

На правах рукописи

Фёдорова

Фёдорова Анна Александровна

Синтез и строение анионных нитратных комплексов d-металлов и их термолиз в жидком NH_4NO_3 с целью получения каталитически активных оксидных материалов

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2005

Работа выполнена в лаборатории направленного неорганического синтеза кафедры неорганической химии Химического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Морозов Игорь Викторович

Официальные оппоненты: кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Михайлов Юрий Николаевич

доктор химических наук, профессор
Романовский Борис Васильевич

Ведущая организация: Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН

Защита диссертации состоится «21» июня 2005 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, г Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, МГУ, Химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан

«20» мая 2005 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



/Ерёмина Е.А./

2006-4
6958

214 7239

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Анионные нитратные комплексы переходных металлов или нитратометаллаты являются важными объектами фундаментальной и прикладной химии. Так, в нитратометаллатах реализуются полиэдры с необычным координационным окружением, в которых атомы-комплексобразователи проявляют рекордно высокие координационные числа. Особенностью анионных нитратных комплексов является существование нитратометаллатных анионов с различной размерностью (островных, ленточных и слоистых). Однако эти соединения всё ещё остаются малоизученными, главным образом, из-за ограниченного набора подходящих методов синтеза. Особенно мало данных о строении и свойствах нитратометаллатов многовалентных металлов (трёх- и четырёхвалентных).

Между тем, нитратометаллаты являются интермедиатами в ходе получения оксидных материалов с использованием расплавленных нитратов щелочных металлов. Синтез и рентгеноструктурное исследование нитратометаллатов щелочных металлов и аммония позволит лучше понять механизм процессов, протекающих в расплавленных нитратах.

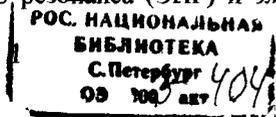
Особый интерес представляет изучение взаимодействия нитратов 3d-металлов с нитратом аммония, так как данный метод может оказаться перспективным для получения не содержащих примесей сложных оксидных образцов с равномерным распределением компонентов и развитой удельной поверхностью, что является ценным для их использования в качестве катализаторов. Актуальность данной задачи вызвана необходимостью разработки новых методов «мягкой» химии с целью получения каталитически активных материалов.

Цель работы. Цель работы заключалась в синтезе новых анионных нитратных комплексов d-металлов, определении их кристаллического строения, а также изучении термического разложения растворов нитратометаллатов в жидком нитрате аммония для получения каталитически активных оксидных материалов. В соответствии с этим в ходе выполнения работы решались следующие задачи:

1. Разработать методы синтеза анионных нитратных комплексов 3d-металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Cu) и циркония(IV) с однозарядными катионами и изучить их кристаллическое строение методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

2. Выявить основные закономерности в изменении состава и строения нитратометаллатных комплексов в зависимости от природы центрального атома и присутствующих в структуре противоионов.

3. Синтезировать оксидные материалы разложением растворов нитратов переходных металлов в расплавленном нитрате аммония и определить их каталитическую активность в реакции глубокого окисления метана. Используя методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и электронной спек-



троскопии диффузного отражения (ЭСДО) изучить характер распределения ионов меди в полученных образцах CuO-ZrO_2 .

Научная новизна.

1. Разработан новый метод синтеза анионных нитратных комплексов 3d-металлов из расплавов нитратов щелочных металлов и аммония. Применяя новый метод, а также модифицируя известные синтетические подходы, впервые получены и изучены методом РСА 12 новых нитратных комплексов.

2. Выявлены основные закономерности в изменении состава и строения нитратометаллатных комплексов в зависимости от природы центрального атома и присутствующих в структуре противоионов. Обнаружено структурное разнообразие координационных полиэдров атома Со, в которых центральный атом проявляет необычные КЧ 7 и 8 и образует бесконечные цепочечные анионы наряду с островными. В новых нитратных комплексах циркония содержатся пентанитратоцирконатные анионы $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]^-$, в которых атом Zr(IV) проявляет необычно высокое координационное число (КЧ) 10.

3. Показана возможность получения оксидных образцов с однородным распределением компонентов и развитой удельной поверхностью путём разложения растворов нитратов переходных металлов в жидком нитрате аммония. Полученные образцы проявляют высокую каталитическую активность в реакции глубокого окисления метана. Методами ЭПР и ЭСДО показано, что в образцах CuO-ZrO_2 формируются меднооксидные кластеры, играющие важную роль в реакции окисления метана.

Практическая значимость. Разработанный метод синтеза анионных нитратных комплексов переходных металлов из расплава нитратов щелочных металлов и аммония может использоваться в качестве препаративной методики. Результаты рентгеноструктурного анализа полученных нитратометаллатов вносят вклад в фундаментальную неорганическую химию нитратов и могут быть использованы в качестве справочных данных. Показана перспективность использования расплава нитрата аммония для синтеза различных оксидных систем на основе d-металлов с гомогенным распределением компонентов и развитой поверхностью, проявляющих высокую каталитическую активность в реакции глубокого окисления метана.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на 3-ей Национальной кристаллохимической конференции (п. Черноголовка, Моск. обл., 2003), Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002», «Ломоносов-2003», «Ломоносов-2004» (Москва, 2002, 2003 и 2004), Международной конференции «Функционализированные материалы: синтез, свойства и применение» (Киев, Украина, 2002), 1-ой Международной Школе-конференции молодых учёных по катализу (Новосибирск, 2002), 21-ой Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, Украина, 2003), 16-ой Международной конференции по химическим реакторам (CHEMREACTOR-16, Berlin, Germany, 2003), 3-ем Российско-китайском семинаре по катализу (Новоси-

бирск, 2004), 2-ой Международной конференции по высокоорганизованным каталитическим системам (HOCS-2004, Москва, 2004), 7-ой Международной конференции по высокотемпературным сверхпроводникам и разработке новых неорганических материалов (MSU-HTSC VII, Москва, 2004), Международной конференции по общим вопросам физической химии (Донецк, 2004), 6-ой Международной конференции по химии твёрдого тела (SSC-2004, Prague, Czech Republic, 2004).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 5 статей в российских и зарубежных журналах, а также 17 тезисов докладов на международных конференциях и национальной кристаллохимической конференции.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 196 страницах машинописного текста, включая 41 таблиц и 43 рисунка. Список литературы содержит 162 ссылки.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и основные задачи исследования, показана научная новизна работы.

I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Литературный обзор состоит из пяти частей. *В первой части* приведён обзор основных методов синтеза нитратометаллатов, а также рассмотрены примеры различных типов структур нитратных комплексов. *Во второй и третьей частях* описаны физические и химические свойства нитрата аммония, а также приведены данные о строении и термических свойствах гидратов нитратов 3d-металлов, алюминия и циркония. *В четвёртой части* описан синтез оксидов в расплавленных нитратах щелочных металлов, а также собраны данные по свойствам индивидуальных оксидов, оксидов со структурой шпинели и оксидных систем на основе ZrO_2 , проявляющих каталитическую активность в реакции глубокого окисления метана. *В пятой части* рассмотрено электронное состояние меди(II) в оксидных системах.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

II. 1. Исходные реактивы и методы исследования

В работе использовались следующие реактивы марки «х.ч.», если не указано особо: M^1NO_3 ($M^1 = Na, K, Cs$), NH_4NO_3 , $AgNO_3$ («ч.д.а.»), $M^2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ($M^2 = Al, Cr, Fe$), $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ («ч.д.а.»; $M = Co, Ni$), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $\gamma-Al_2O_3$ (Engelhard of Meern B.V., Chem. Catalysts division; удельная поверхность $185 \text{ м}^2/\text{г}$), P_2O_5 , 96 %-ый раствор H_2SO_4 и Zr. Использованный в работе $ZrCl_4$ получен прямым хлорированием металлического циркония.

Определение фазового состава образцов проводилось *методом рентгенофазового анализа* (РФА). Для предохранения от влаги воздуха гигроскопичные образцы помещали в сухой боксе на держатель под полистирольную плёнку, смоченную вазелиновым маслом. Анализ образцов проведён на при-

борах STADI/P (Stoe, Германия) и FR-552 (Enraf-Nonius, Голландия) и в ряде случаев на дифрактометрах ДРОН-3М (Россия) и URD7 (Seifert, Германия). Идентификация фаз проводилась с помощью банка данных PCPDFWIN, Version 2.2, June 2001, JCPDS-ICDD.

Кристаллическое строение соединений было определено *методом рентгеноструктурного анализа* монокристаллов (РСА). Из-за гигроскопичности полученных соединений кристаллы отбирались под слоем вазелинового масла и запаивались в тонкостенные стеклянные капилляры. Эксперимент проводился с использованием дифрактометров IPDS (Stoe, Германия), STADI-4 (Stoe, Германия) или CAD4 (Enraf-Nonius, Голландия) (структура $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$). Кристаллографические расчёты проводились при помощи программ SHELXS-86 (прямые методы) SHELXS-93 (уточнение методом наименьших квадратов).

Термическое разложение ряда образцов изучалось с помощью *методов термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов* на приборе "Derivatograph Q-1500 D" (MOM, Венгрия) при скорости нагревания 5 °С/мин в токе азота.

Морфологию порошкообразных оксидных образцов изучали *методом сканирующей электронной микроскопии* на электронном микроскопе JEM – 2000FXII (Jeol, Япония), а морфологию и состав поверхности спрессованных в таблетки образцов CuO-ZrO_2 – на электронном микроскопе JEOL JSM 840A (Jeol, Япония) с приставкой для *рентгеноспектрального микроанализа* (РСМА).

Три серии образцов CuO-ZrO_2 с содержанием меди от 0.5 до 95 ат.% (по 20 образцов в каждой серии), отожжённые в течение 2 ч при 500, 600 или 700 °С, были исследованы *методами электронной спектроскопии диффузного отражения* (ЭСДО) и *электронного парамагнитного резонанса* (ЭПР). Спектры ЭСДО снимали на спектрометре UV-2501 PC (Shimadzu, Япония). Спектры ЭПР получены с помощью прибора Bruker 200D (Bruker, Германия) при 77 и 300 К.

Измерения *удельной поверхности* оксидных образцов проводились с использованием сравнительного метода тепловой десорбции азота на газометре GX-1, а также в ряде случаев на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США).

Проведена *оценка каталитической активности* ряда оксидных образцов *в реакции глубокого окисления метана* (состав газовой смеси 20 об. % CH_4 и 80 об. % O_2 , скорость пропускания 12 мл/мин, время контакта – 2 сек). Состав конечной газовой смеси определяли методом газовой хроматографии на хроматографе GC-17A (Shimadzu, Япония).

Инфракрасные (ИК) спектры нитратных комплексов циркония регистрировали на Фурье-спектрометре PE-1600 FTIR (Perkin Elmer, США). Образцы растирали в сухом боксе, смешивали с вазелиновым маслом и помещали в полиэтиленовые пакеты, которые герметично запаивали.

II. 2. Синтез нитратных комплексов d-металлов с однозарядными противоионами

Полученные в работе нитратные комплексы представлены в таблице 1.

Таблица 1.

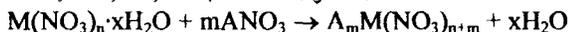
Условия синтеза нитратных комплексов, полученных в данной работе.

Нитратные комплексы	Метод синтеза	Условия синтеза		
		Реагенты $M(NO_3)_x \cdot yH_2O$, ANO_3	$v(M)$ $v(A)$	T, °C (длительность)
$Cs_2[Cu(NO_3)_4]$	Из расплава нитратов	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ $CsNO_3$	1:4	100-140 (3-12 ч)
$(NH_4)_3[Cu(NO_3)_4](NO_3)$		$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ NH_4NO_3	1:5	100-140 (3-12 ч)
$K_3[Cu(NO_3)_4](NO_3)$		$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ KNO_3	1:5	100-140 (3-12 ч)
$(NH_4)_3[Mn(NO_3)_4](NO_3)$		$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ NH_4NO_3	1:3; 1:4	100- 110 (2-3 суток)
$Cs[Fe(NO_3)_4]$		$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $CsNO_3$	1:4	100-120 (1.5-2 суток)
$Cs_3[Cr(NO_3)_6]$		$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $CsNO_3$	1:3	100-120 (1.5-2 суток)
$(NH_4)_3[Co(NO_3)_4](NO_3)^a$	Из азотно-кислого раствора над P_2O_5	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ NH_4NO_3	1:3; 1:4	20-25 (3 недели)
$Ag[Co(NO_3)_3]$		$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $AgNO_3$	1:3	20-25 (3 недели)
$Na_2[Co(NO_3)_4]$		$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $NaNO_3$	1:3	20-25 (3 недели)
$(NO_2)_{0.23}(NO)_{0.77}[Zr(NO_3)_5]$		$ZrCl_4$ или $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$		20-25 (7 недель ^b)
$NO_2[Zr(NO_3)_3(H_2O)_3]_2(NO_3)_3$	Из азотно-кислого раствора над H_2SO_4	$ZrCl_4$ или $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$		20-25 (6 недель ^b)
$(NH_4)[Zr(NO_3)_5](HNO_3)$		$ZrCl_4$ NH_4NO_3	1:2	20-25 (2 недели)
$Cs[Zr(NO_3)_5]$		$ZrCl_4$ $CsNO_3$	1:2	20-25 (6 недель)

^a – состав приписан на основании сходства параметров элементарной ячейки с параметрами комплекса $(NH_4)_3[Cu(NO_3)_4](NO_3)$, ^b – при использовании $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ время синтеза сокращалось до четырех суток из-за более высокой концентрации исходного раствора.

Для получения нитратометаллатов с однозарядными катионами (ш.м., NH_4) был разработан новый *метод синтеза кристаллизацией из расплава*, заключающийся в выдерживании расплавленной смеси гидрата нитрата d-металла и нитрата щелочного металла и аммония при 100-140 °C на открытом воздухе. Метод позволяет получать нитратометаллаты $A_mM(NO_3)_{n+m}$ (M –

Zd-металл) с однозарядными относительно крупными по размеру катионами $A^+ = Cs^+, Rb^+, K^+, NH_4^+$ по следующей схеме:



Равновесие удаётся сместить вправо за счёт удаления воды и создания избытка ионов NO_3^- . Побочной является реакция термогидролиза, которую можно подавить путём добавления HNO_3 или использования при синтезе избытка ANO_3 . Основными достоинствами этого метода являются простота оборудования и возможность синтеза нитратометаллатов за относительно короткое время (от 12 часов до 2-3 суток). Ограничением метода является невозможность получения нитратных комплексов с катионами сравнительно небольшого радиуса (Li^+, Na^+), а также производных нитрония и нитрозония. Кроме того, этот метод не позволяет получить нитратоцирконаты из-за склонности солей $Zr(IV)$ к гидролизу.

Для получения термически неустойчивых нитратометаллатов был применён метод синтеза, заключающийся в выдерживании растворов нитратов в безводной HNO_3 в эксикаторе в присутствии P_2O_5 , разработанный в нашей научной группе. В ряде опытов вместо P_2O_5 использовалась концентрированная H_2SO_4 . В результате были созданы менее жёсткие условия дегидратации, и стало возможным получение гидратов нитратов с пониженным содержанием воды. Так, с помощью этого метода удалось получить $(NO_2)[Zr(H_2O)_3(NO_3)_3]_2(NO_3)_3$. Сопоставление рентгенограмм образцов с теоретическими, рассчитанными по данным РСА, подтвердило наличие новых фаз нитратометаллатов во всех полученных кристаллических образцах.

II. 3. Синтез оксидных образцов с использованием расплава NH_4NO_3

Индивидуальные оксиды M_xO_y ($M = Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Al, Zr$), сложные оксиды со структурой шпинели, а также серия образцов $CuO-ZrO_2$ с содержанием меди от 0.5 до 95 ат. % получены разложением смесей нитратов Zd-металлов, алюминия или циркония с трёх - пятикратным мольным избытком NH_4NO_3 в печи или на песчаной бане при температуре 200-250 °C. В ряде случаев в расплав добавляли порошок $\gamma-Al_2O_3$ для получения нанесённых образцов. При синтезе некоторых образцов использовали добавку $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (1 мол. %) для снижения температуры разложения смеси. Полученные оксиды M_xO_y , а также сложные оксиды со структурой шпинели отжигали в печи при температуре 500 °C (1 ч), а образцы $CuO-ZrO_2$ – при 500, 600 или 700 °C (2 ч).

III. НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Zd-МЕТАЛЛОВ И ЦИРКОНИЯ

III. 1. Рентгеноструктурные исследования нитратных комплексов

Кристаллографические данные и условия съёмки полученных в работе соединений представлены в таблице 2.

В комплексном анионе $[Fe(NO_3)_4]^-$, входящем в состав соединения $Cs[Fe(NO_3)_4]$, атом Fe имеет слабоискажённое додекаэдрическое окружение (рис. 1). В додекаэдре каждая NO_3^- -группа занимает по одной вершине типа А и типа В так, что вершины типа В располагаются на более коротких расстоя-

ниях от атома Fe (среднее расстояние 2.12 Å для Fe(1) и 2.10 Å для Fe(2)), чем вершины типа А (среднее расстояние 2.16 Å для Fe(1) и 2.17 Å для Fe(2)) (тип координации 4В+4А) (обозначения даны по работе *Кунерт Д.* Неорганическая стереохимия. М.: Мир. 1985. 280 с.). Анионы $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$ образуют колонки с расстояниями Fe-Fe 5.90 Å; расстояние между колонками составляет 6.44-7.31 Å.

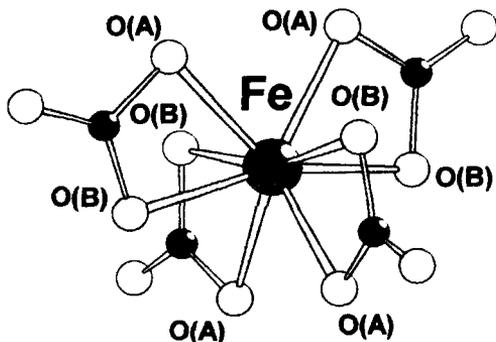


Рис. 1. Анион $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$ в структуре $\text{Cs}[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$ (аналогичное строение имеет анион $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ в структуре $(\text{NH}_4)_3[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)$).

В структуре $(\text{NH}_4)_3[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)$ в анионах $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ атом Mn имеет слабоискажённое додекаэдрическое окружение. Причём, также как и в $\text{Cs}[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$, расстояния М-О до вершин типа В (среднее 2.27 Å) короче расстояний до вершин типа А (среднее 2.31 Å).

Комплексные анионы $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ образуют колонки, параллельные оси a , с расстоянием $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ внутри колонок 6.10 Å, а между колонками 7.56 Å. С помощью катионов NH_4^+ колонки объединяются в слои, параллельные плоскости abc . Слои разделены прослойкой, в которой располагаются анионы NO_3^- , не связанные с атомами Mn (рис. 2). Расстояние между слоями соответствует параметру ячейки $b = 7.91$ Å.

В структурах изотипичных между собой $\text{A}_3[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)$ ($\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4$) анионы $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ имеют сходное псевдододекаэдрическое строение. Ближайшее квадратное окружение атома Cu из атомов О четырёх нитратных групп (расстояния Cu-O 1.97-2.00 Å) дополняется атомами О из тех же нитратных групп на больших расстояниях – 2.45-2.64 Å ($\text{A} = \text{NH}_4$) и 2.38-2.66 Å ($\text{A} = \text{K}$) (координация типа 4+1+3) (рис. 3). Эти структуры, также как и $(\text{NH}_4)_3[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)$, построены из слоёв состава $\text{A}_2[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4]$, разделённых слоями ANO_3 . Различие состоит в том, что кристаллические ячейки нитратокупратов аммония и калия имеют моноклинную сингонию, и слои в этих структурах несколько сдвинуты друг относительно друга.

Таблица 2. Основные кристаллографические данные, детали съёмки и уточнения структур I-XII.

№	соединение	сингония, пр.гр.	параметры a, b, c (Å)	углы α, β, γ (°)	V (Å ³), Z, d _{выч} (г/см ³)	T (K), μ (мм ⁻¹), θ _{max} (°)	N ₁ ^a , N ₂ ^b , N ₃ ^c	R ₁ , wR ₂
I	Cs[Fe(NO ₃) ₄]	Ромбическая <i>Pbca</i>	18.938(5) 11.730(3) 18.971(5)	90 90 90	4214.3(2) 16 2.754	180(2) 4.912 24.0	3298 2352 326	0.0598 0.1051
II	(NH ₄) ₃ [Mn(NO ₃) ₄](NO ₃)	Ромбическая <i>Pca2₁</i>	12.194(4) 7.906(3) 14.756(4)	90 90 90	1422.6(8) 4 1.957	160(2) 1.032 27.0	1646 1392 266	0.0402 0.1056
III	K ₃ Cu(NO ₃) ₅	Моноклинная <i>P2₁/c</i>	8.163(2) 14.107(2) 11.611(2)	90 90.42(2) 90	1337.0(4) 4 2.439	200 26.67 26.0	2395 1611 217	0.037 0.078
IV	(NH ₄) ₃ Cu(NO ₃) ₅	Моноклинная <i>P2₁/c</i>	8.271(3) 14.658(4) 12.105(3)	90 90.92(3) 90	1467.4(8) 4 1.936	293 15.90 24.0	2164 1861 217	0.038 0.095
V	Cs ₂ Cu(NO ₃) ₄	Триклинная <i>P1</i>	7.866(4) 12.448(6) 13.696(6)	104.61(3) 92.05(3) 105.12(3)	1245(1) 4 3.080	293 75.83 23.5	3580 2504 344	0.044 0.098
VI	Cs ₃ [Cr(NO ₃) ₆]	Тригональная <i>P3̄</i>	14.604(4) 14.604(4) 13.667(3)	90 90 120	2524.3(7) 6 3.247	180(2) 7.183 22.5	2209 1335 255	0.0826 0.1309

N₁^a – количество независимых рефлексов, N₂^b – количество рефлексов с I > 2σ(I), N₃^c – число уточняемых параметров

Таблица 2. (продолжение).

№	соединение	сингония, пр.гр.	параметры а, b, с (Å)	углы α, β, γ (°)	V (Å ³), Z, d _{выч} (г/см ³)	T (K), μ (мм ⁻¹), θ_{\max} (°)	N ₁ ^a N ₂ ^b N ₃ ^c	R ₁ , wR ₂
VII	Ag[Co(NO ₃) ₃]	Моноклинная P2 ₁ /n	7.576(5) 7.312(2) 12.838(5)	90 94.18(4) 90	709.3(6) 4 3.304	180(2) 5.144 28.06	1435 1067 128	0.0431 0.0454
VIII	Na ₂ [Co(NO ₃) ₄]	Моноклинная P2 ₁ /n	10.759(1) 7.7440(8) 11.802(1)	90 92.923(9) 90	982.1(2) 4 2.387	293(2) 15.485 27.0	1860 1097 172	0.0471 0.0565
IX	(NO ₂)[Zr(NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃] ₂ (NO ₃) ₃	Гексагональная P3 c1	10.292(2) 10.292(2) 14.850(3)	90 90 120	1362.2(5) 2 2.181	180(2) 0.922 27.84	1089 759 80	0.0282 0.0775
X	Cs[Zr(NO ₃) ₅]	Моноклинная P2 ₁ /n	7.497(1) 11.567(2) 14.411(3)	90 96.01(2) 90	1242.8(4) 4 2.855	170(2) 3 874 28.00	2986 2607 200	0.0229 0.0527
XI	(NH ₄)[Zr(NO ₃) ₅](HNO ₃)	Ромбическая Pna2 ₁	14.852(4) 7.222(2) 13.177(3)	90 90 90	1413.4(6) 4 2.267	170(2) 0.904 26.02	2780 2423 247	0.0393 0.0689
XII	(NO ₂) _{0.23} (NO) _{0.77} [Zr(NO ₃) ₅]	Тетрагональная I4 ₁ /a	13.675(3) 13.675(3) 25.489(5)	90 90 90	4767(2) 16 2.425	160(2) 1.046 28.99	2488 2224 217	0.0254 0.0568

N₁^a – количество независимых рефлексов, N₂^b – количество рефлексов с I > 2 σ (I), N₃^c – число уточняемых параметров.

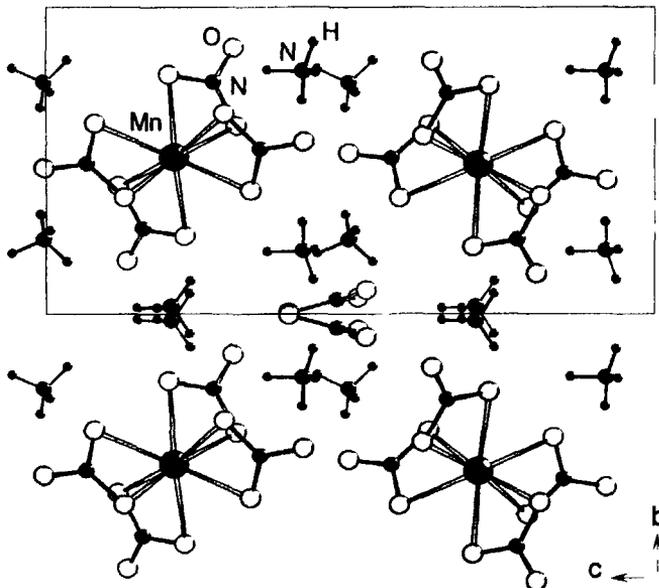


Рис. 2. Проекция структуры $(\text{NH}_4)_3[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)$ на плоскость $0bc$ (для ясности на рисунке приведены не все атомы, входящие в ячейку).

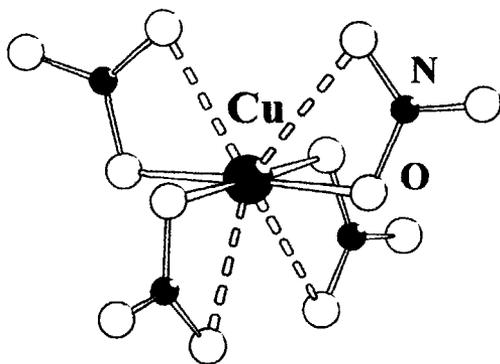


Рис. 3. Анион $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ в структуре $(\text{NH}_4)_3[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)$.

В структуре $\text{Cs}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$ атом Cu имеет ближайшее квадратное окружение с расстояниями $\text{Cu}-\text{O}$ 1.95 – 2.01 Å. Ещё четыре атома O из тех же нитратных групп координируют атом Cu на больших расстояниях $\text{Cu}-\text{O}$ (2.52-2.74 Å) (координационное окружение 4+4).

Обнаруженные в структуре $\text{Cs}_3[\text{Cr}(\text{NO}_3)_6]$ анионы $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ являются первым структурно изученным примером нитратных комплексных

анионов с таким строением. Шесть монодентатных нитратных групп образуют вокруг центрального атома октаэдрические полиэдры, сжатые вдоль оси третьего порядка. Анионы формируют колонки, направленные вдоль оси c .

Расстояние между ближайшими атомами Cr, принадлежащими разным колонкам, составляет 8.43 Å, а внутри колонок – 6.84 Å.

В полученном ранее в нашей лаборатории соединении $\text{Cs}_2[\text{Cr}(\text{NO}_3)_5]$ комплексные анионы имеют другой состав: атом Cr октаэдрически окружён пятью нитратными группами, причём одна из них является бидентатной. Оценочные расчёты, проведённые с использованием программного комплекса GAMESS, показали, что устойчивость анионов $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ и $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ сопоставима. Расчёт также показал, что анион $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_4]^-$ с додекаэдрическим окружением атома Cr неустойчив и переходит в анион $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_4]^-$ с октаэдрическим окружением хрома, включающим две бидентатные и две монодентатные нитратные группы в транс-положении.

Нитратокобальтат серебра является первым примером нитратного комплекса d-элемента с цепочным строением. В структуре $\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ бесконечные зигзагообразные цепи $[-\text{Co}(\text{NO}_3)_2-\text{O}-\text{N}(\text{O})-\text{O}-]_n^{n-}$ расположены вдоль оси *b* (рис. 4). В анионах псевдододекаэдрическое координационное окружение атома Co образовано тремя бидентатными и одной монодентатной нитратной группой, КЧ(Co) = 7. Длины связей Co–O составляют от 2.13 до 2.23 Å (средняя длина 2.19 Å); для монодентатной NO_3 -группы расстояние между атомом Co и атомом O, не связанным с ним, равно 3.01 Å.

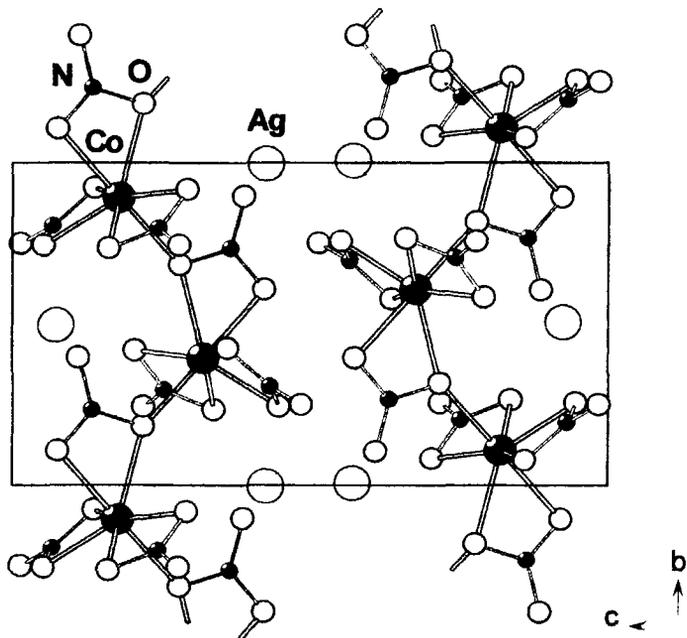


Рис. 4. Проекция структуры $\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$ на плоскость *abc*.

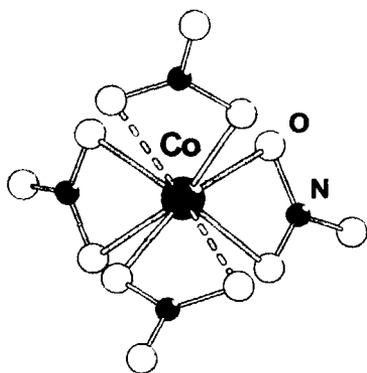


Рис. 5. Анион $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ в структуре $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$.

Островная структура $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$ содержит комплексные анионы $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ неизвестного ранее строения (рис. 5). Координационный полиэдр атома Co представляет собой скрученную тетрагональную призму. В анионе $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ нитратные группы являются несимметричными бидентатными, расстояния Co-O составляют 2.06–2.57 Å (среднее расстояние 2.27 Å, КЧ(Co)=8).

В комплексных катионах $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, входящих в состав структуры $(\text{NO}_2)[\text{Zr}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{NO}_3)_3$, атом Zr координирует три молекулы воды и три бидентатные нитратные группы (рис. 6а).

Координационный полиэдр представляет собой искажённую трёхшпичную тригональную призму. Комплексные катионы образуют слои, параллельные плоскости $ab0$, чередующиеся со слоями, состоящими из катионов NO_2^+ и анионов NO_3^- , непосредственно не связанных с атомом Zr (рис. 7). Слои связаны между собой за счёт водородных связей (расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ равны 2.71 и 2.73 Å).

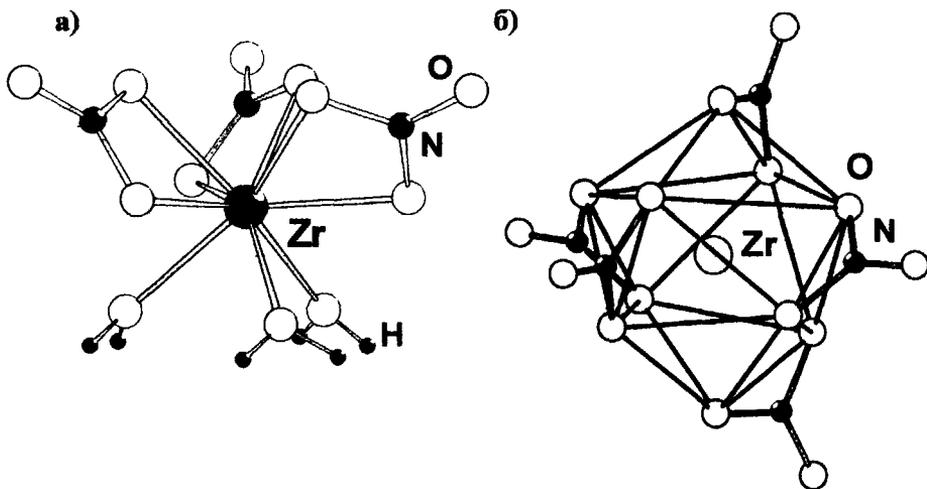


Рис. 6. Катион $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]^+$ в структуре $(\text{NO}_2)[\text{Zr}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{NO}_3)_3$ (а) и анион $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]^-$ в структурах $\text{Cs}[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$, $(\text{NH}_4)[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5](\text{HNO}_3)$ и $(\text{NO}_2)_{0.23}(\text{NO})_{0.77}[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$ (б).

В соединениях $\text{Cs}[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$, $(\text{NH}_4)[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5](\text{HNO}_3)$ и $(\text{NO}_2)_{0.23}(\text{NO})_{0.77}[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$ так же как и в ранее изученном $(\text{NO}_2)[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$ (Tikhomirov G. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. В. 628. S. 269.), содержатся анионы $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]^-$. В анионе $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]^-$ атом Zr(IV), координируя пять слабоискажённых бидентатных нитратных групп, проявляет необычно высокое КЧ 10 (рис. 6б). Координационный полиэдр представляет собой дис-изомер двухшапочной тетрагональной антипризмы. В четырёх структурно охарактеризованных анионах $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]^-$ расстояния Zr-O составляют от 2.23 до 2.41 Å (среднее расстояние Zr-O 2.29 Å). Атомы O, располагающиеся в шапочных вершинах, несколько удалены (Zr-O 2.34 - 2.42 Å, среднее 2.38 Å). Таким образом, анион $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]^-$ является относительно устойчивым и характерным для кристаллохимии Zr(IV) нитратным комплексным анионом, на строение которого мало влияют природа противоионов и различные упаковочные факторы.

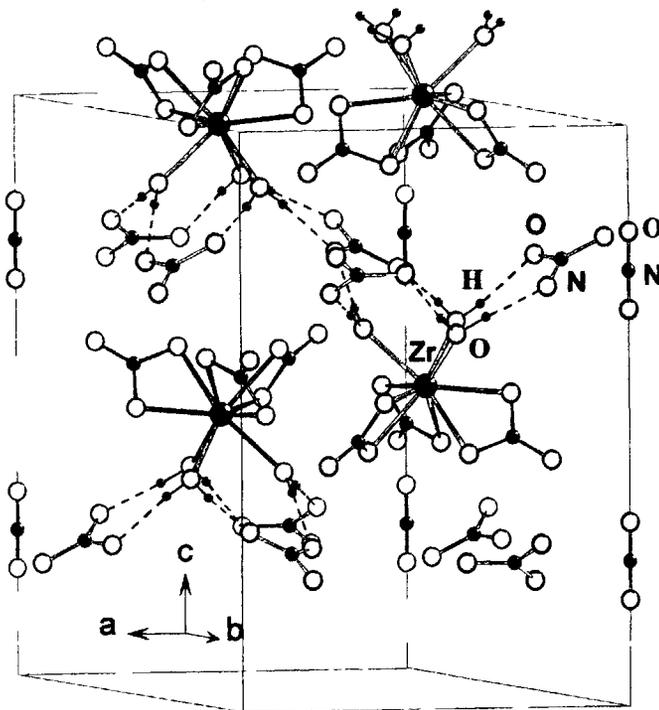


Рис. 7. Кристаллическое строение $(\text{NO}_2)[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$.

Структура $\text{Cs}[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$ состоит из анионов $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]^-$ и катионов Cs^+ . В структуре $(\text{NH}_4)[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5](\text{HNO}_3)$, в отличие от $\text{Cs}[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$, наряду с анионами $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]^-$ и катионами NH_4^+ присутствуют молекулы HNO_3 .

Комплекс $(\text{NO}_2)_{0.23}(\text{NO})_{0.77}[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$ изотипен изученному ранее комплексу $\text{NO}_2[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$, в котором примерно три четверти катионов нитрония NO_2^+ заменено на катионы нитрозония NO^+ . Наличие в структуре $(\text{NO}_2)_{0.23}(\text{NO})_{0.77}[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$ катионов NO^+ и NO_2^+ подтверждено методом ИК-спектроскопии (полосы поглощения 2273 см^{-1} и 570 см^{-1} соответственно).

III. 2. Закономерности в строении нитратометаллатов

Благодаря кристаллохимическим особенностям нитратной группы в нитратометаллатах реализуются *максимальные координационные числа*, например: $\text{KЧ}(\text{Ln}^{3+}) = 12$; $\text{KЧ}(\text{Mn}^{2+}) = 8$; $\text{KЧ}(\text{Fe}^{3+}) = 8$; $\text{KЧ}(\text{Co}^{2+}) = 7, 8$; $\text{KЧ}(\text{Zr}^{4+}) = 10$; $\text{KЧ}(\text{Cu}^{2+}) = 8$ (4+1+3; 4+4).

Геометрия комплексных анионов и состав образующихся комплексов зависят от ряда факторов, наиболее важным из которых является *электронная конфигурация центрального атома*. Так, в случае ионов с симметричной электронной конфигурацией Ti^{4+} (d^0); Cd^{2+} , Sn^{4+} (d^{10}); Fe^{3+} , Mn^{2+} (d^5 , высокоспиновая конфигурация) образуются наиболее симметричные анионы $[\text{M}(\text{NO}_3)_4]^{n-}$ (в случае $\text{M} = \text{Ti}, \text{Sn}$ нейтральные молекулы) со слабоискажённым додекаэдрическим окружением центрального атома, а в случае Zr (d^0) – анионы $[\text{M}(\text{NO}_3)_5]$ с окружением центрального атома в форме двухшапочной тетрагональной антипризмы.

В нитратометаллатных комплексах Cr^{3+} (d^3) и Ni^{2+} (d^8) всегда реализуется октаэдрическое окружение, что объясняется существенной стабилизацией этих катионов в октаэдрическом поле. В случае нитратных комплексов Cu^{2+} (d^9) формируется ближайшее квадратное окружение, которое дополняется одной – четырьмя более длинными связями Cu-O .

Наибольшее разнообразие геометрии анионных нитратных комплексов наблюдается в случае Co^{2+} (d^7 , высокоспиновая конфигурация), по-видимому, из-за наличия нескольких координационных полиэдров с близкими энергиями стабилизации кристаллическим полем. Так, в структурно изученных нитратокобальтатах атом Co(II) проявляет КЧ 8, 7, 6, образуя не только островные, но и цепочечные нитратные анионы.

Влияние размера противоиона проявляется в том, что уменьшение радиуса противоиона может приводить к изменению состава комплекса, например, появлению дополнительных молекул (HNO_3 в структуре $(\text{NH}_4)[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5](\text{HNO}_3)$ по сравнению с $\text{Cs}[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$) или ионов (например, NH_4^+ и NO_3^- в структурах $(\text{NH}_4)_3[\text{M}(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)$ по сравнению с $\text{Cs}_2[\text{M}(\text{NO}_3)_4]$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}$). Также может происходить изменение строения комплексного аниона вплоть до изменения КЧ центрального атома. Так, в тетранитратокобальтатах $\text{A}_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$ при уменьшении размера катиона $\text{KЧ}(\text{Co}^{2+})$ уменьшается от 8 ($\text{A} = \text{Ph}_4\text{As}$) до 7 ($\text{A} = \text{Cs}$) и 6 ($\text{A} = \text{NO}$). Кроме того, возможен переход от островных структур к цепочечным ($\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$), ленточным $(\text{NH}_4)_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$ и слоистым структурам $(\text{NO}[\text{M}(\text{NO}_3)_3])_n$, где $\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}$).

IV. СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ В РАСПЛАВЕ NH₄NO₃

IV. 1. Взаимодействие гидратов нитратов 3d-металлов,

Al и Zr с нитратом аммония при нагревании.

Показано, что взаимодействие гидратов нитратов 3d-металлов, алюминия и циркония, а также их смесей с нитратами щелочных металлов и аммония при медленном нагревании (0.5 °С/мин) протекает в две стадии. На первой стадии (100-140 °С) происходит дегидратация и формирование нитратных комплексов. Состав и строение анионов в нитратометаллатах, кристаллизацией из расплавов, хорошо коррелируют со спектральными данными о строении анионов, присутствующих в расплавах нитратов щелочных металлов и аммония (таблица 3). В большинстве случаев образуются анионы состава $[M(NO_3)_4]^{n-}$. Можно предположить, что ленточные $[Ni_2(NO_3)_7]_n^{3n-}$ и цепочечные $[Co(NO_3)_3]_n^{n-}$ анионы, обнаруженные в структурах $(NH_4)_3[Ni_2(NO_3)_7]$ и $Ag[Co(NO_3)_3]$ соответственно, могут образовываться на промежуточных стадиях разложения растворов нитратометаллатов в NH_4NO_3 .

Таблица 3.

Анионные нитратные комплексы 3d-металлов $[M(NO_3)_n]^{m-}$, присутствующие в растворах расплавленных нитратов и в комплексах, полученных кристаллизацией из расплавов.

M	Расплав	Анионы в расплавах нитратов (150-250 °С) ^a		Кристаллизация из расплава		
		состав	строение	Комплекс ^b	анион	строение
Mn	NH ₄ NO ₃	$[Mn(NO_3)_4]^{2-}$	додекаэдр	$(NH_4)_3Mn(NO_3)_5$	$[Mn(NO_3)_4]^{2-}$	додекаэдр
	CsNO ₃	-		$Cs_2[Mn(NO_3)_4]$		
Co	NH ₄ NO ₃	-		$(NH_4)_3Co(NO_3)_5$	$[Co(NO_3)_4]^{2-}$	
	(Li,K)NO ₃	$[Co(NO_3)_4]^{2-}$ $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ $[Co(NO_3)_n]^{(n-2)-}$	додекаэдр куб октаэдр	$Cs_2[Co(NO_3)_4]$	$[Co(NO_3)_4]^{2-}$	псевдододекаэдр, КЧ=7
Ni	NH ₄ NO ₃	$[Ni(NO_3)_4]^{2-}$	октаэдр	$(NH_4)_3Ni_2(NO_3)_7$	$[Ni_2(NO_3)_7]_n^{3n-}$	беск. ленты
	(Li,K)NO ₃	$[Ni(NO_3)_4]^{2-}$ $[Ni(NO_3)_4]^{2-}$	куб октаэдр			
	ANO ₃ , A = щ.м.	$[Ni(NO_3)_3]^-$	октаэдр	$Cs_2[Ni(NO_3)_4]$	$[Ni(NO_3)_4]^{2-}$	октаэдр
Cu	NH ₄ NO ₃	$[Cu(NO_3)_4]^{2-}$	иск. октаэдр	$A_3Cu(NO_3)_5$, A = NH ₄ , K, Rb	$[Cu(NO_3)_4]^{2-}$	4+1+3
	(Li,K)NO ₃			$Cs_2[Cu(NO_3)_4]$	$[Cu(NO_3)_4]^{2-}$	4+4
Zn	NH ₄ NO ₃	-		$(NH_4)_2[Zn(NO_3)_4]$	$[Zn(NO_3)_4]^{2-}$	
	(Li,K)NO ₃	$[Zn(NO_3)_4]^{2-}$	тетраэдр	$Cs_2[Zn(NO_3)_4]$	$[Zn(NO_3)_4]^{2-}$	4+4
Fe	CsNO ₃	-		$Cs[Fe(NO_3)_4]$	$[Fe(NO_3)_4]^-$	додекаэдр
Cr	CsNO ₃	-		$Cs_3[Cr(NO_3)_6]$	$[Cr(NO_3)_6]^{3-}$	октаэдр

^a – Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. Киев: Наукова думка. 1977. 223 с.; ^b – курсивом выделены соединения, полученные в данной работе.

Получение из расплава NH_4NO_3 нитратных комплексов с участием Fe(III) , Cr(III) , Al(III) и Zr(IV) осложнено из-за сильной склонности их солей к гидролизу, а в случае хрома ещё и к повышению степени окисления.

При дальнейшем нагревании расплавов при температуре 170-250 °С происходит разложение нитратометаллатов, характер которого зависит от природы растворённых нитратов и скорости нагревания. При медленном нагревании расплавов (0.5 °С/мин) в ряде случаев удаётся зафиксировать образование промежуточных соединений, например, $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (при разложении расплавов $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{AlO}(\text{OH})$.

Разложение смесей гидратов нитратов 3d-металлов, цирконила и алюминия с NH_4NO_3 при большей скорости нагревания (5 °С/мин) изучено методами ТГА и ДТА. На всех термограммах присутствует стадия большой потери массы, которая соответствует совместному разложению присутствующих в расплаве нитратов и нитрата аммония. Эта стадия сопровождается экзо-эффектом на ДТ-кривых и заканчивается образованием оксидных образцов при температуре $T_{\text{end}} < 250$ °С (потеря веса составляет 96-98 % от теоретически рассчитанной).

Обнаружено, что добавки нитратов 3d-металлов или $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ уменьшают температуру разложения NH_4NO_3 в следующем ряду: Cr^{3+} (или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (73) > Mn^{2+} (41) \approx Co^{2+} (34) > Cu^{2+} (14). В скобках приведена разность температур T_{end} чистого NH_4NO_3 (253 °С) и смесей $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{M}(\text{NO}_3)_n$.

Во всех изученных системах, содержащих одновременно два или три нитрата 3d-металла и NH_4NO_3 , при быстром нагревании процесс разложения протекает с высокой скоростью и имеет одностадийный характер. Одновременное разложение всех компонентов расплава, сопровождающееся сильным газовыделением, способствует формированию гомогенных оксидных образцов с развитой удельной поверхностью. Особенно благоприятно сказывается присутствие в смеси $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (или $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) или $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

IV. 2. Свойства оксидов, полученных с использованием расплавленного NH_4NO_3 .

Свойства оксидных образцов на основе 3d-металлов.

Индивидуальные оксиды 3d-металлов, полученные разложением раствора нитратов в жидком NH_4NO_3 , состоят из частично спёкшихся частиц с размерами от 20÷50 нм (NiO , CuO (рис. 8а)) до 500 нм (MnO_2). Образец CuO , полученный в расплаве KNO_3 , состоит из гораздо более крупных частиц с размерами около 2 мкм, что связано с относительно малой скоростью разложения раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в расплаве KNO_3 .

Оксидные образцы I-X (таблица 4), полученные совместным разложением двух или трёх нитратов 3d-металлов в расплаве NH_4NO_3 , имеют сходную морфологию и состоят из частиц с размерами около 10-50 нм, которые образуют агломераты (2-10 мкм) в результате частичного спекания (рис. 8б). Согласно результатам РФА образцы III – X являются однофазными (таблица 4) и имеют

структуру типа шпинели, а образцы I и II помимо фазы CuCr_2O_4 содержат Cr_2O_3 . Кристаллическая фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствует во всех нанесённых образцах. РСМА ряда образцов показал однородный характер распределения компонентов, соответствующий их среднему содержанию в образце.

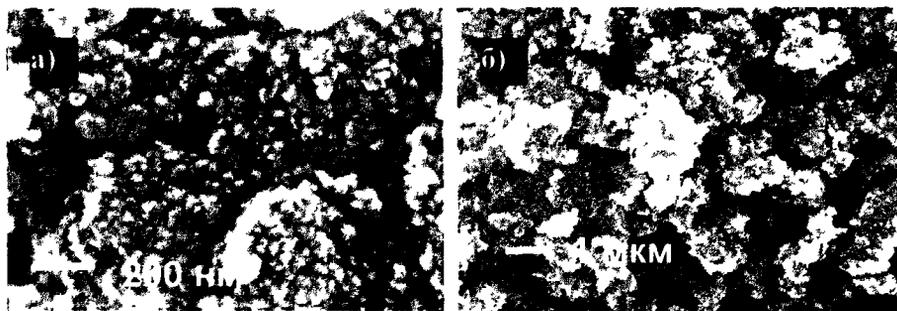


Рис. 8. Микрофотографии оксидов, полученных в расплаве NH_4NO_3 : а – CuO ; б – $\text{CuO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ (мольное соотношение $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:2$) (образец I).

Полученные образцы проявляют высокую каталитическую активность в реакции глубокого окисления метана (таблица 4). Образцы I и VII являются наиболее активными среди двойных шпинелей I-VIII. Скорость окисления R_1 на образце I почти в 20 раз превышает скорость окисления на образце CuCr_2O_4 , полученном в работе (Поповский В.В. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. Вып. 5. С. 1190.). Трёхкомпонентные образцы IX-X гораздо активнее образцов I-VIII, причём наиболее активным является образец IX.

Таблица 4.

Скорости окисления метана при 300°C на смешаннооксидных катализаторах, отнесённые к площади поверхности образца (R_1) или к его массе (R_2), удельные поверхности образцов ($S_{уд}$), массы навесок катализаторов и температуры 50 %-ой ($T_{50\%}$) конверсии метана.

образец	соотношение 3d-металлов (ат. %)	$S_{уд}$ м ² /г	$m_{кат}$ мг	$R_1 \times 10^3$, ммоль· м ⁻² ·мин ⁻¹	$R_2 \times 10^4$, ммоль· г ⁻¹ ·мин ⁻¹	$T_{50\%}$, °C
I ^a	Cu:Cr=1:4	35	384	35	124	362
II ^{a, б}	Cu:Cr=1:4	97	321	9	89	395
III	Cu:Mn=1:1	34	436	26	88	380
IV ^a	Cu:Mn=1:1	28	400	26	73	380
V ^{a, с}	Cu:Mn=2:3	125	277	7	91	386
VI	Cu:Co=1:1	8	776	95	76	375
VII ^{a, б}	Co:Cr=3:2	105	339	25	261	370
VIII	Co:Mn=2:1	48	362	44	213	350
IX	Mn:Ni:Co=3:2:2	80	244	81	648	310
X	Mn:Cu:Co=3:2:2	60	304	56	335	335

^a – образцы, синтезированные с добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ^б – образцы, содержащие 50 вес. % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ^с – образец, содержащий 60 вес. % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Свойства образцов CuO-ZrO_2

Согласно данным РФА введение оксида меди(II), позволяет стабилизировать метастабильную тетрагональную (t) модификацию ZrO_2 вплоть до 600-700 °С, причём линии CuO появляются на рентгенограмме только начиная с содержания меди в образце ~ 20-25 ат. %. Величина удельной поверхности образцов CuO-ZrO_2 увеличивается с ростом содержания меди и составляет от 10 до 80 $\text{м}^2/\text{г}$. Измерение пористости образцов состава 60 и 80 ат. % Cu показало, что они являются мезопористыми и имеют узкое распределение пор по размерам (7-10 нм).

Образцы состоят из относительно крупных частиц с размерами 10-100 мкм с однородным распределением компонентов, на поверхности которых видны каналы (рис. 9). Содержание Cu на поверхности образцов, по данным РСМА, превышает среднее содержание примерно на 17 %, причем, для образцов, содержащих более 25 ат. % Cu это различие увеличивается до 30 %, одновременно на рентгенограммах появляются линии CuO . Можно предположить, что на поверхности частиц ZrO_2 образуется тонкий слой CuO . Обработка образца 40 ат. % Cu концентрированной HNO_3 приводит к понижению содержания Cu на поверхности до 25 ат. %, и исчезновению линий CuO на рентгенограмме. Таким образом, около 20-25 ат. % Cu входят в образец в форме, отличной от CuO .

На примере образца, содержащего 15 ат. % Cu , показано, что отжиг при 700 °С приводит к переходу $t\text{-ZrO}_2$ в $m\text{-ZrO}_2$ и сегрегации CuO на поверхности образца (удельная поверхность уменьшается от 56.6 до 0.9 $\text{м}^2/\text{г}$, появляются линии CuO , увеличивается содержание меди на поверхности).

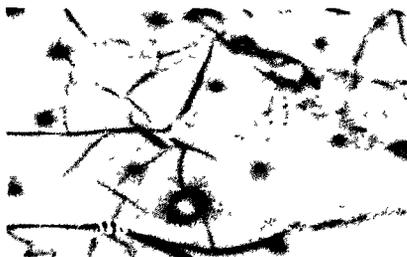


Рис. 9. Морфология образца CuO-ZrO_2 , содержащего 25 мол. % CuO .

С помощью *методов ЭСДО и ЭПР* выявлены особенности распределения меди в образцах CuO-ZrO_2 в зависимости от их состава и температуры отжига (рис. 10, 11; таблица 5). Показано, что лишь незначительная часть от общего содержания меди в образце находится в виде изолированных ионов Cu^{2+} , имеющих тетрагонально-искажённую октаэдрическую координацию. В спектрах ЭПР в области g_{\perp} можно выделить спектр обменносвязанных ионов без сверхтонкой структуры (рис. 10), интенсивность которого увеличивается при увеличении

температуры отжига образцов. Особенности этого спектра ЭПР свидетельствуют о возможном упорядочении ионов Cu^{2+} за счет кооперативного эффекта Яна-Теллера (таблица 5; рис. 10, часть А спектра). Основная часть меди в системах CuO-ZrO_2 стабилизируется в виде оксидных кластерных структур (включений), не проявляющихся в ЭПР и дающих в ЭСДО полосы переноса заряда (ППЗ) в области $27000\text{-}32000\text{ см}^{-1}$ (рис. 11, область А). С ростом содержания меди до 20-25 ат. % растут только размеры меднооксидных кластеров без образования областей CuO . Меднооксидные кластеры стабилизируются на поверхности или между кристаллитами ZrO_2 в виде межблочных границ с заметным взаимным упорядочением ионов Cu^{2+} . Энергия ППЗ таких оксидных кластеров в системе CuO-ZrO_2 слабо меняется при увеличении температуры отжига от 500 до 700 °С, поскольку при этом не происходит заметное изменение межслоевых пространств ZrO_2 . Появление интервалентных переходов $\text{Cu}^{+2}\text{-Cu}^{+1}$ (рис. 11б) за счёт частичного восстановления оксидных кластеров, возможно, является характерной особенностью стабилизации оксидных кластерных структур меди в системе CuO-ZrO_2 . Максимальная степень вхождения CuO в ZrO_2 в виде меднооксидных кластеров равна 20-25 ат. %. Аналогичный способ стабилизации больших концентраций меди в виде оксидных кластеров был обнаружен ранее в низкотемпературных катализаторах синтеза метанола CuO-ZnO в работе *Плясовой Л.М. и др.* (Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 3. С. 464.), в которой подобные системы было предложено называть аномальными твёрдыми растворами.

Таблица 5.

Отнесение основных полос в спектрах ЭСДО образцов CuO-ZrO_2 (рис. 11а, 11б).

Область поглощения, см^{-1}	Изменение спектра при увеличении содержания CuO и повышении $T_{\text{отжига}}$	Отнесение полосы
37000 - 40000	Не выявлено	Край фундаментального поглощения (КФП) ZrO_2
13000 - 14000	От 0.5 до 5 ат.% CuO интенсивность растёт	d-d переходы для изолированных ионов Cu^{2+} в искажённом октаэдрическом окружении
16000	Появляется в результате отжига при 600 и 700 °С	Интервалентные переходы $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{+}$, возможно образование линейных фрагментов -Cu-O-Cu-O-
27000 - 32000	От 0.5 до 3 ат.% смещение в область $25000\text{-}27000\text{ см}^{-1}$; увеличение интенсивности	Полосы переноса заряда (ППЗ) медно-оксидных кластеров.
12000-20000, большое поглощение в УФ-области	Линии появляются начиная с 25-30 ат.% Cu	Спектры, характерные для CuO

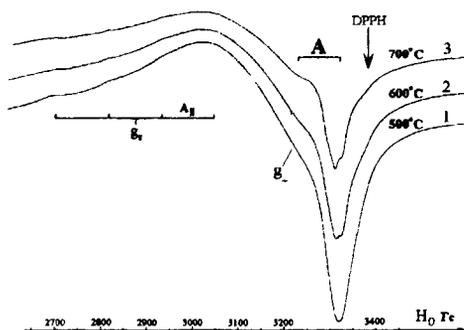


Рис. 10. Спектры ЭПР образца CuO-ZrO_2 с 2.5 ат. % Cu при разных температурах отжига: 1) 500 °С, 2) 600 °С, 3) 700 °С.

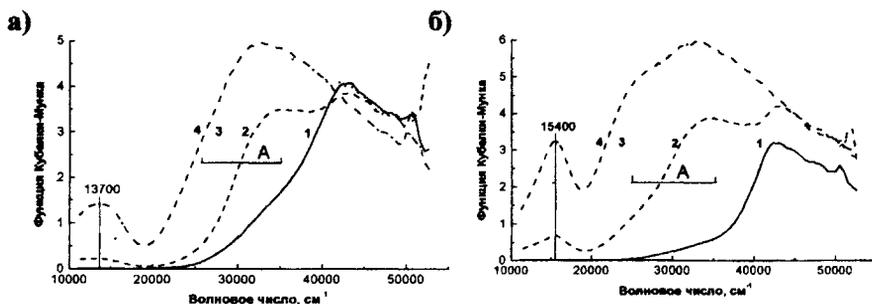


Рис. 11. ЭСДО образцов CuO-ZrO_2 , отожжённых при 500 °С (а) и при 700 °С (б): 1 – ZrO_2 , 2 – ZrO_2+CuO (0.5 ат. % Cu), 3 – ZrO_2+CuO (1.5 ат. % Cu), 4 – ZrO_2+CuO (3.0 ат. % Cu).

Согласно полученным результатам, *каталитическая активность* образцов CuO-ZrO_2 в реакции глубокого окисления метана возрастает с увеличением содержания Cu до 30 ат. %, затем она практически не изменяется до 90 ат. % и потом падает (рис. 12). При небольшом содержании меди в образце увеличение активности может быть обусловлено увеличением количества меднооксидных кластеров, которые обладают высокой каталитической активностью в реакции окисления метана (Ren-xian Zhou et al. // Appl. Surface Science. 1999. V. 148. P. 263-270.; Kundakovic Lj. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 1998. V. 171. P. 13-29.).

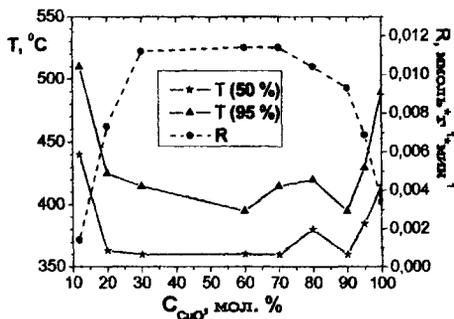


Рис. 12. Зависимость температур 50 %-ой и 95 %-ой конверсии метана и скорости окисления метана (R) от содержания CuO в образцах CuO-ZrO₂.

IV. 3. Возможности метода синтеза оксидов в расплавленном NH₄NO₃

Достоинствами метода синтеза в расплавленном NH₄NO₃, как и метода синтеза в расплаве нитратов щелочных металлов (*Afanasiev P., Geantet C. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178-180. P. 1725.*), являются быстрота процесса, хорошая воспроизводимость результатов, простота оборудования, а также низкая стоимость используемых реагентов. Кроме того, данный метод позволяет получать чистые оксидные продукты, не содержащие какие-либо примеси. Разложение расплава нитратов при относительно низкой температуре в узком температурном интервале, протекающее с большим газовыделением, позволяет получать высокодисперсные оксидные образцы с равномерным распределением компонентов. Ограничением метода является сложность синтеза оксидных образцов в системах, содержащих нитраты с высокой температурой разложения, например La(NO₃)₃·4H₂O.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод синтеза анионных нитратных комплексов 3d-металлов из расплавов нитратов щелочных металлов и аммония. Применяя новый метод, а также модифицируя известные синтетические подходы, впервые получены и изучены методом РСА 12 новых нитратных комплексов 3d-металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Cu) и циркония(IV).

2. Выявлены основные закономерности в изменении состава и строения нитратометаллатных комплексов в зависимости от природы центрального атома и присутствующих в структуре противоионов. Обнаружено структурное разнообразие координационных полиэдров атома Со, в которых центральный атом проявляет необычные КЧ 7 и 8 и образует бесконечные цепочечные анионы наряду с островными. В нитратных комплексах циркония содержатся пентанитратоциркоатные анионы [Zr(NO₃)₅]⁻, в которых атом Zr(IV) проявляет необычно высокое КЧ 10.

3. Изучено термическое разложение растворов гидратов нитратов 3d-металлов и нитрата цирконила в избытке NH₄NO₃. Показано, что образова-

ние раствора анионных нитратных комплексов d-металлов в жидком NH_4NO_3 на промежуточной стадии разложения способствует однородному распределению компонентов в получаемых оксидных образцах.

4. Совместное разложение смеси нитратов 3d-металлов и NH_4NO_3 в узком температурном интервале приводит к образованию высокоомогенизированных оксидных образцов на основе оксидов 3d-металлов со структурой шпинели. Разложение раствора нитратов цирконила и меди(II) в жидком NH_4NO_3 приводит к формированию оксидных образцов с необычной морфологией и способами распределения CuO в матрице ZrO_2 . Характер распределения ионов меди в полученных образцах CuO-ZrO_2 изучен методами ЭПР и ЭСДО. Полученные образцы проявляют высокую каталитическую активность в реакции глубокого окисления метана.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. Morozov I.V., Fedorova A.A., Trojanov S.I. Synthesis and Crystal Structure of Alkali Metal and Ammonium Nitratocuprates(II): $\text{M}_3[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]\text{NO}_3$ (M-K, Rb, NH_4) and $\text{Cs}_2[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4]$. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1998. V. 624. P. 1543-1547.

2. Фёдорова А.А., Чижов П.С., Морозов И.В., Троянов С.И. Синтез и кристаллическое строение новых нитратных комплексов железа(III) и хрома(III): $\text{Cs}[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$, $\text{Cs}_2[\text{Cr}(\text{NO}_3)_5]$ и $\text{Cs}_3[\text{Cr}(\text{NO}_3)_6]$. // Журн. неорг. хим. 2002. Т. 47. С. 2007-2014.

3. Морозов И.В., Фёдорова А.А., Родионова Т.А., Троянов С.И. Синтез и кристаллическое строение нитратометаллатов аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4]\text{NO}_3$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{NO}_3)_4]$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$. // Журн. неорг. хим. 2003. Т. 48. С. 1094-1101.

4. I.V. Morozov, A.A. Fedorova, A.V. Knotko, O.R. Valedinskaja, E. Kemnitz. Mixed 3d-metal oxides prepared using molten ammonium nitrate. // Mendeleev Commun. 2004. № 4. P. 138-139.

5. Морозов И.В., Фёдорова А.А., Паламарчук Д.В., Троянов С.И. Синтез и кристаллическое строение нитратных комплексов $\text{Zr}(\text{IV})$. // Известия РАН. 2005. № 1. С. 92-97.

6. Фёдорова А.А., Морозов И.В. Взаимодействие нитратов переходных металлов с NH_4NO_3 . // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002». Секция «Химия». Москва. Тезисы докладов. 2002. Т. 2. С. 229.

7. Прохоров А.В., Фёдорова А.А. Взаимодействие ZrCl_4 с нитратами цезия и аммония. // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002». Секция «Химия». Москва. Тезисы докладов. 2002. Т. 2. С. 192.

8. Морозов И.В., Фёдорова А.А. Синтез оксидных материалов в среде нитрата аммония. // Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения. II школа-семинар. Дубна (2-5 марта 2002 г.). Тезисы докладов. 2002. С. 44.

9. Фёдорова А.А., Морозов И.В. Синтез оксидных материалов в расплаве нитрата аммония. // Международная конференция “Функционализированные материалы: синтез, свойства и применение”. Украина, Киев (24-29 сентября 2002 г.). С. 68-69.

10. Морозов И.В., Фёдорова А.А., Новожилов М.А., Кемнитц Е. Получение оксидных катализаторов на основе ZrO_2 , допированного оксидами 3d-металлов с использованием расплава нитрата аммония. // 1-я Международная Школа-конференция молодых учёных по катализу. Новосибирск (2-6 декабря 2002 г.). Тезисы докладов. 2002. С. 235-236.

11. Морозов И.В., Фёдорова А.А., Троянов С.И., Прохоров А.В. Новые нитратоцирконаты: синтез и определение их структуры методом РСТА. // III Национальная кристаллохимическая конференция. Черноголовка (19-23 мая 2003 г.). Тезисы докладов. 2003. С. 123.

12. Фёдорова А.А., Шимко Р.Ю., Морозов И.В., Троянов С.И. Новые гидраты нитратов лютеция и индия с пониженным содержанием воды. // XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Украина, Киев (10-13 июня 2003 г.). Тезисы докладов. 2003. С. 393-394.

13. Фёдорова А.А., Морозов И.В., Кемнитц Е. Синтез катализаторов со структурой шпинели с использованием нитрата аммония. // Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения. III школа-семинар. Дубна (26-29 сентября 2003 г.). Тезисы докладов. 2003. С. 42.

14. I.V.Morozov, A.A.Fedorova, M.A.Novozhilov, V.F.Anufrienko, E.Kemnitz. Synthesis of oxide catalysts $CuO+ZrO_2$ for methane combustion with using molten NH_4NO_3 . // XVI International Conference on Chemical reactors «CHEMREACTOR-16». Berlin, Germany, December 1-5 2003. Proceedings. 2003. P. 337-340.

15. Паламарчук Д.В., Фёдорова А.А., Морозов И.В. Синтез и исследование новых нитратных комплексов циркония. // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003». Секция «Фундаментальное материаловедение». Москва. Тезисы докладов. 2003. С. 407.

16. Лучков И.В., Ванецев А.С., Фёдорова А.А. Синтез оксидных катализаторов в микроволновом поле. // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003». Секция «Фундаментальное материаловедение». Москва. Тезисы докладов. 2003. С. 398-399.

17. Фёдорова А.А., Кузнецова Н.Р., Романов И.А., Паламарчук Д.В. Первые нитратные комплексы d-металлов с цепочечным строением. // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004». Секция «Химия». Москва (12-15 апреля 2004 г.). Тезисы докладов. 2004. С. 33.

18. N.T. Vasenin, A.A. Fedorova, V.F. Anufrienko, T.V. Larina, I.V. Morozov, Z.R. Ismagilov. New synthetic way to $CuO-ZrO_2$ catalysts and their investigation by EPR and ESDR. // 3-d Russia-China seminar on catalysis. Novosibirsk (April 17-19, 2004). 2004. P. 51-51.

19. Petrov M.N., Lyubushkin R.A., Morozov I.V., Fedorova A.A., Burdeynaya T.N., Tretyakov V.F. New synthetic way to catalysts with spinel structure.

// The Second International Conference Highly-organized catalytic systems (HOCS-2004). Moscow, Russia, June 14-17, 2004. Book of abstracts. P. 61.

20. I.V. Morozov, A.A. Fedorova, A.V. Knotko, O.R. Valedinskaja, E. Kemnitz. Preparation of oxide catalysts with spinel structure by using molten ammonium nitrate. // 7-th International Workshop High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering (MSU-HTSC VII). Moscow, Russia (June 20-25, 2004). Proceedings. P-85.

21. Морозов И.В., Фёдорова А.А., Кемнитц Е. Новый метод синтеза ZrO_2 -содержащих катализаторов окисления метана. // *Материалы международной конференции «Общие проблемы физической химии»*. Донецк (30 августа – 2 сентября 2004 г.). 2004. С. 13.

22. I.V. Morozov, A.A. Fedorova, A.V. Knotko, O.R. Valedinskaja, E. Kemnitz. Interaction of 3d-metal hydrated nitrates with NH_4NO_3 during heating. // VI. Solid State Chemistry. Prague, Czech Republic (September 13-17, 2004). Book of Abstracts. P. 81.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке фонда Леонарда Эйлера (DAAD, Германия) и при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 01-03-33306-а, № 03-03-42965-з, № 04-03-32734-а, № 04-03-42749-з). Автор диссертационной работы искренне благодарит *проф. Э. Кемница* (Институт химии Берлинского университета им. Гумбольдтов) за предоставленную возможность для экспериментальной работы и сбора литературных данных; *д.х.н., проф. С.И. Троянова* за помощь в проведении рентгеноструктурного эксперимента, за ценные советы и помощь в работе; *д.х.н. В.Ф. Ануфриенко* и *Н.Т. Васенина* за съёмку спектров ЭПР и ЭСДО оксидных образцов, помощь в интерпретации полученных спектров, ценные замечания и советы и поддержку в работе; *Т.В. Ларину* за съёмку спектров ЭСДО оксидных образцов; *О.Р. Валидинскую* и *к.х.н. Т.Б. Шаталову* за проведение ДТА и ТГА образцов; *к.х.н. А.Г. Вересова*, *к.х.н. А.В. Кнотько*, *к.х.н. М.А. Новожилова* за проведение съёмки микрофотографий оксидных образцов методом электронной микроскопии; *к.х.н., доц. Ф.М. Спиридонова* и *к.х.н. Ю.А. Великодного* за проведение РФА; *Е. Лиске* (Институт химии Берлинского университета им. Гумбольдтов) за измерение каталитической активности образцов в реакции окисления метана. Особенную благодарность автор выражает своему научному руководителю к.х.н., доценту *И.В. Морозову* за огромную помощь в обсуждении работы, внимательное отношение и моральную поддержку, а также всем сотрудникам, аспирантам и студентам лаборатории направленного неорганического синтеза за ценные советы и замечания.

•
•

№ 1 0 0 8 9

РНБ Русский фонд

2006-4

6958

Подписано в печать 19.05. 2005 года. Заказ № 26 .

Формат 60x90/16. Усл. печ. л. 1,5 . Тираж 130 экз.

Отпечатано на ризографе в отделе оперативной печати и информации
Химического факультета МГУ.