–768.

74. Вовна, В.И. Фотоэлектронные спектры и электронная структура трис-β-дикетонатов металлов / В.И. Вовна // Координац. химия. – 1995. – Т. 21. – С. 435–450.

75. Стеблевская, Н.И. Экстракция европия из нитратных растворов в присутствии полифункциональных органических соединений / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, Н.В. Батырбаева, Л.Н. Куриленко // Журн. неорганич. химии. – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 696–700.

76. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A – Theory and Applications in Inorganic Chemistry / 6th Edition. John Wiley and Sons, Inc. N.-Y. 2009.

77. Таутова, Е.Н. Квантово-химические исследования строения соединений производных ацетамида с неорганическими кислотами: дис. ... канд. хим. наук / Е.Н. Таутова. – Караганда, 2008. – 102 с.

78. Доброхотова, Ж.В. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура, магнитные свойства, люминесценция и твердофазный термоллиз биядерных пивалатов Ln(III) с молекулами 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина / Ж.В. Доброхотова, И.Г. Фомина, Г.Г. Александров [и др.] // Журн. неорганич. химии. – 2009. – Т. 54, № 5. – С. 727–744.

79. Садиков, Г.Г. Синтез и структура двух кристаллических модификаций три (нитрато) ди (1,10-фенантролин) европия $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Phen})_2$ / Г.Г. Садиков, А.С. Анцышкіна, И.А. Кузнецова, М.Н. Родникова // Кристаллография. – 2006. – Т. 51, № 1. – С. 53–58.

80. Zhao, Y.L. Synthesis and luminescence of complexes $\text{Eu}_x\text{Y}_{x-1}(\text{phen})\text{L}_3$ / Y.L. Zhao, Zhao F.Y. // J. Rare earths. – 2002. – V. 20, № 5. – P. 427–429.

81. Zhang, J. Thermal decomposition isothermal kinetics of complex of $[\text{La}_2(\text{p-MBA})_6(\text{phen})_2]2\text{H}_2\text{O}$ / J. Zhang, R. Wang, Bai., S. Wang // J. Rare Earths. – 2002. – V. 20, № 5. – P. 449–452.

82. Киреев, С.В. Синтез и характеристика разнолигандных комплексов европия с 1,3-ди-(2-тиенил)пропан-1,3,-дионом и 1,10-фенантролином и 4,7-дифенил-1,10-фенантролином / С.В. Киреев, Р.А. Иванов, А.А. Формановский [и др.] // Журн. неорганич. химии. – 2003. – Т. 48, № 6. – С. 903–907.

83. Zhang, J.J. The thermal decomposition kinetics and lifetime of the complex of $\text{Eu}_2(\text{o-MBA})_6(\text{phen})_2$ / J.J. Zhang, R.F. Wang, H.F. Yang; [et al.] // *Chin. J. Anal. Chem.* – 2003. – V. 31, № 4. – P.472–475.

84. Стеблевская, Н.И. Координационные соединения редкоземельных элементов с β -дикетонами, нитратогруппой и фосфиноксидами / Н.И. Стеблевская, В.Е. Карасев, Р.Н. Щелоков // *Журн. неорган. химии.* – 1984. – Т. 29, № 9. – С. 2230–2235.

85. Карасев, В.Е. Соединения тетра- β -дикетонатов РЗЭ с дифенилгуанидином / В.Е. Карасев, Н.И. Стеблевская, Э.Т. Карасева, Р.Н. Щелоков // *Журн. неорган. химии.* – 1983. – Т. 28, № 4. – С. 867–870.

86. Задорожная, А.Н. Синтез, строение, люминесцентные и фотохимические свойства разнوليгандных карбоксилатов европия: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.Н. Задорожная. – Владивосток, 2008. – 25 с.

87. Rout, A. Influence of the ionic liquid cation on the solvent extraction of trivalent rare-earth ions by mixtures of Cyanex 923 and ionic liquids / A. Rout, Binnemans K. // *Dalt. Transactions.* – 2015. – № 3. – P. 1379–1387.

88. Стеблевская, Н.И. Экстракция тербия в присутствии полифункциональных органических соединений и исследование состава продуктов пиролиза экстрактов / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, М.В. Белобелечкая // *Журн. неорган. химии.* – 2010. – Т. 55, № 10. – С.1733–1738.

89. Чиркст, Д.Э. Экстракция церия (III) нафтенной кислотой из нитратных сред / Д.Э. Чиркст, Т.Е. Литвинова, В.С. Старшинова, В.И. Кучина // *Журн. прикл. химии.* – 2006. – Т. 79, № 7. – С.1072–1076.

90. Чиркст, Д.Э., Экстракция церия (III) олеиновой кислотой из нитратных сред / Д.Э. Чиркст, Т.Е. Литвинова, В.С. Старшинова, Г.С. Рошин // *Журн. прикл. химии.* – 2007. – Т. 80, № 2. – С.187–190.

91. Туранов, А.Н. Экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) тетрабутилдиамином 2-(ди-*n*-анизилфосфинил) бутандиовой кислоты из перхлоратных и азотнокислых растворов / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, А.Н. Яркевич // *Радиохимия.* – 2017. – № 4. – С. 314–318.

92. Поляков, Е.Г. Извлечение РЗЭ из техногенного сырья / Е.Г. Поляков, А. С. Сибилев // *Цветная металлургия.* – 2015. – № 2. – С. 66–67.

93. Болотин, С.Н. Координационная химия природных аминокислот / С.Н. Болотин, Н.Н. Буков, В.А. Волынкин, В.Т. Панюшкин. – Москва: ЛКИ, 2008. – 240 с.

94. Кузьмина, Н.П. Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III) / Н.П. Кузьмина, С.В. Елисеева // *Журн. неорган. химии.* – 2006. – Т. 51, № 1. – С. 80–96.

95. Калиновская, И.В. Комплексные соединения европия с хинальдиновой кислотой и β -дикетонами / И.В. Калиновская, В.Е. Карасев, Л.И. Лифар // *Журн. неорган. химии.* – 1996. – Т. 41, № 5. – С. 766–769.

96. Панюшкин, В.Т. О неэквивалентности позиций иона РЗЭ в смешанных комплексах с ацетилацетоном и непредельными органическими

кислотами / В.Т. Панюшкин, А.А. Мастаков, Н.Н. Буков [и др.] // Журн. структ. химии. – 2004. – Т. 45, № 1. – С. 173–174.

97. Петухова, М.В. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства Eu-содержащих полимеров на основе акрилато-бис-дибензоилметаната европия / М.В. Петухова, Н.В. Петроченкова, А.Г. Мирочник, В.Е. Карасев, Е.Ф. Радаев // Высокомолек. соед. Сер.Б. – 2002. – Т. 44, № 7. – С. 1267–1270.

98. Sigh, D.K. Extraction of rare earth and yttrium with high molecular weight carboxylic acid / D.K. Sigh, H. Sigh, J.N. Mathur // Hydrometallurgy. – 2006. – V. 81, № 3–4. – P. 174–181.

99. Sasaki, T. Measurement and analysis of formation constants of europium with carboxylates / T. Sasaki, S. Kubo, T. Kobayashi, H. Monyama // J. Nucl. Science and technol. – 2005. – V. 42, № 8. – P. 724–731.

100. Tsukahara, S. Magnetic field enhanced microextraction rate of europium(III) with 2-thenoyltrifluoroacetone and oxalate at dodecane-water interface / S. Tsukahara, A. Takata, H. Watarai // Analyt. Sciences. – 2004. – V. 20, № 11. – P. 1515–1521.

101. Tsucube, H. Molecular Recognition with Lanthanide(III) Tris(β -diketonate) Complexes: Extraction, Transport, and Chiral Recognition of Unprotected Amino Acids / H. Tsucube, S. Shinoda, J. Uenishi; [et al.] // Inorg. Chem. – 1998. – V. 37, № 7. – P. 1585–1591.

102. Захарова, Г.С. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование / Г.С. Захарова, В.Л. Волков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 7. – С. 651–685.

103. Карасев, В.Е. Спектроскопическое исследование карбоксилато-дибензоилметанатов редкоземельных элементов / В.Е. Карасев, Н.И. Стеблевская, И.В. Вовна, Р.Н. Щелоков // Журн. неорган. химии. – 1982. – Т. 27, № 4. – С. 900–906.

104. Романова, К.А. Люминесцентные характеристики некоторых мезо-генных комплексов трис- β -дикетонатов европия(III) с основаниями льюиса / К.А. Романова, Н.П. Дацкевич, И.В. Тайдаков [и др.] // Журн. физ. химии. – 2013. – Т. 87, № 12. – С. 2157–2160.

105. Стеблевская, Н.И. Экстракция комплексных соединений европия с β -дикетонами и глицином / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, С.П. Добридень // Хим. технология. – 2008. – Т. 9, № 12. – С. 635–638.

106. Стеблевская, Н.И. Комплексообразование европия и иттрия с β -дикетонами и аминокислотами / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, Т.Б. Емелина // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60, № 2. – С. 1129–1133.

107. Калиновская, И.В. Люминесцентные свойства соединений европия(III) с хинальдиновой кислотой и фосфорсодержащими нейтральными лигандами димерного строения / И.В. Калиновская // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125, № 2. – С. 176–179.

108. Малкерова, И.П. Термодинамическое исследование биядерного комплекса пивалата самария $\text{Sm}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_7$ / И.П. Малкерова, А.С. Алиханян, И.Г. Фомина, Ж.В. Доброхотова // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 5. – С. 793–796.

109. Drev, V.B. Solvent extraction and lanthanide complexation studies with new terdentate ligands containing two 1,3,5-triazine moieties / V.B. Drev, C. Hill, M.J. Hudson; [et al.] // Dalton Trans. – 2004. – V. 67, № 2. – P. 244–251.

110. Стеблевская, Н.И. Экстракция комплексных соединений европия с 1, 2, 4, 5 – бензолтетракарбоновой кислотой / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, М.В. Белобелецкая // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 7. – С. 1045–1050.

111. Золотов, Ю.А. Экстракция галогенидных комплексов металлов / Ю.А. Золотов, Б.З. Иофа, Л.К. Чучалин. – Москва: Наука, 1973. – 379 с.

112. Удалова, Т.А. Экстракция висмута карбоновыми кислотами / Т.А. Удалова, Ю.М. Юхин // Журн. неорган. химии. – 1995. – Т. 40, № 12. – С. 2072–2077.

113. Миланов, М. Электромиграция ионов радионуклидов без носителей в электролитах. Гидролиз висмута в водных растворах / М. Миланова, Ф. Реш, В.А. Халкин и др. // Радиохимия. – 1987. – Т. 29, №. 1. – С. 21–28.

114. Hataye, I. Solvent Extraction Study on the Hydrolysis of Tracer Concentrations of Bismuth(III) in Perchlorate and Nitrate Solutions / I. Hataye, H. Suganuma, H. Ikegami, T. Kuchi // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1982. – V. 55, № 8. – P. 1475–1479.

115. Sukanuma, H. A Solvent-Extraction Study of the Hydrolysis of Tracer Concentrations of Bismuth(III) in Chloride Solutions / H. Sukanuma, I. Shimizu, I. Hataye // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1987. – V. 60, № 3. – P. 877–883.

116. Zolotov, Yu.A. Studies of bismuth (III) – halogen acid–extractant systems by laser raman spectroscopy / Yu.A. Zolotov, B.Yu. Spivakov, E.S. Stoyanov, L.A. Gribov // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1979. – V. 41, № 1. – P. 365–376.

117. Юхин, Ю.М. Гидрометаллургическая переработка медно-висмутовых концентратов с получением оксидов висмута / Ю.М. Юхин, Л.А. Корженевский, Л.И. Дроздова, А.М. Казбан, Г.Ф. Файезов // Компл. использ. минер. сырья. – 1987. – № 2. – С. 69–74.

118. Юхин, Ю.М. Экстракция три-н-бутилфосфатом из хлоридных и бромидных сред / Ю.М. Юхин, А.П. Коржов // Журн. неорган. химии. – 1977. – Т. 22, № 3. – С. 755–760.

119. Спиваков, Б.Я. Координационная гидратация и экстракция галогенидных комплексов металлов / Б.Я. Спиваков, Е.С. Стоянов, Ю.А. Золотов // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 220, № 2. – С. 392–395.

120. Pohlandt, C. The extraction of noble-metals with n-octylaniline / C. Pohlandt // Talanta. – 1979. – V. 26, № 3. – P. 199–206.

121. Стоянов, Е.С. Изучение хлоридных комплексов висмута (III) в водных растворах и экстрактах на основе триоктиламина с использованием лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния / Е.С. Стоянов, Б.Я. Спиваков, Л.А. Грибов, Ю.А. Золотов // Коорд. химия. – 1975. – Т. 1, № 2. – С. 228–233.

122. Медков, М.А. Экстракция висмута три-н-октиламином из сульфатохлоридных растворов / М.А. Медков, А.А. Смольков, Р.Л. Давидович // Журн. неорган. химии. – 1985. – Т. 30, № 5. – С. 1242–1245.

123. Медков, М.А. Изучение экстракции висмута три-н-октиламином из сульфатохлоридных растворов с помощью УФ-спектроскопии / М.А. Медков, А.А. Смольков, Р.Л. Давидович // Журн. неорг. химии. – 1987. – Т. 32, № 12. – С. 3026–3029.

124. Mullk, G.N. Solvent extraction of zinc(II), indium(III), thallium(III) and bismuth(III) with N-n-Octylaniline from hydrochloric acid media and their separation / G.N. Mullk, S.R. Kuchekar, M.B. Chavan // Indian J. Chem. Sect. A. – 1986. – № 5. – P. 1073–1074.

125. Медков, М.А. Экстракционное извлечение висмута из сульфатохлоридных растворов техническим триоктиламином / М.А. Медков, А.А. Смольков, Р.А. Давидович, Н.А. Седова // Журн. прикл. химии. – 1985. – Т. 30, № 7. – С. 1604–1606.

126. Коган, А.С. Гидрометаллургическая переработка висмутсодержащих сульфидных концентратов / А.С. Коган, В.А. Чантурия, Н.Г. Сердюкова // Цветные металлы – 1990. – № 2. – С. 26–28.

127. Медков, М.А. Влияние разбавителей на экстракцию хлоридных комплексов висмута три-н-октиламином / М.А. Медков, А.А. Смольков, Р.Л. Давидович // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 6. – С. 1532–1535.

128. Писаревский, А.П. Карбоксилаты, алкоголяты и β -дикетонаты висмута(III) и сурьмы (III) / А.П. Писаревский, Л.И. Мартыненко // Коорд. химия. – 1994. – Т. 20, № 5. – P. 324–349.

129. Sary, J. Systematic study of the solvent extraction of metal β -diketonates / J. Sary, E. Hladsky // Analyt. Chim. Acta. – 1963. – V. 28, № 1. – P. 227–235.

130. Стеблевская, Н.И. Экстракция висмута хлоридом триалкилбензиламмония из хлоридных растворов в присутствии дибензоилметана, ацетилаcetона, метилгексилкетона и октанола / Н.И. Стеблевская, Д.Н. Грищенко, М.А. Медков, А.А. Смольков // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 10. – С. 1756–1758.

131. Стеблевская, Н.И. Жидкостная экстракция в гидрометаллургии и технологии получения неорганических материалов / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, М.В. Белобелецкая, А.А. Смольков // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С. 38–46.

132. Rozyc, K.C. Mechanism of bismuth (III) extraction with amines from thiocyanate solutions / K.C. Rozyc, J. Maksjan // *Chem. analit.* – 1970. – V. 15, № 3. – P. 1019–1027.

133. Rozyc, K.C. The solvent extraction study of bismuth (III) with tributylphosphate from thiocyanate solutions / K.C. Rozyc, J. Maksjan // *Chem. analit.* – 1970. – V. 15, № 1. – P. 391–397.

134. Голуб, А.М. Роданидные комплексы висмута / А.М. Голуб, И.А. Бабко, Н.А. Левицкая // *Укр. хим. журн.* – 1979. – Т. 25, № 5. – С. 570–572.

135. Kingery, W.D. A spectrophotometric investigation of Bi thiocyanate complexes / W.D. Kingery, D.N. Hume // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1979. – V. 71, № 10. – P. 2393–2397.

136. Seeley F.G., McDowell W.J. Fe(III) extraction equilibria in the system $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ as Primene JM-T sulfate-toluene // *J. Inorg. Chem.* – 1981. – V. 43, № 2. – P. 375–378.

137. Alquacil, F.J. Study of the amine Primene-SIR sulfhate – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ extraction equilibrium system at low temperatures / F.J. Alquacil, S. Amer // *Polyhedron.* – 1986. – V. 5, № 11. – P. 1755–1761.

138. Cattrall, R.W. The extraction of iron III from aqueous sulfate solutions by di (3,5,5-trimethylgexilamine). The nature of extracted species / R.W. Cattrall, B.O. West // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1966. – V. 28, № 12. – P. 3035–3042.

139. Вошкин, А.А. Экстракция железа ди(2-этилгексил) дитиофосфорной кислотой и бинарным экстрагентом на ее основе / А.А. Вошкин, В.В. Белова, Ю.А. Заходяева // *Журн. неорган. химии.* – 2018. – Т. 63, № 3. – С. 362–366.

140. Fisher, C. On the extraction of Fe III with tri-n-octilamine from HCl solution / C. Fisher, M. Wagner, V.V. Bagreev, S.S. Stoyanov // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1977. – V. 39, № 3. – P. 513–517.

141. Ilic, M.Z. The mechanism of extraction of iron from 6 M hydrochloric acid by long chain fmines in chloroform / M.Z. Ilic, R.W. Cattrall // *Austral. J. Chem.* – 1983. – V. 36, № 7. – P. 1319–1326.

142. Harada, M. Distribution equilibrium in the extraction of Fe III by tri-n-octilamine tri-n-octilamins in benzene / M. Harada, M. Araki, A.H. Bokhari, J. Jamada // *Chem. Eng. J.* – 1983. – V. 26, № 2. – P. 135–142.

143. Elhanan, J. Solvent sublation of iron (III) chloride by tri-n-octilamine / Karger B.L. // *Anal. Chem.* – 1969. – V. 41, № 4. – P. 671–674.

144. J. Elhanan, K. Juznic To the extraction of Fe (III) from hydrochloride media with tri-n-octilamine in benzene // *Radiochim. Acta.* – 1971. – V. 16, № 1. – P. 51–53.

145. Levy, O. Aqqregation with equilibria in solvent extraction of iron (III) halides / O. Levy, G. Markovits, A.S. Kertes // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1971. – V. 33, № 2. – P. 551–557.

146. Sato, T. Thermal decomposition of the solvent extracted chloro-complexes of trivalent gallium, indium and thallium with trioctilamin and trioctilmetilammonium chloride / T. Sato, Takahashi T. // J. Therm. Anal. – 1986. – V. 31, № 3. – P. 653–666.

147. Багреев, В.В. О созэкстракции таллия с железом, галлием и индием при извлечении триоктиламином из растворов соляной кислоты / В.В. Багреев, Ю.И. Попандопуло, Ю.А. Золотов // Журн. неорг. химии. – 1978. – Т. 23, № 10. – С. 2796–2799.

148. Пашков, Г.Л. Экстракция индия из сернокислых растворов ди-2-этидгексилфосфатом тетраоктиламмония / Г.Л. Пашков, Е.С. Стоянов, Н.А. Куленова, И.Е. Волков // Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35, № 5. – С. 1321–1326.

149. Больнова, Т.А. Экстракция алюминия, галлия и индия три-н-октиламином из растворов щавелевой кислоты / Т.А. Больнова, Н.И. Ершова, А.М. Каплунова // Журн. неорг. химии. – 1986. – Т. 31, № 7. – С. 1803–1807.

150. Good, M.L. Extraction of In (III) and Ga(III) from aqueous chloride media by long chain alkyl amines and quaternary solts / M.L. Good, F.F. Holland // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1964. – V. 26, № 2. – P. 321–327.

151. Nelson, A.A. Extraction of Fe (III) and In (III) from aquenos HCl by tri-n-octilamine in nitrobenzene / A.A. Nelson, J.H. Fasching, R.H. McDonald // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1965. – V. 27, № 2. – P. 439–447.

152. Медков, М.А. Экстракция висмута диаминами из хлоридных растворов / М.А. Медков, Н.И. Стеблевская, А.А. Смольков [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1997. – Т. 42, №. 8. – С. 1405–1408.

153. Белова, В.В. Экстракция палладия диаминами из солянокислых растворов / В.В. Белова, А.И. Холькин, Т.И. Василевич, Т.И. Жидкова // Журн. неорган. химии. – 1994. – Т. 39, №. 11. – С. 1859–1865.

154. Medkov, M.A. The influence of modifiers on extraction of metals with tertiaryamines, trialkylbenzylamine and tributylphosphate / M.A. Medkov, N.I. Steblevskaya, A.A. Smolkov, V.V. Gheleznov // International solvent extraction Conference, ISEC-95, 11-15 July, 1995, Iork, Great Britain. – Iork, 1995. – P. 622–628.

155. Медков, М.А. Влияние модификаторов на экстракцию металлов хлоридом триалкилбензиламмония / М.А. Медков, Н.И. Стеблевская, А.А. Смольков // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 3. – С. 552–555.

156. Медков, М.А. Экстракция металлов алифатическими аминами в присутствии октилового спирта / М.А. Медков, Н.И. Стеблевская, А.А. Смольков, В.В. Железнов // Журн. неорган. химии. – 1990. – Т. 35, № 9. – С. 2416–2420.

157. Медков, М.А. Экстракция металлов алифатическими аминами и трибутилфосфатом в присутствии октилового спирта / М.А. Медков,

Н.И. Стеблевская, А.А. Смольков, В.В. Железнов, Г.С. Павлова // Журн. неорган. химии. – 1993. – Т. 38, № 2. – С. 382–384.

158. Стеблевская, Н.И. Экстракция индия (III) алифатическими аминами из сульфатохлоридных растворов / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, Е.В. Шумилина // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 7. – С. 1813–1816.

159. Спиваков, В.Л. Экстракция галогенидных комплексов металлов с позиций координационной химии / В.Л. Спиваков, О.М. Петрухин // Журн. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, № 1. – С. 245–257.

160. Nelson, A.A. Extraction of Fe (III) and In (III) from aqueous HCl by tri-n-octylamine in nitrobenzene / A.A. Nelson, J.H. Fasching, R.H. McDonald // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1965. – V. 27, № 2. – P. 439–447.

161. Work, R.A. Visible and far infrared spectral studies of tetra complexes in n/n-aqueous solvent system. VI. Far infrared and ultraviolet spectra of four, five and six coordinate chloro and bromo bismuthate(III) anions in benzene solution / R.A. Work, M.L. Good // Spectrochim. Acta. – 1973. – V. 29 A, № 7. – P. 1535–1543.

162. Муринов, Ю.И. Влияние строения органических сульфидов на их экстракционную способность по отношению к хлориду Au(III) / Ю.И. Муринов, Р.А. Хисамутдинов, Ю.Е. Никитин [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, № 10. – С. 2784–2788.

163. Медков, М.А. Экстракция индия (III) алифатическими аминами в присутствии метилгексилкетона / М.А. Медков, Н.И. Стеблевская, Е.В. Шумилина, В.Н. Каштаева // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 9. – С. 2280–2283.

164. Стеблевская, Н.И. О механизме подавления экстракции металлов с увеличением их концентрации / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, В.В. Железнов, А.А. Смольков // Журн. неорган. химии. – 1990. – Т. 35, № 11. – С. 2965–2970.

165. Шмидт, В.С. Шкала расчета влияния природы разбавителей на экстракцию / В.С. Шмидт, Э.А. Межов, С.С. Новикова // Радиохимия. – 1987. – Т. 9, № 6. – С. 700–704.

166. Тищенко, П.Я. Количественное описание влияния концентрации модификаторов на показатели экстракции металлов / П.Я. Тищенко, М.А. Медков // Журн. неорган. химии. – 1996. – Т. 41, № 4. – С. 695–697.

167. Патент № 2050324 РФ, МПК 6 C 01 G 1/00. Способ извлечения металлов из водных растворов / Смольков А.А., Стеблевская Н.И., Медков М.А. [и др.] // Заявл. 04.12.1991. Опубл. 30.12.1995. – БИ № 35.

168. Стеблевская, Н.И. Экстракция фторокомплексов циркония, гафния и железа из сульфатных и фторидных растворов / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, В.В. Железнов, Л.А. Земскова // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 9. – С. 2115–2118.

169. Давидович, Р.Л. Комплексные соединения металлов со смешанными ацидолигандами. Сообщение I. Синтез и исследование сульфатоф-

торидных комплексных соединений циркония / Р.Л. Давидович, М.А. Медков, С.Б. Иванов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1974. – № 6. – С. 1222–1227.

170. Медков, М.А. Покрытия из ZrO_2 на волокнах из SiC / М.А. Медков, П.А. Стороженко, А.М. Цирлин [и др.] // Неорган. материалы. – 2007. – Т. 43, № 2. – С. 1–6.

171. Паддефет, Р. Химия золота / Р. Паддефет. – Москва: Мир, 1982. – 260 с.

172. Панченко, А.Ф. Изучение нецианистых растворителей золота и серебра / А.Ф. Панченко, В.В. Лодейщиков, О.Д. Хмельницкая // Цвет. мет. – 2001. – № 5. – С. 17–20.

173. Пятницкий, И.В. Аналитическая химия серебра / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан. – Москва: Наука, 1975. – 262 с.

174. Пещевицкий, Б.И. Новые данные по химии соединений золота в растворах / Б.И. Пещевицкий, В.И. Белеванцев, С.В. Земсков // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1976. – Т. 2, № 4. – С. 24–45.

175. Поташников, Ю.М. Исследование процесса растворения серебра в роданидных растворах / Ю.М. Поташников, И.А. Каковский, Ю.В. Чурсинов // Металлы. – 1985. – № 6. – С. 39–45.

176. Кузнецов, В.В. Применение роданистых комплексов металлов в спектрометрическом титровании в водноорганических растворах / В.В. Кузнецов, О.А. Корчагина // Журн. аналит. химии. – 1986. – Т. 41, № 9. – С. 1570–1575.

177. Белеванцев, В.И. Тиомочевинные комплексы золота (I) в водном растворе / В.И. Белеванцев, Б.И. Пещевицкий, Л.Д. Цвелодуб // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 31, № 12. – С. 3065–3068.

178. Миронов, И.В. Комплексообразование Ag (I) с тиосульфат-ионом и тиомочевинной в водном растворе при 292,2 К / И.В. Миронов // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 7. – С. 1769–1775.

179. Миронов, И.В. Устойчивость моноядерных и биядерных комплексов серебра (I) с тиомочевинной в водном растворе / И.В. Миронов, Л.Д. Цвелодуб // Журн. неорган. химии. – 1996. – Т. 41, № 2. – С. 240–244.

180. Bennett, W.E. Stepwise mixed Complex Formation / W.E. Bennett // J. Amer. Chem. Soc. – 1987. – V. 99, № 6. – P. 2790–2795.

181. Кузнецов, Р.А. Экстракция серебра трибутилфосфатом из роданидной среды / Р.А. Кузнецов // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т. 32, № 12. – С. 2343–2345.

182. Кордюкевич, О.В. Экстракция серебра в различных системах при помощи диантипирилпропилметана / О.В. Кордюкевич, Л.В. Ковтун, В.Л. Гируц // Журн. неорган. химии. – 1990. – Т. 35, № 10. – С. 2704–2708.

183. Боброва, А.С. Экстракция комплексов серебра с тиомочевинной / А.С. Боброва, О.М. Петрухин, Ю.М. Шавня, Ю.М. Чикин // Журн. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, № 6. – С. 1600–1604.

184. Tocher, M.I. The Extraction of Acid by Basic Organic Solvents. IV. Tributyl Phosphate and Trioctyl Phosphine Oxide – HAuCl_4 and HAuBr_4 / M.I. Tocher, D.C. Whitney, R.M. Diamond // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68, № 2. – P. 368–374.

185. Петрухин, О.М. Экстракция комплексов Au (I) с тиомочевинной / О.М. Петрухин, А.С. Боброва, Ю.В. Шавня, Ю.М. Чикин // Журн. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, № 6. – С. 1594–1599.

186. Муринов, Ю.И. Экстракция металлов S,N-органическими соединениями / Ю.И. Муринов, В.Н. Майстренко, Н.Г. Афзалетдинова. – Москва: Наука, 1993. – 192 с.

187. Муринов, Ю.И. Комплексообразование хлоридов Au (III), Pd (III) и Pt (IV) с некоторыми кетосульфидами в экстракционных условиях / Ю.И. Муринов, И.А. Хисамутдинов, Н.Г. Афзалетдинова [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 31, № 5. – С. 1189–1195.

188. Муринов, Ю.И. Экстракция золота некоторыми кетосульфидами / Ю.И. Муринов, И.А. Хисамутдинов, Ю.Е. Никитин [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, № 2. – С. 500–503.

189. Яцимирский, К.Б. Экстракционное концентрирование и фотометрическое определение серебра с 1,4,7,10,13,16-гексотиоциклооктадеканом / К.Б. Яцимирский, В.В. Сухан, А.Ю. Назаренко, В.В. Павлищук, П.Е. Стрижак // ДАН УССР. Сер. Б. – 1988. – № 5. – С. 60–63.

190. Беклемишев, М.К. Экстракция комплекса серебра с азааналогом дибензо-18-краун-6 и дипикриламионат-ионом / М.К. Беклемишев, Н.М. Кузьмин, Л.М. Кардиваренко // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 1. – С. 185–189.

191. Поддубных, Л.П. Избирательное выделение и определение серебра с использованием азот-, кислород- и серосодержащих макроциклических экстрагентов / Л.П. Поддубных, Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин, С.Г. Дмитриенко // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 43, № 2. – С. 255–259.

192. Хисамутдинов, Р.А. Экстракция золота(III), палладия(III) и платины (IV) из солянокислых растворов 1-2-(2,4-дихлорфенил)-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил-1н-1,2,4-триазолом / Р.А. Хисамутдинов, Ю.И. Муринов, О.В. Шитикова // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 6. – С. 1041–1050.

193. Стеблевская, Н.И. Экстракция роданидных комплексов серебра трибутилфосфатом / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, Л.Г. Харламова // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 1. – С. 148–150.

194. Стеблевская, Н.И. Экстракция серебра из хлоридно-тиокарбамидных растворов / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, Л.Г. Харламова // Журн. неорган. химии. – 1995. – Т. 40, № 8. – С. 1595–1397.

195. Стеблевская, Н.И. Экстракция серебра из тиомочевинных и роданидных растворов / Н.И. Стеблевская, А.А. Смольков, М.В. Белобелецкая [и др.] // Вестн. ДВО РАН. – 2002. – № 4. – С. 36–41.

196. Патент № 2237092 РФ, МПК 7 С 22 В 11/00. Способ извлечения серебра из флотационных сульфидных концентратов / Н.И. Стеблевская, А.А. Смольков, М.В. Белобелецкая [и др.]. – Заявл. 19.02.2003. Опубл. 27.09.2004. – Бюлл. № 27.

197. Бусев, А.И. Аналитическая химия золота / А.И. Бусев, В.М. Иванов. – Москва: Наука, 1973. – 264 с.

198. Alquacil, F.J. Study of gold (III)-HCl-amine alamine-304 extraction equilibrium system / F.J. Alquacil, C. Caravaca // Hydrometallurgy. – 1993. – V. 34, № 1. – P.91–98.

199. Clark, J.R. Electrothermal Atomization Atomic-Absorption conditions and matrix modifications for determining antimony, arsenic, bismuth, cadmium, gallium, gold, indium, lead, molybdenum, palladium, platinum, selenium, silver, tellurium, thallium, and tin following back-extraction of organic aminohalide extracts / J.R. Clark // J. Anal. atomic, spectrometry. – 1986. – V. 1, № 4. – P. 301–308.

200. Villaescusa, J. Liquid-liquid and solid-liquid extraction of gold by triethylmethylammonium chloride (tomaci) dissolved in toluene and impregnated on amberlite XAD-2 resin / J. Villaescusa, V. Salvado, J. Depablo // Hydrometallurgy. – 1996. – V. 41, № 2-3. – P. 303–311.

201. Белова, В.В. Экстракция платины и палладия диаминами из солянокислых растворов / В.В. Белова, А.И. Холькин, Т.И. Василевич, [и др.] // Журн. неорганической химии. – 1994. – Т. 39, № 11. – С. 1856–1858.

202. Белова, В.В. Экстракция палладия диаминами из солянокислых растворов / В.В. Белова, А.И. Холькин, Т.И. Василевич, Т.И. Жидкова // Журн. неорганической химии. – 1994. – Т. 39, № 11. – С. 1859–1865.

203. Takebayashi, Y. Extraction of Europium (III) with beta-diketones and the stability constants of the aqueous complexes / Y. Takebayashi, H. Yajima, Y. Hasegawa // Solv. extr. research and development. – Japan. – 2007. – V. 14, № 1. – P. 121–131.

204. Кузнецова, И.А. Донорная способность азотсодержащих лигандов / И.А. Кузнецова, М.Н. Родникова, Н.А. Чумаевский, Н.А. Минаева // Журн. неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 3. – С. 553–554.

205. Калиновская, И.В. Спектрально-люминесцентные свойства разнولیгандных комплексных соединений европия(III) с метилбензойной кислотой / И.В. Калиновская, А.Н. Задорожная // Журн. технической физики. – 2019. – Т. 127, № 11. – С. 765–768.

206. Калиновская, И.В. Люминесцентные и магнитные свойства соединений европия с коричной кислотой / И.В. Калиновская, И.А. Ткаченко, А.Г. Мирочник [и др.] // Журн. физической химии. – 2011. – Т. 85, № 3. – С. 581–584.

207. Marques, L.F. First crystal structures of lanthanide – hydro-cinnamate complexes: Hydrothermal synthesis and photophysical studies / L.F. Marques, A.B. Cantariti, C.C. Correa, M.G. Lahoud, R.R. Silva, S.J.L. Riberto, F.C. Machado // J. Photochem. Photobiol., A. – 2013. – V. 252. – P. 69–76.

208. Seward, C. 1-D Chain and 3D green luminescent terbium (III) coordination polymers: $\{\text{Tb}(\text{O}_2\text{CPh})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ and $\{\text{Tb}_2(\text{O}_2\text{CPh})_6(4,4'\text{-bipy})\}_n$ / C. Seward, N.X. Hu, S. Wang // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 2001. – V. 63, № 1. – P. 134–137.

209. Котова, О.В. Влияние разнолигандного комплексообразования на термические, фотолуминесцентные и пленкообразующие свойства некоторых ароматических карбоксилатов тербия (III) / О.В. Котова, С.В. Елисеева, А.А. Волосников и др. // Коорд. химия. – 2006. – Т. 32, № 12. – С. 937–946.

210. Xijuan, Y. Photoacoustic and luminescence properties study on energy transfer and relaxation process of Tb(III) complex with benzoic acid / Y. Xijuan, S. Qingde // J. Photochem. and photobiol. Chem. – 2003. – V. 155, № 1. – P. 73–78.

211. Busskamp, H. Structural variations in rare earth benzoate complexes – part I. Lanthanum / H. Busskamp, G.B. Deacon, M. Hilder u. a. // Crystengcomm. – 2007. – V. 9, № 5. – P. 393–410.

212. Zhang, J.-J. Kinetics of the complex of terbium o-methylbenzoate with 1,10-phenanthroline. Synthesis, decomposition mechanism / J.-J. Zhang, R.-F. Wang, H.-M. Liu // J. Therm. Anal. Cal. – 2001. – V. 66, № 2. – P. 431–437.

213. Ли, Ся. Кристаллическая и молекулярная структура нового нитратокомплекса гадолиния с фуранкарбоновой кислотой и дипиридином / Ли Ся, Ю.Н. Медведев, В.К. Бельский // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, № 3. – С. 435–440.

214. Yuan, L. Syntheses, structures and luminescence of Europium α -thiophene carboxylates coordination polymer and supramolecular compound / L. Yuan, M. Yin, E. Yuan; [et al.] // Inorg. Chim. Acta. – 2004. – V. 357, № 1. – P. 89–94.

215. Пикула, А.А. Синтез и люминесценция комплексных соединений европия(III) и тербия(III) с пиридин-дикарбоновыми кислотами / А.А. Пикула, А.М. Селиверстов, Ф.А. Колоколов // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, № 4. – С. 691–692.

216. Асланов, Л.А. О влиянии электронодонорных свойств лигандов на величины координационных чисел трехвалентных ионов редкоземельных элементов / Л.А. Асланов, М.А. Порай-Кошиц // Коорд. химия. – 1975. – Т. 1, № 3. – С. 416–420.

217. Карасев, В.Е. Зависимость спектрально-люминесцентных свойств смешанных соединений Eu (III) и Tb (III) от донорной активности нейтральных лигандов / В.Е. Карасев, Э.Т. Карасева, Н.И. Стеблевская, Р.Н. Щелоков // Коорд. химия. – 1983. – Т. 9, № 10. – С. 1353–1357.

218. Стеблевская, Н.И. Некоторые особенности смешаннолигандного комплексообразования РЗЭ / Н.И. Стеблевская, В.Е. Карасев // Деп. ВИНТИ. – 1983. – № 932хп – Д83. – 8 с.

219. Скопенко, В.В. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β -дикетонов и их структурных аналогов / В.В. Скопенко, В.М. Амирханов, Т.Ю. Слива, И.С. Васильченко, А.Д. Анпилова // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 8. – С. 797–813.

220. Кавун, В.Я. Изучение образования смешанных β -дикетонатных комплексов европия методами ЯМР и люминесцентной спектроскопии / В.Я. Кавун, И.В. Калиновская, В.Е. Карасев, Б.Н. Чернышев, Н.И. Стеблевская // Журн. неорган. химии. – 1987. – Т. 32, № 3. – С. 591–595.

221. Лэнгфорд, К. Процессы замещения лигандов / К. Лэнгфорд, Г. Грей. – Москва: Мир, 1995. – 223 с.

222. Кавун, В.Я. Изучение реакций замещения β -дикетонов в тетракис-комплексах европия методом ЯМР (^1H , ^{19}F) / В.Я. Кавун, И.В. Калиновская, В.Е. Карасев // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 7. – С. 1681–1687.

223. Семенов, В.В. Синтез 3-трифторацетамидобензоилтрифторацетона и люминесцирующих комплексов европия на его основе / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, А.В. Черкасов // Журн. общ. химии. – 2012. – Т. 82, № 5. – С. 770–776.

224. Буквецкий, Б.В. Кристаллическая структура и триболюминесценция комплекса $\text{Eu}(\text{TТА})_2(\text{NO}_3)(\text{ТФФО})_2$ / Б.В. Буквецкий, А.Г. Мирочник, П.А. Жихарева, В.Е. Карасев // Журн. структ. химии. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 585–589.

225. Панин, Е.С. Кристаллическая и молекулярная структура бис-трифенил-фосфиноксид [1,3-дифенил-1,3 пронандионо)] нитрата европия (III) / Е.С. Панин, В.Е. Карасев, Н.И. Стеблевская, Б.В. Буквецкий // Корд. химия. – 1985. – Т. 11, № 8. – С. 1127–1131.

226. Ермолаев, В.Л. Коллюминесценция ионов и молекул в наночастицах комплексов металлов / В.Л. Ермолаев, Е.Б. Свешникова // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 9. – С. 769–789.

227. Smola, S. New luminescent heteronuclear $\text{Ln}(\text{III})\text{-Bi}(\text{III})$ complexes ($\text{Ln}=\text{Nd}$, Eu , Tb , Yb) based on aminopolycarboxylic acids / S. Smola, N. Rusakova, Yu. Korovin // J. Coord. Chem. – 2011. – V. 64, № 5. – P. 863–874.

228. Tsukube, H. Near-Infrared Luminescence Sensing of Glutamic Acid, Aspartic Acid, and Their Dieptides with Tris (P-diketona-to) Lanthanide Probes / H. Tsukube, K. Yano, S. Shinoda // Helv. Chim. Acta – 2009. – V. 92, N 19. – P. 2488–2496.

229. Исаева, В.А. Изменение устойчивости глицинатных комплексов серебра (I) в водно-ацетоновых и водно-изопропанольных растворах / В.А. Исаева, Ж.Ф. Гессе, В.В. Наумов, В.А. Шарнин // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 7. – С. 1243–1246.

230. Gordon, M.S. Theory and Applications of Computational Chemistry, the first forty years / M.S. Gordon, M.W. Schmidt. – Elsevier: Amsterdam, 2005. 167 p.

231. Гарновский, А.Д. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы / А.Д. Гарновский, И.С. Васильченко, Д.А. Гарновский. – Ростов-на-Дону: ЛаПо, 2000. – 152 с.

232. Карасев, В.Е. Аддукты гексафторацетилацетонатов РЗЭ с аминокислотами / В.Е. Карасев, Н.И. Стеблевская, Р.Н. Щелоков // Коорд. химия. – 1983. – Т. 9, № 2. – С. 199–204.

233. Карасев, В.Е. Гексафторацетилацетонаты РЗЭ с аминокислотами / В.Е. Карасев, Н.И. Стеблевская, Р.Н. Щелоков // Коорд. химия. – 1981. – Т. 7, № 1. – С. 147–148.

234. Кулиев, А.Д. Разнолигандные комплексные соединения празеодима (III) с глицином, метионином и винной кислотой / А.Д. Кулиев // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 12. – С. 2009–2012.

235. Карасев, В.Е. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства полихелатов европия с пиромеллитовой кислотой и о-фенантролином / В.Е. Карасев, Н.И. Стеблевская, Н.В. Петроченкова, Л.И. Лифар // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 8. – С. 1957–1960.

236. Карасев, В.Е. Полихелаты европия на основе 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты / В.Е. Карасев, Н.И. Стеблевская, Н.В. Петроченкова // Коорд. химия. – 1988. – Т. 14, № 10. – С. 1377–1384.

237. Помогайло, А.Д. Нетрадиционные методы синтеза металлосодержащих полимеров / А.Д. Помогайло, В.С. Савостьянов // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, № 7. – С. 1513–1531.

238. Takusagawa, F. The crystal and molecular structure of pyromellitic acid dehydrate (benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid dehydrate) / F. Takusagawa, K. Hirotsu, A. Shimado // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1971. – V. 44, № 9. – P. 1274–1278.

239. Усубалиев, Б.Т. Кристаллическая и молекулярная структура декагидратного комплекса меди с 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой / Б.Т. Усубалиев, А.Н. Шнулин, Х.С. Мамедов // Коорд. химия. – 1982. – Т. 8, № 11. – С. 1532–1538.

240. Han, H. Synthesis and fluorescence of quaternary europium and terbium complexes with aromatic carboxylic acid and 1, 10-phenanthroline / H. Han, H.-J. Yang, Q.-S. Ge, S.-P. Wang, R.-F. Wang // Chin. J. Lumin. – 2010. – V. 31, № 6. – P. 908–913.

241. Dorendos, P. Systematic behavior in trivalent lanthanide charge transfer energies / P. Dorendos // J. Luminescence. – 2000. – V. 91, № 3-4. – P. 155–176.

242. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – Москва: Мир, 2004. – 328 с.

243. Хартман, У. Очарование нанотехнологии / У. Хартман. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 173 с.

244. Рыжонков, Д.И. Наноматериалы / Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури. – Москва: БИНОМ. Лаб. знаний, 2008. – 365 с.

245. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – Москва: Академкнига, 2006. – 309 с.

246. Пальцев, М.А. Нанотехнологии в медицине / М.А. Пальцев, В.И. Киселёв, П.Г. Свешников // Вестн. РАН. – 2009. – Т. 79, № 7. – С. 627–642.

247. Стороженко, П.А. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения / П.А. Стороженко, Ш.Л. Гусейнов, С.И. Малашин // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 1-2. – С. 27–39.

248. Ивановский, А.Л. Моделирование нанотубулярных форм вещества / А.Л. Ивановский // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 2. – С. 119–135.

249. Раков, Э.Г. Химия и применение нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 3. – С. 934–952.

250. Бучаченко, А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / А.Л. Бачаченко // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 5. – С. 419–437.

251. Лукашин, А.В. Создание функциональных нанокомпозитов на основе оксидных матриц с упорядоченной пористой структурой: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / А.В. Лукашиц. – Москва, 2009. – 47 с.

252. Третьяков, Ю.Д. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 32–40.

253. Mansuy, C. Preferential site substitution in sol-gel derived Eu^{3+} doped Lu_2SiO_5 : a combined study by X-ray absorption and luminescence spectroscopies / C. Mansuy, F. Leroux, R. Mahiou, J.M. Nedelec // J. Mat. Chem. – 2005. – V. 15, № 38. – P. 4129–4135.

254. Yang, L.Z. Sol-gel synthesis and luminescent characteristic of doped Eu^{3+} silicate-silica phosphor / L.Z. Yang, X.B. Yu, S.P. Yang, P.L. Zhou, J.F. Tang, X.D. Peng // J. Rare Earths. – 2005. – V. 23, № 5. – P. 636–640.

255. Lee, K.H. Nanostructures and photoluminescence properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ red-phosphor prepared via hydrothermal route / K.H. Lee, Y.J. Bae, S.H. Byeon // Bull. Korean Chem. Soc. – 2008. – V. 29, № 11. – P. 2161–2168.

256. Kuratani, K. Synthesis and luminescence property of $\text{Eu}^{3+}/\text{ZrO}_2$ thin film by the liquid phase deposition method / K. Kuratani, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Deki // J. Alloys Compd. – 2006. – V. 408, №1-2. – P. 711–716.

257. Hosokawa, S. Synthesis of nano-hollow-shaped rare earth oxides by glycothermal treatment of rare earth acetates and subsequent calcination / S. Hosokawa, S. Iwamoto, M. Inoue // J. Alloys Compd. – 2008. – V. 457, № 1-2. – P. 510–516.

258. Saito, R. Physical Properties of Carbon Nanotubes / R. Saito, G. Dresselhaus, V.S. Dresselhaus. – London: Imperial College Press, 1998. – 465 p.

259. Tanaka, K. The Science and Technology of Carbon Nanotubes / K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fuku. – Oxford: Elsevier, 1999. – 354 p.

260. Rudnev, V.C. Ta-containing coatings formed on titanium and stainless steel by plasma electrolytic oxidation and/or extraction pyrolysis / V.C. Rudnev, M.A. Medkov, I.V. Lukijanchuk; [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2014. – V. 258. – P. 1232–1238.

261. Rudnev, V.C. Plasma-Electrolytic Formation of Ta-Containing Oxide Coatings on Titanium. Their Composition and Properties / V.C. Rudnev, M.A. Medkov, K.N. Kilin; [et al.] // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2013. – V. 49, № 6. – P. 716–722.

262. Руднев, В.С. Комбинирование плазменно-электролитического окисления и экстракционно-пиролитического методов для формирования металлооксидных слоев / В.С. Руднев, М.А. Медков, Н.И. Стеблевская [и др.] // Журнал приклад. химии. – 2012. – Т. 85, № 4. – С. 621–628.

263. Rudnev, V.C. Composition, structure, magnetic and luminescent properties of $\text{EuFeO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ composites fabricated by combination of plasma electrolytic oxidation and extraction pyrolysis / V.C. Rudnev, N.I. Steblevskaya, K.N. Kilin; [et al.] // J. Alloys and Comp. – 2015. – V. 647. – P. 699–706.

264. Стеблевская, Н.И. Получение и люминесцентные свойства композитов оксисульфида европия ($\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$)/Ti / Н.И. Стеблевская, В.С. Руднев, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков, Т.П. Яровая, П.М. Недозоров // Неорган. материалы. – 2017. – Т. 53, № 11. – С. 1206–1210.

265. Стеблевская, Н.И. Низкотемпературный экстракционно-пиролитический синтез наноразмерных композитов на основе оксидов металлов / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков // Российские нанотехнологии. – 2010. – № 1-2. – С. 33–38.

266. Steblevskaya, N.I. Composites Based on REE: The Extraction-Pyrolytic Synthesis / N.I. Steblevskaya // Theor. Found. Chemical Engineering. – 2010. – V. 44. – № 5. – P. 861–866.

267. Стеблевская, Н.И. Координационные соединения редкоземельных элементов – молекулярные предшественники оксидных наноразмерных композитов / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, М.В. Белобелецкая // Вестник ДВО РАН. – 2011. – № 5. – С. 52–59.

268. Стеблевская, Н.И. Исследование экстракции висмута из тиоцианатных растворов и состава продуктов пиролиза экстрактов / Н.И. Стеблевская, Д.Н. Грищенко, М.А. Медков, Т.А. Кайдалова // Хим. технология. – 2003. – № 7. – С. 19–22.

269. Полывянный, И.Р. Висмут / И.Р. Полывянный, А.Д. Адланов, С.А. Батырбекова. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 313 с.

270. Ladzinska-Kulinska, H. Thermal properties of thiocyanatothiocarbamido-bismuthates(III) with alkaline elements / H. Ladzinska-Kulinska // *Thermochim. Acta.* – 1979. – V. 33, № 2. – P. 293–300.

271. Румянцева, М.Н. Микроструктура и сенсорные свойства нанокристаллического оксида индия, полученного с использованием гидротермальной обработки / М.Н. Румянцева, В.К. Иванов, А.С. Шапореев [и др.] // *Журн. неорган. химии.* – 2009. – Т. 54, № 2. – С. 195–203.

272. Казанкин, О. Н. Неорганические люминофоры / О.Н. Казанкин, Л. Я. Марковский, И.А. Миронова. – Москва: Наука, 1989. – 119 с.

273. Дмитриенко, А. О. Синтез и катодолюминесценция твердых растворов $(Y_{1-x}La_x)_2O_2S\langle Eu \rangle$, возбуждаемая медленными электронами / А.О. Дмитриенко, Т. А. Акмаева, А. Ф. Большаков [и др.] // *Неорган. материалы.* – 1993. – Т. 29, № 3. – С. 390–393.

274. Ge, Shi-Chao. Color Electronic – Fluorescent Display / Ge Shi-Chao. Huang Xi. // *Proc. of the SID.* – 1997. – V. 28, № 4. – P. 371–374.

275. Супоницкий, Ю. И. Оксосульфиды редкоземельных элементов / Ю.И. Супоницкий, Г. М. Кузьмичева, А. А. Елисеев // *Успехи химии.* – 1988. – Т. 57, № 3. – С. 367–383.

276. Георгобиани, А. Н. Инфракрасная люминесценция соединений $Y_2O_2S: Er^{3+}$ и $Y_2O_3: Er^{3+}$ / А.Н. Георгобиани, А. Н. Грузинцев, К. Бартту и др. // *Неорган. материалы.* – 2004. – Т. 40, № 8. – С. 963–968.

277. Вишняков, А.В., Социн, Н.П. Патент № 2236434 РФ, МПК С 09 К 11 / 64, С 09 К 11/77. Фотонакопительный люминофор и способ его получения / Заявл. 12.02.2002. Оpubл. 20.09.2004. Бюлл. № 26.

278. Патент № 5585692 USA, МПК С 09 К 11/77, Н 01 J 61/38. Fluorescent material and fluorescent lamp using same / Y. Sugimoto [JP], Y. Shimizu [JP]. Заявл. 15.12.1994. Оpubл. 12.17.1996.

279. Патент № 5614783 USA, МПК С 09 К 11/02, Н 01J 61/38. Fluorescent lamp including fired non-luminescent material / S. Fujino [JP]. Заявл. 31.01.1995. Оpubл. 03.25.1997.

280. Steblevskaya, N.I. Luminophores and Protective Coatings Based on Oxides and Oxysulfides of Rare-Earth Elements / N.I. Steblevskaya, prepared by Extraction Pyrolysis M.A. Medkov, M. V. Belobeletskaya // *Theor. Found. Chem. Engineering.* – 2014. – V. 48, № 4. – P. 449–453.

281. Крысенко, Г.Ф. Влияние условий синтеза диоксида кремния на состав и свойства получаемого продукта / Г.Ф. Крысенко, Е.И. Мельниченко, Д.Г. Эпов // *Журн. неорган. химии.* – 2008. – Т. 53, № 7. – С. 1094–1098.

282. Патент № 1994960 KHP, МПК С 04 В 32/00. Energy-containing particle excited type highly efficient air negative ion material and its preparation method / Yuan D. F. [CN]. Заявл. 31.12.2005. Оpubл. 07.11.2007.

283. Щелоков, Р.Н. Полисветаны и полисветановый эффект / Р.Н. Щелоков // *Вестн. АН СССР.* – 1986. – № 10. – С. 50–55.

284. Yen, W.M. Inorganic phosphors: compositions, preparation, and optical properties / W.M. Yen, M.J. Weber. – CRC Press, 2004. – 475 p.

285. Liang, X. The luminescence propereties of Eu^{3+} -doped and Er^{3+} - Tm^{3+} – codoped and phosphate glasses for white light emitting diode / X. Liang, S. Yuan, Y. Yang, G. Chen // J. Luminescence. – 2010. – T. 130, № 3. – С. 429–435.

286. Doat, A. Europium-doped bioapatite: a new photostable biological probe, internalizable by human cells / A. Doat, M. Fanjul, F. Pelle; [et al.] // Biomaterials. – 2003. – V. 24, № 19. – P. 3365–3371.

287. Гельфонд М.Л. // Практическая онкология. – 2007. – Т. 8, № 4. – С. 204–221.

288. Бахметьев, В.В. Синтез ортофосфатных люминофоров медицинского назначения золь-гель методом / В.В. Бахметьев, М.М. Сычев, С.П. Богданов [и др.] // Изв. С.-П. гос. Технолог. института (технического университета). – 2012. – Т. 43, № 17. – С. 44–47.

289. Филоненко, Е.В. Флюоресцентная диагностика и фотодинамическая терапия – обоснование применения и возможности в онкологии / Е.В. Филоненко // Фотодинамическая терапия. – 2014. – № 1. – С. 3–17.

290. Hillemans, P. A randomized study of hexaminolevulinate photodynamic therapy in patients with cervical intraepithelial neoplasia 1/2 / P. Hillemans, F. Garcia, K.U. Petry // Am J. Obstet Gynecol. – 2015. – V. 4, № 212. – P. 465–471.

291. Yahiaoui, Z. Luminescence and near white-light emission of $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ phosphors / Z. Yahiaoui, M.A. Hassairi, M. Dammak, E. Cavalli, E. Tunnable // J. Luminescence. – 2018. – T. 763, № 1. – С. 56–61.

292. Глорье, Б. Люминофоры на основе фосфатов кальция и стронция со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, активированные Eu^{2+} и Sm^{3+} / Б. Глорье, В. Жюбера, А.И. Орлова, А.Е. Канунов, А. Гарсия, К. Палье, Т.А. Оленева // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 52–59.

293. Lian, Z. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in air and luminescence properties of Eu^{2+} activated $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses / Z. Lian, J. Wang, Y.H. Lv // J. Alloys Compd. – 2007. – V. 430, № 1-2. – P. 257–261.

294. Peng, M. Reduction from Eu^{3+} to Eu^{2+} in BaAl_2O_4 : Eu phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ / M. Peng, G. Hong // J. Luminescence. – 2007. – № 127. – P. 735–740.

295. Третьяк, Е.В. Влияние морфологии прекурсора на структурные и спектрально-люминесцентные свойства $\text{BaI}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ / Е. В. Третьяк, Г.П. Шевченко, Т. А. Соломаха // Неорган. материалы. – 2017. – Т. 53, № 3. – С. 296–301.

296. Li, L. Luminescent research of $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ blue phosphor used for electron beam excitation / L. Li, R. Yang, Z. Du; [et al.] // Chinese Science Bull. – 2003. – V. 48, № 15. – P. 1558–1560.

297. Fang, H. Sr^{2+} substitution for Ca^{2+} and $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ co-doping enhance mechanoluminescence of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ phosphors / H. Fang, G. Qiu, J. Li, X. Wang // *J. Luminescence*. – 2018. – Т. 763. – С. 267–272.
298. Li, H. Tunable photoluminescence properties of Eu(II) - and Sm(III) -coactivated $\text{Ca}_9\text{Y(PO}_4)_7$ and energy transfer between Eu(II) and Sm(III) / H. Li, H. K. Yang, B. K. Moon; [et al.] // *Optical Mat. Express*. – 2012. – V. 2, № 4. – P. 443–451.
299. Стеблевская, Н. И. Синтез и люминесцентные свойства фосфатов европия (III; II) / Н.И. Стеблевская, М. В. Белобелецкая, А. Ю. Устинов, М. А. Медков // *Журн. неорган. химии*. – 2019. – Т. 64, № 2. – С. 146–152.
300. Стеблевская, Н.И. Способ получения фосфатного люминофора синего цвета свечения / Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков // Патент РФ №2651028. Оpubл. Бюлл. № 11 от 18.04.2018.
301. Hiifner, S. Photoelectron spectroscopy / S. Hiifner. – Springer-Verlag: Berlin Heidelberg-New-York, 1996. – 516 p.
302. Саввин, Ю.Н. Люминесцентные свойства иттрий-гадолиниевых фосфатов, активированных европием / Ю.Н. Саввин, Н.В. Бабаевская, С.С. Олейник [и др.] // *Неорган. материалы*. – 2009. – Т.45, № 4. – С. 473–477.
303. Чудинова, Н.Н. О кристаллических модификациях поли- и метафосфатов редкоземельных металлов / Н.Н. Чудинова // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. – 1979. – Т. 15, № 5. – С. 833–837.
304. Мурашова, Е.В. Особенности кристаллической структуры полифосфата эрбия типа С / Е.В. Мурашова, Н.Н. Чудинова, А.Б. Илюхин // *Кристаллография*. – 2007. – Т. 52, № 2. – С. 252–255.
305. Kamata, N. Blue emission and energy transfer characteristics of Eu-doped sol-gel glasses without post-processing / N. Kamata, C. Satoh, K. Tosaka, K. Yamada // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2001. – V. 293–295. – P. 595–599.
306. Nair, G.B. Exploration of electron-vibrational interaction in the 5d states of Eu^{2+} ions in ABaPO_4 ($\text{A}=\text{Li, Na, K and Rb}$) phosphors / G.B. Nair, P.D. Bhoyar, S.J. Dhoble // *Luminescence*. – 2017. – V. 32, № 1. – P. 22–29.
307. Weber, M.J. Optical properties of ions in crystals / M.J. Weber, eds. H.M. Crosswhite, H.W. Moose. – New York: Interscience, 1967. – 467 p.
308. Nair, G. B. Photoluminescence properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ activated $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ phosphors / G. B. Nair, S. J. Dhoble. // *J. Fluorescence*. – 2016. – V. 26, № 5. – P. 1865–1873.
309. Fujino, S. Fluorescent lamp including fired non-luminescent material: pat. USA № 5614783 USA, МПК С 09 К 11/02, Н 01J 61/38; fil. 31.01.1995; publ. 25.03.1997.
310. Mudra, E. Preparation and characterization of ceramic nanofibers based on lanthanum tantalates / E. Mudra, H. Brunckova, M. Streckova; [et al.] // *J. Sol-Gel Sci. Technol*. – 2016. – V. 78, № 3. – P. 322–330.

311. Steblevskaya, N.I. Functional Composites: Low-Temperature Extraction-Pyrolysis Synthesis and Its Properties / N.I. Steblevskaya, M.V. Belobeleckskaya, M.A. Medkov // *Theor. Found. Chem. Engineering*. – 2018. – V. 52, № 4. – P. 50–59.

312. Стеблевская, Н.И. Способ получения люминофора фосфата лантана, активированного церием и тербием / Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков // патент РФ № 2617348; МПК С 09 К 11/78, С 09 К 11/81; заявл. 22. 03. 2016; опубли. 20.04.2017 г. БИ № 12.

313. Samilian, A. A novel method for the preparation of non-agglomerated nanometer sized particles of lanthanum phosphate phosphors utilizing a high surface area support in the fining process / A. Samilian, G.R. Fern, R. Withnal, J. Silver // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 21529–21532.

314. Колесников, В.И. Неорганические фосфорсодержащие полимерные присадки для пластичных смазочных материалов / В.И. Колесников, М.А. Савенкова, Ю.Ф. Мигаль [и др.] // *Вестник Южного научного центра РАН*. – 2011. – Т. 7, № 1. – С. 18–23.

315. Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials / K. Binnemans // *Chem.Rev.* – 2009. – V. 109. – P. 4283–4374.

316. Bunzli, J.C. G. Intriguing aspects of lanthanide luminescence / J.C.G.Bunzli, S. V. Eliseeva // *Chem Sci.* – 2013. – V. 4. – P. 1939–1949.

317. Стеблевская, Н.И. Экстракционно-пиролитический синтез и люминесцентные свойства лантан-цериевых фосфатов, активированных тербием / Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков // *Химическая технология*. – 2019. – Т. 20, № 7. – С. 331–335.

318. Молчанов, В.В. Механохимический синтез танталатов редкоземельных металлов / В.В. Молчанов, М.Г. Зуев, С.В. Богданов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2002. – № 10. – С. 185–189.

319. Рождественский, Ф.А. Танталаты трехвалентных металлов / Ф.А. Рождественский, М.Г. Зуев, А.А. Фотиев. – Москва: Наука, 1988. – 353 с.

320. Сыч, А.М. Ниобаты и танталаты трехвалентных элементов / А.М. Сыч, А.М. Голуб // *Успехи химии*. – 1977. – Т. 56, № 3. – С. 417–444.

321. Wang, J. Microstructure and thermal properties of RETaO_4 (RE = Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as promising thermal barrier coating materials / J. Wang, X.Y. Chong, R. Zhou, J. Feng // *Scripta Materialia*. – 2017. – V. 126. – P. 24–28.

322. Mudra, E. Preparation and characterization of ceramic nanofibers based on lanthanum tantalates / E. Mudra, H. Brunckova, M. Streckova; [et al.] // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2016. – V. 78. – P. 322–330.

323. Nikishina, E.E. Niobium- and tantalum-containing oxide materials: synthesis, properties, and application / E.E. Nikishina, E.N. Lebedeva, D.V. Drobot // *Inorg. Mat.* – 2012. – Vol. 48. – P. 1243–1260.

324. Cho, S. Synthesis and Luminescence Properties of $\text{YTaO}_4\text{:RE}^{3+}$ (RE = Eu, Dy) Phosphors / S. Cho // J. of the Korean Physical Soc. – 2019. – V. 74. – №. 7. – P. 707-712.

325. Никишина, Е.Е. Контролируемый синтез полиниоботанталатов редкоземельных элементов / Е.Е. Никишина, Е.Н. Лебедева, Д.В. Дробот // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 7. – С. 1078–1086.

326. Смирнова, К.А. Получение наноразмерных пентаоксидов ниобия и тантала методом сверхкритического флюидного антисольвентного осаждения / К.А. Смирнова, В.В. Фомичев, Д.В. Дробот, Е.Е. Никишина // Тонкие хим. технологии. – 2015. – Т. 10, № 1. – С.76–82.

327. Palatnikov, M. N. Luminescence Properties of Sol–Gel Derived Ceramic $\text{GdNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ and $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ Solid Solutions / M. N. Palatnikov, M. V. Smirnov, S. M. Masloboeva; [et al.] // Inorg. mat. – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 437–442.

328. Shcherbina, O. B. Synthesis, microstructure, mechanical properties and luminescence of a ceramics $\text{Gd}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_4$ / O. B. Shcherbina, S. M. Masloboeva, N. I. Steblevskaya; [et al.] // J. Advanced dielectrics. – 2020. – Т. 10, № 1-2. – P. 2060014-1 – 2060014-7.

329. Стеблевская, Н.И. Использование экстракционно-пиролитического метода для модифицирования функциональных материалов на основе оксидов металлов / Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков // Хим. технология. – 2020. – Т. 21, № 10. – С. 441–446.

330. Стеблевская, Н.И. Преимущества экстракционно-пиролитического синтеза функциональных материалов / Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков // Вестник ДВО РАН. – 2018. – № 5. – С. 5–13.

331. Стеблевская, Н.И. Способ получения нанодисперсных танталатов / Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков // Патент РФ № 2574773. Опубл. 10.02.2016. Бюл. № 4.

332. Стеблевская, Н.И. Наноккомпозиты на основе ниобия, тантала и редкоземельных элементов: низкотемпературный синтез и свойства / Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков // Вестник ДВО РАН. – 2017. – № 6. – С. 21–27.

333. Стеблевская, Н.И. Экстракционно-пиролитический синтез и люминесцентные свойства политанталатов европия и тербия / Н.И. Стеблевская, М. В. Белобелецкая [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2017. – Т. 62, № 3. – С. 269–274.

334. Steblevskaya, N.I. Extraction-Pyrolysis Synthesis and Luminescence Properties of Europium Polyniobates / N.I. Steblevskaya, M.V. Belobeletskaia, M.A. Medkov // Theor. Found. Chem. Eng. – 2017. – V. 51, № 5. – P. 841–845.

335. Hirano, M. Direct synthesis of nanocrystalline GdNbO_4 and GdNbO_4 -based phosphors doped with Eu^{3+} through hydrothermal route / M. Hirano, K. Ishikawa // J. Ceramic Soc. Japan. – 2016. – V. 124, № 1. – P. 42–48.

336. Стеблевская, Н.И. Влияние температуры пиролиза прекурсоров на люминесцентные характеристики люминофоров на основе соединений РЗЭ / Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков // Хим. технология. – 2015. – Т. 16, № 2. – С.101–107.

337. Суминов, И.В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / И.В. Суминов, П.Н. Белкин, А.В. Эпельфельд [и др.]. – Москва: Техносфера, 2011. – 512 с.

338. Ракоч, А.Г. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая технология / А.Г. Ракоч, А.В. Дуб, А.А. Гладкова. – Москва: «Старая Басманная», 2012. – 496 с.

339. Lebukhova, N.V. The structural catalyst $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2/\text{Ti}$ for diesel soot combustion / N.V. Lebukhova, V.S. Rudnev, E.A. Kirichenkova; [et al.] // Surf. Coat. Techn. – 2015. – V. 261. – P. 344–349.

340. Тырина, Л. М. Силикатные анодные покрытия на алюминии, содержащие оксиды кобальта и/или меди и/или церия, и их активность в окислении СО / Л.М. Тырина, В. С. Руднев, И. В. Лукиянчук [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т. 51, № 5. – С. 532–540.

341. Яровая, Т.П. Электрохимический синтез на поверхности вентильных металлов тонких пленок, содержащих оксиды переходных элементов / Т.П. Яровая, П.С. Гордиенко, В.С. Руднев [и др.] // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 11. – С. 1395–1396.

342. Руднев, В.С. Исследование элементного состава Со- и Zr-содержащих анодных пленок методом лазерной масс-спектрометрии / В.С. Руднев, Т.П. Яровая, Ю.А. Майстренко [и др.] // Ж. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, № 10. – С. 1643–1645.

343. Belhoucif, R. Optical spectroscopy and magnetic behavior of Sm^{3+} and Eu^{3+} cations in $\text{Li}_6\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x(\text{BO}_3)_3$ solid solution / R. Belhoucif, M. Velazquez, O. Plantevin, P. Aschehoug, P. Goldner, G. Christian // Opt. Mater. – 2017. – V. 73. – P. 658–665.

344. O'Connell, K. Linear release of strontium ions from high borate glasses via lanthanide/alkali substitutions / K. O'Connell, M. Hanson, H. K. O'Shea, D. Boyd // J. Non-Cryst. Solids. – 2015. – № 430. – P. 1–8.

345. Шмурак С.З. Спектральные и структурные особенности соединений $\text{Lu}_{1-x}\text{RE}_x\text{BO}_3$ / С.З. Шмурзак, В.В. Кедров, А.П. Киселев [и др.] // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 8. – С. 1558–1570.

346. Jia, Z. Synthesis, characterization and tribological behavior of oleic acidcapped core-shell lanthanum borate- SiO_2 composites, Industrial Lubr. Tribol / Z. Jia, Y. Xia, X. Shao, S. Du // Ind. Lubr. Tribol. – 2014. – V. 66. – P. 1–8.

347. Фёдоров, П.П. Морфотропия ортоборатов редкоземельных элементов RBO_3 / П.П. Федоров // Журн. структ. химии. – 2019. – Т.60, № 5. – С. 713–725.

348. Sohn, Y. Photoluminescence imaging of EuBO_3 , TbBO_3 , Eu(III)-BO_x , and Tb(III)-BO_x nanostructures / Y. Sohn // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40. – P. 2467–2475.
349. Wei, H.W. Ultraviolet and near-infrared luminescence of $\text{LaBO}_3\text{:Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ / H.W. Wei, L.M. Shao, H. Jiao, X-P. Xi-Ping Jing // *Opt. Mater.* – 2018. – V. 75. – P. 442–447.
350. Pytalev, D.S. Structure and crystallization behavior of $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ metaborate glass-ses doped with Nd^{3+} or Eu^{3+} Ions / D.S. Pytalev, D. Cauran, O. Majérus; [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V. 641. – P. 43–55.
351. Halefoglu, Y.Z. Luminescent properties and characterisation of $\text{LaB}_3\text{O}_6\text{:Eu}^{3+}$ phosphor synthesized using the combustion method / Y.Z. Halefoglu // *Appl. Radiat. Isot.* – 2019. – V. 148, № 1. – P. 40–44.
352. Sari, S. Lanthanum borate synthesis via the solid-state method from a La_2O_3 precursor: Electrical and optical properties / S. Sari, F. T. Senberber, M. Yildirim; [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2017. – V. 200. – P. 196–203.
353. Nayar, R. Synthesis and Luminescence Characterization of $\text{LaBO}_3\text{:Dy}^{3+}$ Phosphor for Stress Sensing Application / R. Nayar, S. Tamboli, A. K. Sahu; [et al.] // *J. Fluoresc.* – 2017. – V. 27. – P. 251–261.
354. Omanwar, S.K. Spectral downshifting in $\text{MBO}_3\text{:Nd}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Y, La}$) phosphor / S.K. Omanwar, N.S. Sawala // *Appl. Phys. A.* – 2017. – V. 123. – № 11. – P. 673–678.
355. Chen, X. Low temperature sintering and dielectric properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ glass–ceramic/ Al_2O_3 composites for LTCC applications / X. Chen, F. Wang, W. Zhang; [et al.] // *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* – 2019. – V. 30. – P. 3098–3106.
356. Liu, R. Preparation, luminescence and highly sensitive oxalate sensor of porous EuBO_3 microwafers / R. Liu, H. Xu, C. Xiao, Liu H., S. Zhong, C-H. Zeng // *Opt. Mater.* – 2018. – V. 86. – P. 360–365.
357. Kruopyte, A. Luminescence and luminescence quenching of efficient $\text{GdB}_5\text{O}_9\text{:Eu}^{3+}$ red phosphors / A. Kruopyte, R. A. Giraitis, R. Juskenas, D. Ensling, T. Jüstel, Arturas Katelnikovas // *J. Lumin.* – 2017. – V. 192. – P. 520–526.
358. Kaewnuam, E. Synthesis-temperature effect on the luminescence under light and UV excitation of Eu^{3+} doped lithium lanthanum borate phosphor / E. Kaewnuam, J. Kaewkhao // *Mat. Today: Proceedings.* – 2018. – V. 5. – P. 15086–15091.
359. Fuchs, B. Fuchs and H. Huppertz: $\beta\text{-RE(BO}_2)_3$ – a new member of the structure type $\beta\text{-RE(BO}_2)_3$ ($\text{RE} = \text{Y, Nd, Sm, Gd–Lu}$) / B. Fuchs, H. B. Huppertz // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* – 2019. – V. 74, № 9. – P. 685–692.
360. Szczeszak, A. Photophysical characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ nanopowders synthesized by sol–gel Pechini method / A. Szczeszak, K. Kubasiewicz, S. Lis // *Opt. Mater.* – 2013. – V. 35. – P. 1297–1303.

361. Velchuri, R. Preparation and characterization of rare earth orthoborates, LnBO_3 ($\text{Ln}=\text{Tb}$, La , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Dy , Y) and $\text{LaBO}_3:\text{Gd}$, Tb , Eu by metathesis reaction: ESR of $\text{LaBO}_3:\text{Gd}$ and luminescence of $\text{LaBO}_3:\text{Tb}$, Eu / R. Velchuri, B.V. Kumar, V.R. Devi; [et al.] // *Mater. Res. Bull.* – 2011. – V. 46. – P. 1219–1226.

362. Ткаченко, Е.А. Синтез нанокристаллического ортобората индия методом боратной перегруппировки / Е.А. Ткаченко, П.П. Федоров, С.В. Кузнецов [и др.] // *Журн. неорганической химии.* – 2005. – Т. 50, № 5. – С. 754–758.

363. Шмытько, И.М. Особенности влияния легирования на фазовые последовательности YAlO_3 при синтезе из аморфного прекурсорного состояния / И.М. Шмытько, И.Н. Кирякин, Г.К. Струкова // *Физика твердого тела.* – 2013. – Т. 55, № 7. – С. 1369–1376.

364. Badan, C. Microwave-assisted synthesis of Eu^{3+} doped lanthanum orthoborates, their characterization and luminescence properties / O. Esenturk, A. Yilmaz // *Solid State Sci.* – 2012. – V. 14, № 11-12. – P. 1710–1716.

365. Heymann, G. δ - $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ ($=\delta$ - LaB_3O_6 : A new high-pressure modification of lanthanum meta-oxoborate / G. Heymann, T. Soltner, H. Huppertz // *Solid State Sci.* – 2006. – V. 8, № 7. – P. 827–829.

366. Abaci, O.G.H. Tunable optical properties and DFT calculations of RE^{3+} coloped LaBO_3 phosphors / O.G.H. Abaci, E. Metc, O. Esenturk, A. Yilmaz // *Opt. Mater.* – 2019. – V. 98. – P. 109487–109489.

367. Zhang, J. Self-assembly of $\text{LaBO}_3:\text{Eu}$ twin microspheres synthesized by a facile hydrothermal process and their tunable luminescence properties / J. Zhang, M. Yang, H. Jin; [et al.] // *Mater. Res. Bull.* – 2012. – V. 47, № 2. – P. 247–252.

368. Стеблевская, Н.И. Люминофоры на основе фосфатов РЗЭ, полученные экстракционно-пиролитическим методом / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, М.В. Белобелецкая // *Журн. неорганической химии.* – 2015. – Т. 60, № 2. – С. 214–218.

369. Кимель, А.В. Магнитооптическое исследование гранулированных пленок оксида кремния с ферромагнитными частицами CoNbTa / А.В. Кимель, Р.В. Писарев, А.А. Ржевский, Ю.Е. Калинин и др. // *Физика твердого тела.* – 2003. – Т. 45, № 2. – С. 269–272.

370. Kelberg, E.A. SANS study of new magnetic nanocomposites embedded into the mesoporous silica / E.A. Kelberg, S.V. Grigoriev, A.I. Okorokov; [et al.] // *Phys. B.* – 2003. – V. 335, № 2 – P. 123–126.

371. Калашникова, А.М. Оптические и магнитооптические свойства гранулированных магнитных наноструктур $\text{CoFeB}/\text{SiO}_2$ и $\text{CoFeZr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ / А.М. Калашникова, В.В. Павлов, Р.В. Писарев [и др.] // *Физ. тв. тела.* – 2004. – Т. 46, № 11. – С. 2092–2098.

372. Siani, A. Syntesis of cluster-derived PtFe/SiO_2 catalist for the oxidation of CO / A. Siani, O.S. Alexeev, B. Captian, G. Lafaye; [et al.] // *J. Catalysis.* – 2008. – V. 255, № 2. – P. 162–179.

373. Панкина, Г.В. Исследование катализатора Co/SiO_2 с бимодальным распределением пор магнитными методами / Г.В. Панкина, П.А. Чернавский, Г.П. Муравьева, В.В. Лунин // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. – 2003. – Т. 44, № 6. – С. 372–375.

374. Dominquez, M.I. CO and VOCs oxidation over Pt/SiO_2 catalyst prepared using silicas obtained from stainless steel slags / M.I. Dominquez, I. Barrio, M. Sanchez; [et al.] // Catalysis today. – 2008. – V. 1336, № 3. – P. 467–474.

375. Лукашин, А.В. Создание функциональных нанокомпозитов на основе оксидных матриц с упорядоченной пористой структурой: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / А.В. Лукашин. – Москва, 2009. – 47 с.

376. Строкань, Г.П. Наноразмерные пленки феррита висмута, полученные в поперечном ВЧ разряде / Г.П. Строкань // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 1–2. – С. 132–136.

377. Крысенко, Г.Ф. Влияние условий синтеза диоксида кремния на состав и свойства получаемого продукта / Г.Ф. Крысенко, Е.И. Мельниченко, Д.Г. Эпов // Журн. неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 7. – С. 1094–1098.

378. Medkov, M.A. $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ / M.A. Medkov, N.I. Steblevskaya, I.V. Lukiyachuk; [et al.] // Nanocomposites Obtained by Extraction Pyrolysis Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2010. – V. 44, № 5. – P. 785–787.

379. Руднев, В.С. Многофазные анодные слои и перспективы их применения / В.С. Руднев // Защита металлов. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 283–292.

380. Rudnev, V.C. Pt/SiO_2 and $\text{Pt/TiO}_2/\text{Ti}$ / V.C. Rudnev, M.A. Medkov, N.I. Steblevskaya, I.V. Lukiyachuk, L.M. Tyrina, M.V. Belobeletskaya // Compositions and Their Catalytic Properties Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2010. – V. 45, № 4. – P. 496–499.

381. Стеблевская, Н.И. Способ получения катализатора для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, М.В. Белобелецкая [и др.] // Патент № 2417123. 27.04.2011 г.

382. Стеблевская, Н.И. Каталитически активные покрытия из благородных металлов и оксидов РЗЭ / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, В.С. Руднев [и др.] // Журн. прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 5. – С. 727–733.

383. Королева, М.Ю. Наноматериалы из карбида кремния / М.Ю. Королева, Е.В. Юртов // Хим. технология. – 2005. – № 6. – С. 33–39.

384. Hasegawa, Y. Synthesis of continuous silicon carbide fibre. Part 6: Pyrolysis process of cured polycarbosilane fibre and structure of SiC fibre / Y. Hasegawa // J. Materials Sci. – 1989. – V. 24, № 3. – P. 1177–1190.

385. Ceramic fibers and coatings. Advanced Materials for the Twenty-First Century // Nat. Mater. Adv. Board. Publ. NMAV-494, Nat. Acad. Press. – Washington, D.C., 1998. – P. 54–60.

386. Naslain, R.R. Materials design and processing of high temperature ceramic matrix composites: state of the art and future trends / R.R. Naslain // *Adv. Composite Mater.* – 1999. – V. 8, № 1. – P. 3–16.

387. Tsirlin, A.M. Strength and Oxidation Resistance of SiC Fibers Coated with various Si-containing Compositions / A.M. Tsirlin, E.K. Florina, Y.E. Pronin; [et. al.] // *Ceramic Engineering & Science Proceedings.* – 2002. – V. 23, № 3. – P. 269–276.

388. Зима, Т.М. Особенности формирования покрытий ZrO_2 и $ZrO_2 + Y_2O_3$ на карбидокремниевом волокне / Т.М. Зима, Н.И. Бакланова, Е.И. Беляева, Н.З. Ляхов // *Неорганические материалы.* – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 716–723.

389. Митаров, Р.Г. Рассеяние фононов на парамагнитных ионах европия и самария в феррите висмута / Р.Г. Митаров, С.Н. Каллаев, А.М. Бакмаев [и др.] // *Физ. тв. тела.* – 2020. – Т. 62, № 7. – С. 1137–1140.

390. Jacobs R., Booske J., Morgan D. Understanding and Controlling the Work Function of Perovskite Oxides Using Density Functional Theory // *Adv. Funct. Mater.* – 2016 – V.26. – № 20.

391. Каллаев, С.Н. Температуропроводность и теплопроводность мультиферроиков $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ ($x = 0 - 0.30$) / С.Н. Каллаев, Л.А. Резниченко, Хасбулатов С.В., Бакмаев А.М. // *Теплофизика высоких температур.* – 2018. – Т. 56, № 5. – С. 898–901.

392. Parida, S.C. Yeat capacities, order-disorder transitions, and thermodynamic properties of rare-earth orthoferrites and rare-earth iron garnets / S.C. Parida, S.K. Rakshit, Z. Singh // *J. Solid Chem.* – 2008. – V. 181, № 1. – P. 101–121.

393. Martin, L.W. Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films / L.W. Martin, Y.-H. Chu, R. Ramesh // *Mat. Science Eng. R.* – 2010. – V. 68. – P. 89–133.

394. Kallaev, S.N. Thermal properties of multiferroic $Bi_{1-x}Eu_xFeO_3$ / S.N. Kallaev, A.G. Bakmaev, S.M. Omarov [et al.] // *J. Alloys Comp.* – 2017. – V. 695. – P. 3044–3047.

395. Kefeni, K.K. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisations and applications in electronic device / K.K. Kefeni, T.A.M. Msagati, B.B. Mamda // *Mat. Science Eng.* – 2017. – V. 215, № 1. – P. 37–55.

396. Попков, В.И. Формирование нанокристаллов ортоферритов редкоземельных элементов $XFeO_3$ ($X=Y$; La; Gd) при термической обработке соосажденных гидроксидов / В.И. Попков, Е.А. Тугава, А.К. Бачина, О.В. Альмяшева // *Журн. общ. химии.* – 2017. – Т. 87, № 11. – С. 1771–1780.

397. Hur, N. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields / N. Hur, S. Park, P.A. Sharma; [et al.] // *Nature.* – 2004. – V. 429, № 3. – P. 392–397.

398. Cheong, S-W. Multiferroic a magnetic twist for ferroelectricity, nature materials / S-W. Cheong, M. Mostovoy // Nature mater. – 2007. – V. 6, № 1. – P. 13–21.
399. Kenzelmann, M. Magnetic Inversion Symmetry Breaking and Ferroelectricity in TbMnO_3 / M. Kenzelmann, A.B. Harris, S. Jonas; [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 41, № 5. – P. 087206–087211.
400. Abe, N. Polarization reversal in multiferroic TbMnO_3 with a rotating magnetic field direction / N. Abe, K. Taniguchi, S. Ohtani // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V. 99, № 22. – P. 1215–1221.
401. Пащенко, А.В. Роль дефектности структуры в формировании магнитотранспортных свойств редкоземельных манганитов со структурой перовскита / А.В. Пащенко, В. П. Пащенко, В. К. Прокопенко [и др.] // ЖЭТФ. – 2017. – Т. 151, № 1. – С. 116–131.
402. Камилов, И.К. Теплоемкость и магнитокалорические свойства манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ / И.К. Камилов, А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов [и др.] // Физ. Тв. тела. – 2010. – Т. 52, №. 4. – С. 735–743.
403. Andreev, N. V. The Growth, Structure, and Magnetic Properties of Thin Epitaxial Films of GdMnO_3 Multiferroics / N. V. Andreev, T.A. Sviridova, N. Yu. Tabachkova [et al.] // Russian Microelectronics. – 2012. – V. 41, № 8. – P. 80–84.
404. Bu, H.J. Current-induced colossal electroresistance in $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ films fabricated by sol-gel method / H.J. Bu, J. Gao, G.J. Hu, N. Dao // Physica B: Condensed Matter. – 2012. – V. 407, №. 13. – P. 2500–2503.
405. Доброхотова, Ж.В. Получение манганитов лантанидов LnMnO_3 и LnMn_2O_5 из индивидуальных молекулярных прекурсоров / Ж.В. Доброхотова, П.С. Коротеев, Д.И. Кирдянкин [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 12. – С. 1567–1578.
406. Han, J.T. Selective synthesis of TbMn_2O_5 nanorods and TbMnO_3 micron crystals / J.T. Han, Y.H. Huang, W. Huang, J.B. Goodenough // J. Amer. Chem. Soc. – 2006. – V. 128, № 45. – P. 14454–14458.
407. Steblevskaya, N.I. Composites Based on REE: The Extraction-Pyrolytic Synthesis / N.I. Steblevskaya // Theor. Found. Chem. Eng. – 2010. – V. 44, № 5. – P. 861–866.
408. Das, R. Influence of magnetic field on electrical and thermal transport in the hole doped ferromagnetic manganite: $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$ / R. Das, A. Chanda, R. Mahendiran // RSC Advances. – 2019. – V. 9, №. 3. – P. 1726–1733.
409. Медков, М.А. Способ получения нанодисперсных манганитов редкоземельных элементов / М.А. Медков, Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, В.В. Железнов // Патент РФ № 2402489, МПК B82B 1/00, МПК C01F 17/00., опубл. 27.10.2010, БИ № 30. Заявл. 20.04.2009.
410. Steblevskaya, N.I. Preparation of Nanosized Terbium-Manganese Mixed Oxides by Extract Pyrolysis / N.I. Steblevskaya, M.A. Medkov,

M. B. Belobeletskaya // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2010. – V. 44, № 4. – P. 517–520.

411. Стеблевская, Н.И. Экстракционно-пиролитический синтез и магнитные свойства манганитов лантана / Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, И.А. Ткаченко, М.А. Медков // Жур. неорганич. химии. – 2016. – Т. 61, № 7. – С. 920–926.

412. Чукалкин, Ю.Г. Структура и магнетизм дефектного манганита LaMnO_3 / Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых // Физ. тв. тела. – 2006. – Т. 48, № 12. – С. 2183. – № 2. – С. 121–129.

413. Shivakumara, C. Synthesis, structural and ferromagnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($0.0 < x < 0.25$) phases by solution combustion method / C. Shivakumara, M. B. Bellakki // Bull. Mater. Sci. – 2009. – V. 32, № 4. – P. 443–453.

414. Изюмов, Ю.А. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов / Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрыбин // Успехи физ. наук. – 2001. – Т. 171, № 2. – С. 121–148.

415. Coey, J.M.D. Mixed-valence manganites / J.M.D. Coey, M. Viret, S. Molnar // Adv. Phys. – 1999. – V. 48. – P. 167–293.

416. Awana, V.P.S. Effect of Zn substitution on para to ferromagnetic transition temperature of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ colossal magnetoresistance materials / V.P.S. Awana, E. Schimit, E. Gmelin [et al.] // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87, № 4. – P. 5034–5036.

417. Dormann, J.L. Magnetic Relaxion in Fine-Particle Systems / J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc // Adv. Chem. Phys. – 1997. – V. 98. – P. 283–494.

418. Hansen, M.F. Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves / M.F. Hansen, S. Murup // J. Magn. Mater. – 1999. – V. 203. – P. 214–216.

419. Херд, К.М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах / К.М. Херд // Успехи физ. наук. – 1984. – Т. 142, № 2. – С. 331–355.

420. Медков, М.А. Способ получения нанодисперсных ферритов редкоземельных металлов / М.А. Медков, Н.И. Стеблевская, Л.М. Волкова, С.П. Добридень // Патент РФ № 2400427, 2010 г опубл., БИ № 3

421. Steblevskaya, N.I. Multiferroics based on europium and iron oxides International / N.I. Steblevskaya, M.A. Medkov, M.B. Belobeletskaya // J. Lat-est Research Sci.Technol. – 2013. – V. 2, № 5. – P. 45–47.

422. Стеблевская, Н.И. Мультиферроики на основе оксидов европия и железа / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, И.А. Ткаченко, М.В. Белобелецкая // Вестник ДВО РАН. – 2012. – № 5. – С. 59–64.

423. Mizumaki, M. Admixture of excited states and ground states of a Eu^{3+} ion in $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ by means of magnetic circular dichroism / M. Mizumaki, T. Uozumi, A. Aqai, N. Kawamura, M. Nakazawa // Physical Review. – 2005. – V. 71, № 13. – P. 134416–134421.

424. Стеблевская, Н.И. Наноккомпозиты на основе оксида европия, синтезированные экстракционно-пиролитическим методом / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, М.В. Белобелецкая, И.А. Ткаченко // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 3. – С. 1–5.

425. Bozorth, R.M. Anisotropy and Magnetostriction of Some Ferrites / M. Mizumaki, E.F. Tilden, A.J. Williams // Phys. Rev. – 1995. – V. 99, № 17. – P. 1788–1792.

426. Rudnev, V.C. Composition, structure, magnetic and luminescent properties of $\text{EuFeO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ composites fabricated by combination of plasma electrolytic oxidation and extraction pyrolysis / V.C. Rudnev, N.I. Steblevskaya, K.N. Kilin [et al.] // J. Alloys Comp. – 2015. – V. 647. – P. 699–706.

427. Стеблевская, Н. И. Функциональные композиты: низкотемпературный экстракционно-пиролитический синтез и свойства / Н. И. Стеблевская, М. В. Белобелецкая, [и др.] // Хим. технология. – 2017. – № 2. – С. 96–100.

428. Белобелецкая, М. В. Модифицирование функциональных материалов на основе оксидов металлов экстракционно-пиролитическим методом / М. В. Белобелецкая, Н. И. Стеблевская, М. А. Медков // Вестник ДВО РАН. – 2019. – № 6. – С. 91–102.

429. Пятаков, А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А.П. Пятаков, А.К. Звездин // Успехи физ. наук. – 2012. – Т. 182, № 6. – С. 593–620.

430. Ревинский, А.Ф. Магнитные свойства мультиферроиков, синтезированных на основе BiFeO_3 . – Текст: электронный / А.Ф. Ревинский, И.И. Макоед, К.И. Янушкевич [и др.] // Электронный журнал. – 2012. – № 9. – С. 17–21. – URL: <http://ptosnm.ru/ru/issue/2012/9/78/publication/738>

431. Dorozhkin, V. Bioceramics of calcium orthophosphates / V. Dorozhkin // Biomaterials. – 2010. – V. 31, № 7. – P. 1465–1485.

432. Шаркеев, Ю.П. Биоккомпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биodeградация / Ю.П. Шаркеев, С.Г. Псахье, Е.В. Легостаева [и др.]. – Томск: Изд. дом ТГУ, 2014. – 596 с.

433. Мальков, М.А. Керамика из гидроксипатита для медицинских целей / М.А. Мальков, С.В. Липочкин, Ю.М. Мосин, Л.Н. Пимнева // Стекло и керамика. – 1991. – № 7. – С. 28–29.

434. Новые материалы для медицины / под ред. М.Г. Зуева, Л.П. Ларионова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 151 с.

435. Сафронова, Т.В. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы / Т.В. Сафронова, В.И. Путляев // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2013. – Т.4, №1. – С. 24–47.

436. Хенч, Л. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей / Лю Хенч, Д. Джонс. – Москва: Техносфера, 2007. – 304 с.

437. Калита, В.И. Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах. Обзор / В.И. Калита // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – № 5. – С. 28–45.

438. Nandi, S.K. Development and Applications of Varieties of Bioactive Glass Compositions in Dental Surgery, Third Generation Tissue Engineering, Orthopaedic Surgery and as Drug Delivery / S. K. Nandi, B. SystemKundu, S. Datta // Biomaterials Applications for Nanomedicine. – 2011. – P. 69–116.

439. Бучилин, Н.В. Спеченные стеклокристаллические материалы на основе кальцийфосфатных стекол / Н.В. Бучилин, Е.Е. Строганова // Стекло и керамика. – 2008. – № 8. – С. 8–11.

440. Chen, Q. Z. 45S5 Bioglass-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering / Q. Z. Chen, I. D. Thompson, A. R. Boccacini // Biomaterials. – 2006. – V. 27. – P. 2414–2425.

441. Ates, T. The effects of MN and/or ni dopants on the in vitro/in vivo performance, structural and magnetic properties of β -tricalcium phosphate bioceramics / T. Ates, O. Kaygili, N. Bulut [et al.] // Ceramics International. – 2019. – V. 45, № 17. – Part B. – P. 22752–22758.

442. Bigi, A. Chemical and structural characterization of the mineral phase from cortical and trabecular bone / A. Bigi, G. Cojazzi, S. Panzavolta; [et al.] // J. Inorg. Biochem. – 1997. – V. 68, № 1. – P. 45–51.

443. Becker, R.O. The trace elements of human bone / R.O. Becker, J.A. Spadaro, E.W. Berg // J. Bone Joint Surg. Am. – 1968. – V. 50, № 2. – P. 326–334.

444. Путляев, В.И. Новое поколение кальций-фосфатных биоматериалов: роль фазового и химического состава / В.И. Путляев, Т.В. Сафронова // Стекло и керамика. – 2006. – № 3. – С. 30–33.

445. Canalis, E. Mechanisms of anabolic therapies for osteoporosis / E. Canalis, A. Giustina, J.P. Bilezikian // N. Engl. J. Med. – 2007. – V. 357, № 9. – P. 905–916.

446. Hanifi, A. Effect of strontium ions substitution on gene delivery related properties of calcium phosphate nanoparticles / A. Hanifi, M. H. Fathi, H. Mir, M. Sadeghi // J. Mater Sci: Mater. Med. – 2010. – V. 21, № 4. – P. 2601–2609.

447. Gentleman, E. The effects of strontium-substituted bioactive glasses on osteoblasts and osteoclasts in vitro / E. Gentleman, Y.C. Fredholm, G. Jell // Biomaterials. – 2010. – V. 31, № 14. – P. 949–956.

448. Li, Y. The effect of strontium-substituted hydroxyapatite coating on implant fixation in ovariectomized rats / Y. Li, Q. Li, Zhu S., Luo E. // Biomaterials. – 2010. – V. 31, № 34. – P. 9006–9014.

449. Daculsi, G. Current state of the art of biphasic calcium phosphate bioceramics / G. Daculsi, O. Laboux, O. Malard, P. Weiss // J. Mater. Sci. Mater. Med. – 2003. – V. 14, № 3. – P. 195–200.

450. Rahaman, M.N. Bioactive glass in tissue engineering / M.N. Rahaman, D.E. Day, B.S. Bal; [et al.] // *Acta Biomater.* – 2011. V. 7, № 6. – P. 2355–2373.

451. Gerhardt, L.C. Bioactive glass and glass-Ceramic scaffolds for bone tissue engineering / L.C. Gerhardt, A.R. Boccaccini // *Materials.* – 2010. – V. 3, № 7. – P. 3867–3910.

452. Kaur, G. A review of bioactive glasses: their structure, properties, fabrication and apatite formation / G. Kaur, O.P. Pandey, K. Singh; [et al.] // *J. Biomed. Mater. Res.: A.* – 2014. – V. 102, № 1. – P. 254–274.

453. Hench, L.L. The story of Bioglass / L.L. Hench // *J. Mater. Sci: Mater. Med.* – 2006. – V. 17, № 11. – P. 967–978.

454. El-Rashidy, A.A. Regenerating bone with bioactive glass scaffolds: a review of in vivo studies in bone defect models / A.A. El-Rashidy, J.A. Roether, L. Harhaus; [et al.] // *Acta Biomater.* – 2017. – V. 62. – P. 1–28.

455. Sakthi, P.S. In vitro bioactivity and antibacterial properties of bismuth oxide modified bioactive glasses / Sakthi, P.S. I. Ratha, T. Adarsh // *J. Mat. Research.* – 2018. – V. 33, № 2. – P. 178–190.

456. Atkinson, I. Effect of Sr, Zn, and Ce Substitution on the Properties of Bioactive Glasses / I. Atkinson // *Am. J. Biomed. Sci. Research.* – 2020. – T. 10, № 1. – P. 26–29.

457. Tankut, A. The effects of Mn and/or Ni dopants on the in vitro/in vivo performance, structural and magnetic properties of β -tricalcium phosphate bioceramics / A. Tankut, S.V. Dorozhkin, K. Omer // *Ceramics International.* – 2019. – V. 45, № 17. – Part B. – P. 22752–22758.

458. Медков, М.А. Вольфрамсодержащие рентгеноконтрастные биоактивные стекла: получение и свойства / М.А. Медков, Д. Н. Грищенко, В. Г. Курявый, А. Б. Слободюк // *Стекло и керамика.* – 2018. – №8. – С. 40–45.

459. Hench, L.L. Opening paper 2015-some comments on bioglass: four eras of discovery and development / L.L. Hench // *Biomedical Glasses.* – 2015. – V. 1. – № 1. P. 1–11.

460. Грищенко, Д. Н. Синтез биоактивного В-содержащего стекла и стеклокерамических материалов путем пиролиза жидкой органической фазы / Д.Н. Грищенко, М. А. Медков, Е. К. Папынов [и др.] // *Журн. неорганической химии.* – 2020. – Т. 65, № 3. – С. 403–413.

461. Тимашев, П.С. Новый биосовместимый материал на основе хитозана для лазерной стереолитографии / П.С. Тимашев, К.Н. Бардакова, Т.С. Демина [и др.] // *Современные технологии в медицине.* – 2015. – Т. 7, №3. – С. 20–31.

462. Balasubramanian, P. Boron-containing bioactive glasses in bone and soft tissue engineering / P. Balasubramanian, T. Buttner, P.V. Miguez, A.R. Boccaccini // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2018. – V. 38, № 3. – P. 855–869.

463. Alhalawani, A. The effect of $\text{ZnO} \leftrightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5$ substitution on the structural and thermal properties of $\text{SiO}_2\text{-ZnO-SrO-CaO-P}_2\text{O}_5$ glasses / A.M. Alha-

lawani, M.R. Towler // *Materials Characterization*. – 2016. – V. 114. – P. 218–229.

464. Alhalawani, A.M. A novel tantalum-containing bioglass. Part I. Structure and solubility / A.M. Alhalawani, M.R. Towler // *Mater Sci Eng: C*. – 2017. – V. 72. – P. 202–215.

465. Alhalawani, A.M. A novel tantalum-containing bioglass. Part II. Development of abioadhesive for sternal fixation and repair / A.M. Alhalawani, C. Mehrvara, W. Stonec // *Mater Sci Eng: C*. – 2017. – V. 71. – P. 401–427.

466. Riaz, M. Influence of Ta₂O₅ doping on mechanical and biological properties of silicate glass-ceramics / M. Riaz, R. Zia, F. Saleemi, F. Bashir // *Mat. Sci.-Poland*. – 2016. – V. 34, № 1. – P. 13–21.

467. Алексеевский, С.А. Влияние имплантатов с отрицательным электретным покрытием Ta₂O₅ на процессы репаративного тендогенеза в эксперименте и первый опыт их клинического применения / С.А. Алексеевский, С.В. Василевич, А.Е. Комлев // *Военно-медицинский журнал*. – 2009. – Т. 330, № 4. – С. 70–72.

468. Sojitra, P. Electropolishing of 316LVM Stainless Steel Cardiovascular Stents: An Investigation of Material Removal, Surface Roughness and Corrosion / P.C. Sojitra, A. Raval // *Trends Biomat. Artif. Organs*. – 2010. – Vol. 23, № 3. – P. 115–121.

469. Zhao, H. Electrochemical polishing of 316L stainless steel slotted tube coronary stents / H. Zhao, J. Humbeeck, J. Sohler, I. Scheerder // *J. Mat. Science: Mat. in Medicine*. – 2002. – V. 13. – P. 911–916.

470. Mangal, Roy. MgO-Doped Tantalum Coating on Ti: Microstructural Study and Biocompatibility Evaluation / R. Mangal, Vamsi Krishna Balla, Amit Bendyopadhyay, Susmita Bose // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2012. – V. 4, № 2. – P. 577–580.

471. Dankov, N. Modern methods of Ta₂O₅ coatings deposition for biomedical applications / N. Dankov, A. Zykova, V. Safonov, E. Mateev // *Problems Atom. Sci. Technol. Ser.: Plasma Phys*. – 2009. – V. 15, № 1. – P. 153–155.

472. Руднев, В.С. Кальцийсодержащие биосовместимые оксидно-фосфатные покрытия на титане / В.С. Руднев, В.П. Морозова, И.В. Лукиянчук, М.В. Адигамова // *Журн. приклад. химии*. – 2010. – Т. 83, № 4. – С. 618–627.

473. Horandghadim, N. Effect of Ta₂O₅ content in the osseointegration and cytotoxicity behaviors in hydroxyapatite -Ta₂O₅ coatings applied by EPD on superelastic niti alloys / N. Horandghadim, J. Khalil-Allafi, M. Urgan // *Mater Sci Eng: C*. – 2019. – V. 102. – P. 683–695.

474. Sun, Y.-S. Biphasic calcium phosphates /tantalum pentoxide hybrid layer and its effects on corrosion resistance and biocompatibility of titanium surface for orthopedic implant applications / Y.-S. Sun, H.-H. Huang // *J. All. Comp*. – 2018. – V. 743. – P. 99–107.

475. Фоминых, В.П. Рентгеноконтрастные препараты. Взгляд реаниматолога / В.П. Фоминых, И.Н. Финешин, П.В. Шариков // Российский электронный журнал лучевой диагностики (REJR). – 2012. – Т. 2, № 1. – С. 35–43.

476. Лукьяненко, К.С. Возможность генерации вторичного ионизирующего излучения на наночастицах оксида тантала при лучевой терапии злокачественных новообразований / К.С. Лукьяненко, В.И. Апанасевич, А.В. Лагурева [и др.] // Тихоокеанский медицинский журнал. – 2016. – № 4. – С. 38–40.

477. Oh, M.H. Large-Scale Synthesis of Bioinert Tantalum Oxide Nanoparticles for X-ray Computed Tomography Imaging and Bimodal Image-Guided Sentinel Lymph Node Mapping / M.H. Oh, N. Lee, H. Kim // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133, № 14. – P. 5508–5523.

478. Engels, E. Optimizing dose enhancement with Ta₂O₅ nanoparticles for synchrotron microbeam activated radiation therapy / E. Engels, S. Corde, S. McKinnon // Physica Medica. – 2016. – V. 32, Iss. 12. – P. 1852–1871.

479. Zamparini, F. Properties of calcium silicate-monobasic calcium phosphate materials for endodontics containing tantalum pentoxide and zirconium oxide / F. Zamparini, F. Siboni, C. Prati, et al. // Clinical Oral Investigations. – 2019. – V. 23. – P. 445–458.

480. Вересов, А.Г. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция / А.Г. Вересов, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков // Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. 48, № 4. – С. 52–64.

481. Tkalcec, E. Sol-gel-derived hydroxyapatite powders and coatings / E. Tkalcec, M. Sauer, R. Nonninger, H. Schmidt // J. Mater. Sci. – 2001. – V. 36, № 21. – P. 5253–5263.

482. Liu, D-M. Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development / D-M. Liu, T. Troczynski, W.J. Tseng // Biomaterials. – 2001. – V. 22, № 13. – P. 1721–1730.

483. Masuda, Y. Synthesis of hydroxyapatite from metal alkoxides through sol-gel technique / Y. Masuda, K. Matubara, S. Sakka // J. Ceram. Soc. Japan. – 1990. – V. 98, № 10. – P. 1266–1277.

484. Медков, М.А. Получение наноразмерных порошков и покрытий фосфатов кальция / М.А. Медков, Д.Н. Грищенко, Н.И. Стеблевская [и др.] // Хим. технология. – 2011. – Т. 12, № 6. – С. 343–347.

485. Грищенко, Д.Н. Способ получения наноразмерных порошков гидроксиапатита / Д.Н. Грищенко, М.А. Медков, Н.И. Стеблевская // Патент № 2457174 РФ. Опубл. 27.07.12. БИ № 21.

486. Руднев, В.С. Формирование методом плазменно-электролитического оксидирования Ta-содержащих оксидных покрытий на титане, их состав и строение / В.С. Руднев, М.А. Медков, К.Н. Килин [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 654–660.

487. Roy, R. K. Biomedical Applications of Diamond – Like Carbon Coatings: A Review / R. K. Roy, Lee K.R. // J. Biomed. Mat. Research. – 2007. – № 2. – P. 72–84.

488. Родионов, И. В. Получение оксидных биосовместимых покрытий на чрезкостных титановых имплантатах методом паротермического оксидирования / И.В. Родионов // Перспективные материалы. – 2009. – № 5. – С. 35–44

489. Медков, М.А. Получение кальцийфосфатных порошков и стеклокерамических покрытий / М.А. Медков, Д.Н. Грищенко, Н.И. Стеблевская [и др.] // Хим. технология. – 2013. – Т. 14, № 5. – С. 257–262.

490. Медков, М.А. Использование экстракционно-пиролитического метода для формирования биоактивных покрытий / М.А. Медков, В.С. Руднев, Т.П. Яровая [и др.] // Хим. технология. – 2015. – Т. 16, № 4. – С. 193–200.

491. Медков, М.А. Способ формирования покрытий пентаоксида тантала на подложке / М.А. Медков, Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, В.С. Руднев // Патент № 2525958. Оpubл. 20.08.2014 БИ № 23.

492. Hryniewicz, T. Biomaterial Studies on AISI316L Stainless Steel after Magnetoelectropolishing / T. Hryniewicz, K. Rokosz, M. Filippi // Mat. – 2009. – № 2. – С. 129–145.

493. Beddoes, J. The influence of surface condition on the localized corrosion of 316L stainless steel orthopaedic implants / J. Beddoes, K. Bucci // J. Mat. Sci.: Mat. in Medicine. – 1999. – № 10. – С. 389–394.

494. Стеблевская, Н.И. Функциональные танталсодержащие покрытия / Н.И. Стеблевская, В.С. Руднев, М.А. Медков [и др.] // Вестник ДВО РАН. – 2014. – № 5. – С. 93–106.

Научное издание

Стеблевская Надежда Ивановна
Медков Михаил Азарьевич
Ярусова Софья Борисовна

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ**

Монография

Редактор Л.И. Александрова
Компьютерная верстка М.А. Портновой

Подписано в печать 31.10.2021. Формат 70×100/16.
Бумага писчая. Печать цифровая. Усл.-печ. л. 24,99
Тираж 500 [I–100] экз. Заказ 499

Издательство Владивостокского государственного университета
экономики и сервиса

690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41

Отпечатано в ресурсно-информационном центре ВГУЭС
690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41

ISBN 978-5-9736-0636-7



9 785973 606367