На правах рукописи

Грибов Павел Александрович

СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ДЕКАГИДРАТОВ ОКСАЛАТОВ ИТТРИЯ И ЛАНТАНОИДОВ

1.4.15. Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Научный руководитель: кандидат химических наук
Матвиенко Александр Анатольевич

Официальные оппоненты: **Звеков Александр Андреевич**, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет», профессор кафедры химии твердого тела и химического материаловедения

Бедило Александр Федорович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», старший научный сотрудник отдела материаловедения и функциональных материалов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «9» апреля 2025 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета 24.1.148.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: http://www.solid.nsc.ru.
Автореферат разослан «_____» марта 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук Шахтшнейдер Татьяна Петровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Протекание твердофазной химической реакции можно разделить на две стадии: стадия изменения химического состава (химическая стадия) и стадия изменения структуры (структурная стадия). Протекание химической стадии задает условия превращения, а механизм структурной стадии определяет структуру, морфологию и микроструктуру продукта реакции. При твердофазных химических реакциях из-за несоответствия структур продукта и реагента на межфазной границе (МГ) возникают механические напряжения. Величина и характер распределения напряжений зависят от механизма структурного превращения. Напряжения могут оказывать существенное влияние на протекание процесса. Релаксация напряжений может приводить к образованию дефектов, пластической деформации, изменению строения МГ и реакционной способности вещества. Достижение критического значения напряжений приводит к разрушению и, соответственно, изменению морфологии вещества. Для химической реакции, идущей с уменьшением объема, откол частицы продукта на МГ открывает свежую реакционную поверхность и уменьшает диффузионные пути, что приводит к увеличению скорости реакции – это пример положительной обратной связи между реакцией и вызываемыми ею механическими напряжениями. Поскольку механизм структурной стадии определяет структуру и морфологию продукта и влияет на кинетику реакции, изучение механизмов структурных фазовых переходов в общем случае и при протекании твердофазных химических реакций в частности имеет важнейшее значение для развития теорий и методик твердофазного синтеза.

Все вышесказанное применимо к реакциям термического разложения твёрдых веществ. Эти реакции традиционно используются в препаративной химии твердого тела для получения высокодисперсных частиц металлов и оксидов. Термическое разложение оксалатов РЗЭ является удобным методом синтеза оксидов РЗЭ, имеющих большое значение в материаловедении. Для управления свойствами образующегося при термическом разложении продукта, такими как морфология, дисперсность и пористость, необходимо понимание механизма разложения, а именно процессов, происходящих при структурном превращении.

Разработанность темы исследования

В литературе имеется множество публикаций, посвященных изучению термического разложения твердых веществ. Однако наблюдается явный дефицит работ, направленных на исследование механизма структурных превращений при

термическом разложении, влияния стадийности и условий реакции на морфологические и микроструктурные характеристики конечных продуктов, что существенно ограничивает применение термического разложения для контролируемого синтеза продуктов с заданными свойствами.

Начиная с прошлого века, предлагаются и развиваются различные кристаллографические теории для описания структурных превращений. Одна из таких − феноменологическая теория мартенситной кристаллографии (ФТМК), разработанная в середине XX века для описания мартенситных превращений [1]. ФТМК включает два принципа: 1) существует деформация, в результате которой структура реагента превращается в структуру продукта, и между двумя структурами существует соответствие; 2) изменение формы при превращении должно быть деформацией с инвариантной плоскостью, и граница должна располагаться вдоль этой плоскости, что обеспечивает минимизацию напряжений, вызванных превращением. ФТМК позволяет предсказывать положение границы из анализа тензора деформации структуры. ФТМК способна описывать и предсказывать кристаллографические характеристики подавляющего большинства мартенситных превращений.

Разработанная недавно топологическая модель (ТМ) мартенситных превращений также способна решать эти задачи [1]. ТМ описывает структуру и механизм движения МГ. В ТМ граница представляет собой ряд параллельных террас, которые являются участками когерентного сопряжения двух фаз. Одним из постулатов ТМ является отсутствие дальнодействующих напряжений, вызванных когерентным сопряжением двух решеток. Граница пронизана массивом дислокаций превращения, при движении которых вдоль плоскости террас осуществляется сдвиговое превращение одной решетки в другую. Дислокации превращения проявляют ступенчатый характер и, тем самым, разделяют террасы ступенями. Массив ступеней создает на макроскопическом масштабе плоскость МГ, которая отклонена от плоскости террас на определенный угол. ТМ позволяет рассчитать положение границы на основании структурных данных двух фаз и предположения о плоскости террас. Плоскости террас, как правило, являются плоскостями с малыми индексами.

Применение ФТМК и ТМ в основном ограничивается описанием полиморфных превращений, реже используется для описания химических реакций распада твердых растворов в металлах. Для широкого класса реакций типа $A_{тв} \leftrightarrow B_{тв} + C_{газ}$ отсутствуют работы, в которых была бы показана возможность использования ФТМК и ТМ для описания структурных превращений при реакции.

Целью работы является исследование структурных превращений при термическом разложении декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов и поиск способов управления структурными и морфологическими изменениями при реакции.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

1. Определить последовательность химических превращений, изменение фазового состава и морфологии на каждой стадии реакции при термическом разложении декагидрата оксалата иттрия.
2. Изучить механизмы структурных превращений при дегидратации декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов.
3. Найти факторы, определяющие изменение структуры и морфологии продукта дегидратации декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов.

Методология и методы исследования

Исследование включало в себя следующие этапы:

1. Синтез и характеризация синтезированных веществ: получение кристаллов декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов; изучение фазового состава синтезированных веществ с помощью РФА; исследование морфологии полученных кристаллов с помощью оптической микроскопии; определение огранки кристаллов и уточнение структуры декагидрата оксалата иттрия с помощью РСА.
2. Определение последовательности превращений при реакции термического разложения декагидрата оксалата иттрия: стадийность процесса и состав продуктов были определены с помощью синхронного термического анализа и in situ РФА при нагревании.
3. Исследование дегидратации декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов: наблюдения морфологических изменений при дегидратации, включая in situ наблюдения, были проведены с помощью оптической микроскопии, структурные изменения были исследованы с помощью РФА, структуры гексагидратов оксалата иттрия и ориентационные соответствия между фазами были определены с помощью РСА, механизмы превращения декагидрата оксалата иттрия в гексагидраты были описаны с помощью современных кристаллографических теорий мартенситных превращений.
4. Исследование дегидратации гексагидратов оксалата иттрия и термолиза оксалата: морфологические изменения при реакциях были исследованы с помощью СЭМ, микроструктурные изменения были исследованы с помощью адсорбционного метода измерения удельной поверхности и ПЭМ.

Научная новизна

1. В работе показано, что структурные превращения при дегидратации декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов имеют основные особенности, характерные для мартенситных превращений. Показано, что изменение формы кристаллов полностью соответствует деформации структуры при реакции, и кристаллографические теории мартенситных превращений позволяют предсказать расположение межфазной границы и описать её строение.

2. Впервые предложено три варианта эволюции структуры при дегидратации декагидратов оксалатов лантаноидов. Варианты превращения различаются изменениями металл-оксалатного каркаса и характером удаления воды. Показано, что главную роль в реализации варианта превращения играет размер катиона.

3. Показано, что изменение условий реакции (давление паров воды), радиационные дефекты, примесные катионы скандия и молекулы растворителя, заменяющие молекулы воды, приводят к изменению варианта структурного превращения при дегидратации декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов и существенно изменяют морфологию продукта реакции.

Теоретическая и практическая значимость работы

Успешное применение кристаллографических теорий мартенситных превращений, разработанных для полиморфных фазовых переходов, для описания экспериментальных наблюдений при дегидратации декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов свидетельствует об общей природе явлений, происходящих при структурных превращениях, в различных процессах.

Понимание механизмов твердофазных химических реакций и выявление факторов, определяющих их протекание, открывает новые пути создания материалов. Введение в кристаллическую решетку декагидратов оксалатов РЗЭ дефектов различной природы позволяет контролировать изменение морфологии кристаллов при термическом разложении. Поскольку оксалаты РЗЭ являются удобными прекурсорами для получения оксидов, уже применяющихся в различных областях науки и техники и имеющих потенциал для будущих применений, то управление морфологией оксидов РЗЭ, получаемых при разложении оксалатов, является перспективным путем создания новых материалов с заданными свойствами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Определена последовательность превращений при термическом разложении декагидрата оксалата иттрия: $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$ − $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}6H_2O$ − $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}3H_2O$ − $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}2H_2O$ – $(YO)_2CO_3$ – Y_2O_3. Определены структуры

$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$, моноклинной модификации $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ и уточнены структуры $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, триклинной модификации $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$. Эволюция морфологии и микроструктуры продуктов разложения объяснена на основе анализа объемной усадки на разных стадиях реакции.

2. Структурные превращения при дегидратации $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ с образованием триклинной и моноклинной модификаций $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ происходят по мартенситному механизму. При превращении наблюдается изменение формы кристаллов, которое соответствует деформации структуры при реакции. Применение кристаллографических теорий мартенситных превращений является эффективным для кристаллографического описания структурного превращения и строения межфазной границы при дегидратации $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$.

3. При дегидратации декагидратов оксалатов лантаноидов и иттрия в зависимости от размера катиона реализуются три варианта структурных превращений, связанных с различными изменениями металл-оксалатного каркаса и различным характером удаления воды.

4. Механические напряжения, возникающие при дегидратации декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов, определяют ориентацию межфазной границы и морфологию продукта реакции, а также существенно влияют на скорость реакции и способны изменить вариант структурного превращения.

5. Изменение условий реакции (давление паров воды), радиационные дефекты, примесные катионы скандия и молекулы растворителя, заменяющие молекулы воды, приводят к изменению варианта структурного превращения и существенно изменяют морфологию продукта реакции при дегидратации декагидратов оксалатов лантаноидов и иттрия.

Личный вклад автора

Диссертация основана на результатах, полученных лично автором или при его непосредственном участии. Автором проведен поиск, анализ и обобщение литературных данных. Эксперименты проведены или автором самостоятельно, или при его участии. Разработка плана исследования, анализ полученных результатов, формулировка выводов выполнены автором совместно с научным руководителем. Подготовка материалов к публикации проводилась автором совместно с соавторами.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность результатов обеспечена корректным применением традиционных и современных физико-химических методов исследования

твердых веществ. Полученные экспериментальные данные являются воспроизводимыми и согласованными между собой.

Апробация результатов

Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных всероссийских и международных конференциях: IX International Conference of Young Scientists on Chemistry «MENDELEEV 2015» (Saint-Petersburg, 2015); II Всероссийской конференции (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015); 29th European Crystallographic Meeting (Rovinj, Croatia, 2015); 53 и 54 Международных научных студенческих конференциях МНСК−2015, 2016 (Новосибирск, 2015, 2016); First Middle-Eastern Material Science Conference (Abu Dhabi, 2016); VIII Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2016); Российско–Японской конференции "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures–2016" (Новосибирск, 2016); VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи НАНО−2016 (Москва, 2016); III Всероссийской конференции (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск, 2019), VI Всероссийской конференции с международным участием «Российский день редких земель-2020» (Новосибирск, 2020).

Работа выполнена в Институте химии твёрдого тела и механохимии СО РАН в рамках государственного задания (номер гос. регистрации темы 121032500059-4) и при поддержке гранта РФФИ 16-33-60093, гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-8390.2016.3 (2016-2017 гг.).

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 17 работ, из них 4 статьи в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и международные базы данных Web of Science и Scopus, и 13 тезисов в сборниках трудов российских и международных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Диссертация представлена на 171 странице, содержит 19 таблиц, 84 рисунка и 13 приложений. Список цитируемой литературы включает 119 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении показана актуальность исследования, сформулированы цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту, новизна работы, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертации.

Во второй главе перечислены и описаны инструментальные методы, реактивы, методики синтеза веществ и выращивания кристаллов, термического разложения и введения дефектов.

В третьей главе описываются и обсуждаются полученные результаты.

В работе были получены монокристаллы $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$, определена их огранка и уточнена структура. Координационный полиэдр иттрия включает 9 атомов кислорода, 6 атомов от оксалат-ионов и 3 атома от молекул воды (Рисунок 1 а). Оксалат-ионы координируют по 2 катиона и соединяют их в шестичленные кольца. Кольца образуют иттрий-оксалатный слой (Рисунок 1 б). Две молекулы внешнесферной воды располагаются между слоями и внутри слоя и частично занимают четыре кристаллографические позиции.

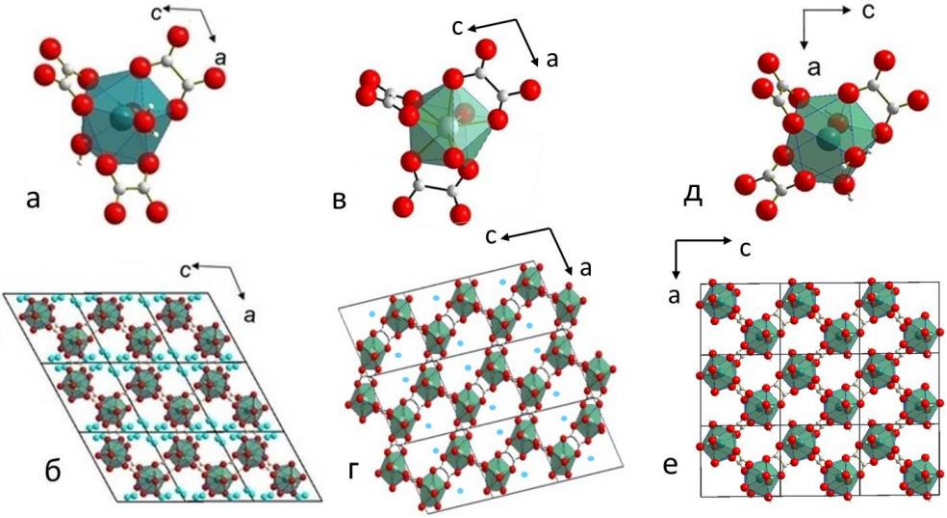

Рисунок 1. Структура $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$: а – кислородный полиэдр вокруг катиона иттрия, б – (010) иттрий-оксалатный слой; структура триклинного $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}6H_2O$: в – кислородный полиэдр вокруг катиона иттрия, г – фрагмент иттрий-оксалатного слоя; структура моноклинного $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}6H_2O$: д – кислородный полиэдр вокруг катиона иттрия, е – фрагмент иттрий-оксалатного слоя (голубым обозначены внешнесферные молекулы воды).

С помощью термического анализа и in situ рентгеновского дифракционного эксперимента была определена следующая последовательность термического разложения $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$: $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O \rightarrow Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}6H_2O \rightarrow Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}3H_2O \rightarrow Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}2H_2O \rightarrow (YO)_2CO_3 \rightarrow Y_2O_3$.

С помощью оптического микроскопа было обнаружено, что кристаллы $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$ при дегидратации претерпевают изменения. На тонком пластинчатом кристалле появляется полоска новой фазы, которая проходит по всему сечению кристалла и, постепенно расширяясь, меняет угол между гранями кристалла (Рисунок 2). В результате реакции кристалл меняет форму.

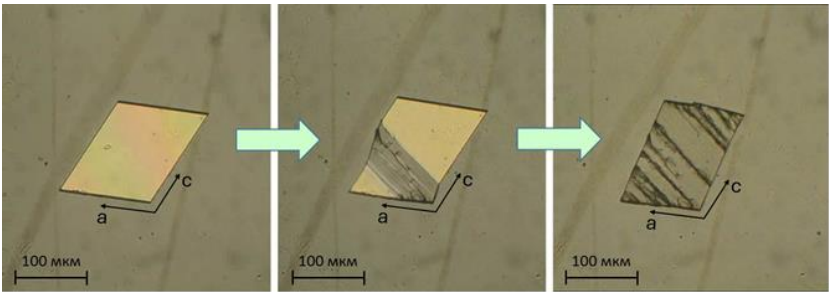

Рисунок 2. Изменение формы кристалла $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$ при дегидратации на воздухе на грани (010).

Продуктом реакции является триклинный гексагидрат (Рисунок 1 в, г), его структура была уточнена. В триклинном гексагидрате ионы иттрия координируют 8 атомов кислорода: при дегидратации одна из трёх молекул воды уходит из полиэдра. Также при реакции структура теряет половину внешнесферных молекул воды.

Был проведен рентгеноструктурный анализ кристалла, который содержал области гексагидрата и декагидрата. Из анализа дифракционных картин были определены ориентационные соответствия между фазами: $(10\text{-}2)_{10}//(10\text{-}2)_6$, $[201]_{10}//[201]_6$, $[010]_{10}//[010]_6$ (для удобства сравнения структур декагидрата и гексагидрата мы использовали A−центрированную решетку гексагидрата).

Однородное изменение формы претерпевшей превращение области кристалла является признаком мартенситного превращения. При мартенситном превращении перестройка структуры осуществляется бездиффузионным перемещением атомов в результате однородной сдвиговой деформации за счет движения вдоль когерентной/полукогерентной МГ дислокаций превращения, перемещающих атомы из позиций структуры реагента в позиции структуры

продукта. Такое превращение всегда сопровождается наличием ориентационных соответствий между фазами. Деформация структуры при мартенситном превращении имеет большую сдвиговую компоненту, и связанная с этим энергия деформации имеет преобладающее влияние на характеристики превращения, такие как ориентация МГ и кинетика превращения.

Поскольку кристаллы $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$ при дегидратации изменяют форму, было сделано предположение, что структурное превращение при реакции протекает по мартенситному механизму.

Структурные данные и ориентационные соответствия были использованы для расчета параметров эллипсоида деформации структуры при превращении, который проводился с помощью оригинальной программы Supertenzor (ИХТТМ СО РАН). Из анализа изменения формы кристалла в результате реакции (Рисунок 2) был рассчитан эллипс деформации формы кристалла в плоскости (010). Параметры эллипсов деформации структуры и формы кристаллов в плоскости (010) показывают, что эти деформации совпадают. Таким образом, наблюдаемое в результате превращения декагидрата в триклинный гексагидрат изменение формы кристалла определяется изменением кристаллической структуры, т.е. морфология продукта зависит от механизма структурного превращения.

Из ориентации линий пересечения МГ с разными гранями кристалла было найдено ее положение. Плоскость МГ имеет индексы близкие к (−7 −5 11). С помощью программы Supertenzor по алгоритму ФТМК было рассчитано положение инвариантной плоскости. Наблюдаемая МГ отклонена от инвариантной плоскости примерно на 2°.

Ближайшая к МГ плоскость с малыми индексами − (−1 −1 2), а направление [201] наиболее близко к линии пересечения МГ и грани (010). Можно предложить следующий механизм превращения. (010) иттрий-оксалатный слой декагидрата можно превратить в слой гексагидрата, если иттрий-оксалатные цепи, расположенные вдоль [201], сдвигать относительно друг друга (Рисунок 3). Величина сдвига определяет вектор

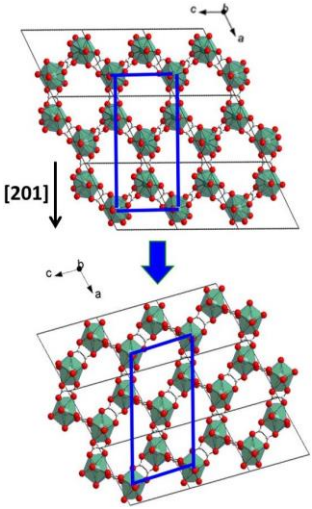

Рисунок 3. Структурное превращение $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$ в триклинный гексагидрат (молекулы внешнесферной воды не показаны, чёрной стрелкой показано направление сдвига иттрий-оксалатных цепей).

Бюргерса дислокаций превращения. Трёхмерная структура гексагидрата получается при таком сдвиге в плоскости (−1 −1 2) или (1 −1 −2). Действительно, на грани (100) наблюдаются две ориентации продукта реакции, симметричные относительно оси второго порядка, расположенной вдоль ***b***.

С помощью ТМ была найдена ориентация МГ на грани (010), обеспечивающая минимальные напряжения при превращении. Найденная ориентация границы близка (отклонение около 1,3°) к наблюдаемой в эксперименте.

При наблюдении дегидратации кристаллов $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$ в силиконовом масле (в этом случае отвод воды от кристалла затруднен, и реакция проходит в квазиравновесных условиях) было обнаружено новое, морфологически отличное от предыдущего превращение (Рисунок 4), при котором превратившиеся области кристалла тоже меняли форму. Продукт этого превращения − моноклинный гексагидрат, его структура была определена. В моноклинном гексагидрате, как и в декагидрате, ионы иттрия координируются 9 атомами кислорода (Рисунок 1 д), иттрий-оксалатный слой имеет ячейки прямоугольной формы (Рисунок 1 е), в структуре полностью отсутствует внешнесферная вода.

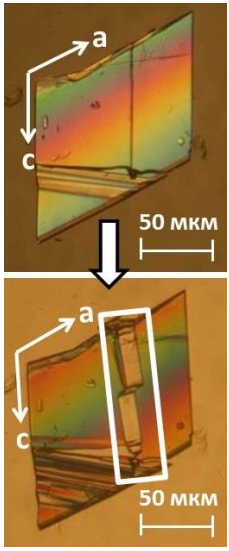

Рисунок 4. Изменение формы кристалла $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$ при дегидратации в силиконовом масле на грани (010) (белым прямоугольником отмечено выделение моноклинного гексагидрата).

Структурное превращение $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$ в моноклинный гексагидрат было изучено аналогично вышеописанному с образованием триклинного гексагидрата. Были определены ориентационные соответствия между декагидратом и моноклинным гексагидратом: $(100)_{10}$ // $(100)_6$, $[001]_{10}$ // $[001]_6$, $[010]_{10}$ // $[010]_6$. Сравнение эллипсов деформации структуры и формы кристаллов в плоскости (010) показало, что и в этом случае изменение формы кристалла определяется изменением кристаллической структуры. Моноклинный гексагидрат можно получить из декагидрата в результате сдвига расположенных вдоль [001] иттрий-оксалатных цепочек в направлении [00−1] на половину параметра ***c*** в плоскости (100) (Рисунок 1 б, е). С помощью ФТМК и ТМ была найдена ориентация границы, обеспечивающая минимальные напряжения при превращении, и результаты расчётов совпали с положением границы, наблюдаемой на грани (010).

Можно сделать вывод, что перестройка структуры при дегидратации $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ с образованием двух гексагидратов происходит по сдвиговому механизму, аналогичному наблюдаемому при мартенситных фазовых переходах. Полученные экспериментальные данные хорошо описываются в рамках современных кристаллографических теорий мартенситных превращений. ФТМК и ТМ достаточно хорошо предсказывают положение МГ, которое обеспечивает минимизацию механических напряжений при превращении.

При дегидратации порошка $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ образуется смесь двух фаз гексагидрата. При быстрой дегидратации (низкая влажность, «на воздухе») преимущественно образуется триклинный гексагидрат, при медленной дегидратации (повышенная влажность, проведение реакции в негерметично закрытом бюксе − квазиравновесные условия) − моноклинный гексагидрат. Давление паров воды является фактором, определяющим фазовый состав продукта дегидратации $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$.

Были изучены морфология и микроструктура продуктов термического разложения $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ на каждой стадии реакции. Эволюция морфологии и микроструктуры вещества была объяснена на основе анализа объемных усадок на различных стадиях реакции. Изменения морфологии образцов наиболее выражены при образовании гексагидратов. При образовании триклинного гексагидрата (усадка −18.6%) кристаллы разрушаются преимущественно на пластинчатые блоки с размером ~100 мкм (Рисунок 5 а). При образовании моноклинного гексагидрата (усадка −20.4%) преимущественно образуются более изометричные частицы с размером несколько десятков микрон (Рисунок 5 б). Различие морфологии частиц гексагидратов при близких по величине объемных усадках объясняется различными деформациями при структурном превращении. На этой стадии удельная поверхность продукта равна примерно 1 $м^2/г$. Дальнейшие стадии дегидратации не приводят к существенным морфологическим изменениям. Объемная усадка при образовании тригидрата (−16.4% из триклинного и −14.5% из моноклинного гексагидратов) не превышает усадку на предыдущей стадии.

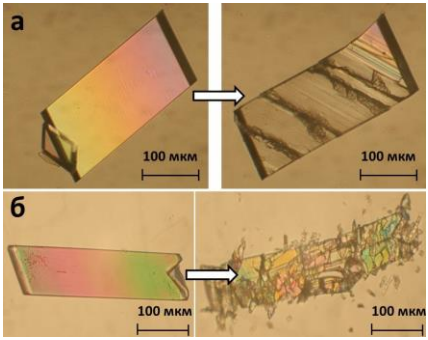

Рисунок 5. Разрушение кристаллов $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ при дегидратации: а – образование триклинного гексагидрата, б – образование моноклинного гексагидрата.

При превращении тригидрата в дигидрат усадка практически отсутствует. Анализ усадок объясняет отсутствие значительного разрушения кристаллов при последовательном образовании тригидрата и дигидрата. После образования дигидрата удельная поверхность равна 3−5 $м^2/г$. Наибольшее изменение объёма (около −70%) происходит при разложении оксалата с образованием оксикарбоната иттрия. На этой стадии происходит увеличение удельной поверхности до 60−90 $м^2/г$. В результате реакции образуются нанометровые частицы продукта, но, несмотря на большую усадку, исходные частицы сохраняют внешнюю форму и размер, т.е. при реакции образуется псевдоморфоза. Изменение объема при разложении реализуется в появлении пор внутри псевдоморфозы. Превращение оксикарбоната в оксид иттрия характеризуется меньшим, чем на предыдущей стадии, изменением объёма (около −23%), что не приводит к увеличению дисперсности. Наблюдается даже небольшое снижение удельной поверхности до 50−60 $м^2/г$. На этой стадии образец не претерпевает морфологических изменений. Можно сказать, что конечный продукт разложения − оксид иттрия − представляет собой псевдоморфозу частиц, образовавшихся на самой первой стадии термического разложения − при образовании гексагидрата (Рисунок 6). Частицы оксида иттрия наследуют морфологические отличия, приобретенные на стадии образования гексагидрата.

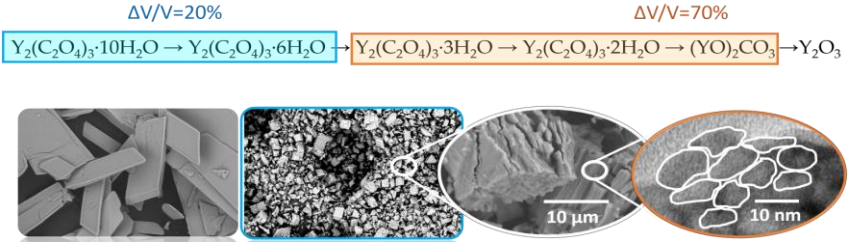

Рисунок 6. Схема эволюции морфологии и микроструктуры при термическом разложении $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$.

При исследовании дегидратации изоструктурных декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов было обнаружено три типа превращений. Два из трех типов превращений были рассмотрены на примере $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. Как отмечалось ранее, морфология продукта при образовании моноклинного и триклинного гексагидратов значительно различаются (Рисунок 5). Третий тип превращения имеет отличные от предыдущих морфологические изменения кристаллов: на грани (010) не наблюдается какого-либо изменения формы, на

грани (100) наблюдается сжатие кристалла вдоль оси ***b*** (перпендикулярно металл-оксалатным слоям). Структура продукта этого типа превращения неизвестна вследствие его рентгеноаморфности. Третий тип превращения наблюдается при быстрой дегидратации (низкая влажность) декагидратов оксалатов лантаноидов начала ряда. Детально это превращение было изучено на примере $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ в работе [2]. Нами такое же поведение было обнаружено в случае декагидратов оксалатов лантана и празеодима. Механизм этого структурного превращения, предположительно, заключается в сближении металл-оксалатных слоев при удалении части внешнесферных молекул воды и последующем связывании слоев путем образования димеров из координационных полиэдров [2]. Полиэдры соединяются по ребру, когда молекула воды из каждого полиэдра удалится, а ее место займет «кислородная» вершина из полиэдра соседнего слоя. Связывание, по всей видимости, происходит неупорядоченно, что приводит к образованию рентгеноаморфного продукта. При таком превращении металл-оксалатные слои не деформируются или деформируются незначительно. Для декагидратов оксалатов лантаноидов начала ряда такое превращение характерно, по-видимому, ввиду наибольшего размера катиона и, соответственно, наибольшего размера его координационного полиэдра. При сближении металл-оксалатных слоев большие полиэдры способны «дотянуться» друг до друга и образовать связь.

Для декагидратов оксалатов иттрия и эрбия при быстрой дегидратации характерно образование триклинного гексагидрата с изменением строения координационного полиэдра. По-видимому, в случае этих соединений размер катиона настолько мал, что координационный полиэдр с 9 вершинами становится напряженным. При определенных условиях полиэдр теряет устойчивость и «выбрасывает» один лиганд – молекулу воды.

Продуктом дегидратации декагидратов оксалатов средних лантаноидов (Sm, Eu, Tb) является моноклинный гексагидрат, изоструктурный моноклинному $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$. Превращение происходит с сохранением строения координационного полиэдра. В случае этих декагидратов, по-видимому, размер катиона достаточно большой, чтобы его координационный полиэдр был устойчивым и не терял молекулу воды при дегидратации, но недостаточно большой, чтобы образовывать связи между полиэдрами соседних металл-оксалатных слоев. К тому же, при медленной дегидратации (высокая влажность) всех исследованных в данной работе декагидратов наблюдалось образование моноклинного гексагидрата. Можно предположить, что моноклинный гексагидрат является термодинамически стабильным продуктом, триклинный

гексагидрат и рентгеноаморфный продукт являются метастабильными, и их образование обеспечено большей скоростью роста, по сравнению с моноклинной фазой, вследствие меньших структурных деформаций при превращении.

Таким образом, при дегидратации декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов реализуются три типа структурных превращений (Рисунок 7). В процессе этих превращений наблюдаются различные морфологические изменения кристаллов предшественника, и образуются продукты с разной структурой. Характер изменения структуры зависит от размера катиона и давления паров воды при дегидратации.

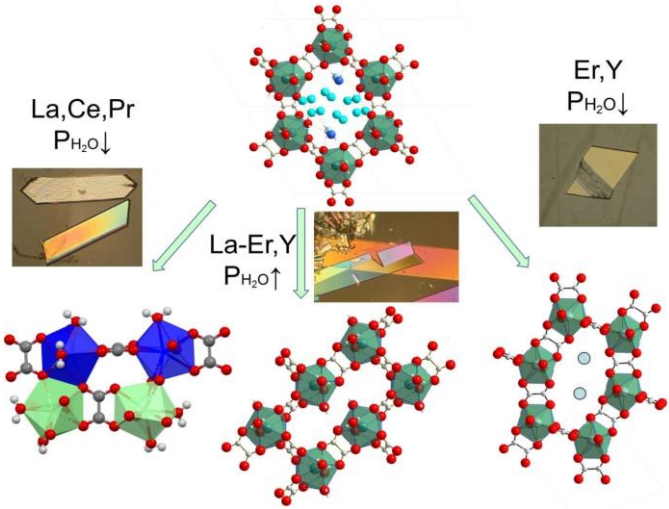

Рисунок 7. Три типа структурных превращений при дегидратации декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов.

Поскольку мартенситный механизм структурной стадии при дегидратации декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов имеет дислокационную природу, можно предположить, что на превращение можно повлиять путем создания структурных дефектов, являющихся стопорами дислокаций превращения.

Влияние радиационных дефектов на структурное превращение при дегидратации показано на примере $Eu_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$. В поведении облученных рентгеновскими лучами кристаллов при нагревании были обнаружены существенные отличия, по сравнению с исходными: МГ не наблюдалась, изменение формы кристалла отсутствовало (Рисунок 8). Морфологически это превращение чрезвычайно похоже на превращение декагидратов оксалатов La,

Ce, Pr при быстрой дегидратации. Вероятно, превращение идет по аналогичному механизму. По всей видимости, образованные при облучении дефекты блокируют движение дислокаций превращения, что приводит к изменению механизма структурной перестройки. О процессе возникновения и природе дефектов нами было сделано следующее предположение. Облучение с некоторой вероятностью приводит к потере электронов оксалат-ионом и его распаду на две молекулы CO_2, а электроны локализуются на ионе европия, изменив его степень окисления с 3^+ на 2^+.

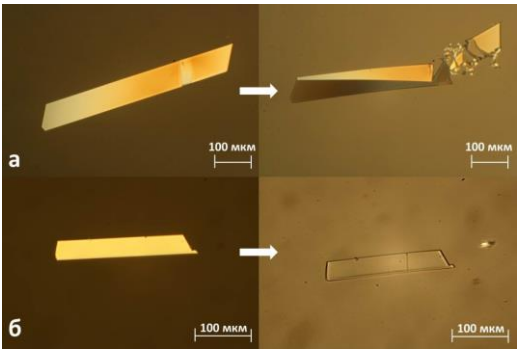

Рисунок 8. Изменение кристалла $Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ на грани (010) при дегидратации: а – дегидратация исходного вещества с образованием моноклинного гексагидрата и изменением формы; б – дегидратация вещества после облучения без изменения формы.

Влияние катионной примеси на структурное превращение при дегидратации было показано с помощью допирования Sc^{3+} в $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. РФА показал, что продукт дегидратации декагидрата смешанного оксалата является рентгеноаморфным (Рисунок 9). Минимальная концентрация скандия, при которой продукт получается рентгеноаморфным, приблизительно равна 10%. Вероятно, структурное превращение при дегидратации $(Sm_{0.9}Sc_{0.1})_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ протекает аналогично превращению в оксалатах La, Ce, Pr. По всей видимости, ионы скандия искажают решетку оксалата самария, и эти искажения, выступая стопорами дислокаций превращения, приводят к изменению структурного превращения.

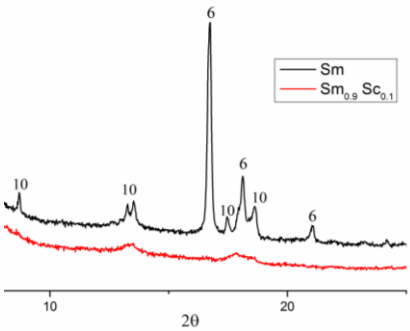

Рисунок 9. Дифрактограммы продуктов дегидратации $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (10 – пики декагидрата, 6 – пики гексагидрата) и $(Sm_{0.9}Sc_{0.1})_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$.

Была сделана попытка ввести стопоры дислокаций превращения путем замены молекул воды на молекулы других веществ. Для этого кристаллы $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ выдерживали в ацетонитриле и этаноле. После выдержки вещество, как показал РФА, оставалось декагидратом, однако кристаллы при дегидратации превращались иначе – аналогично превращению с образованием рентгеноаморфного продукта (Рисунок 10). Термический анализ с масс-спектрометрией показал, что при дегидратации выдержанных в ацетонитриле кристаллов регистрируются ионные токи осколков ионизации воды и ацетонитрила, которые выделяются из образца одновременно. По интегралам пиков ионных токов сделана оценка содержания ацетонитрила в декагидрате, и получено значение, равное ~ 1,5 мольным % от содержания воды.

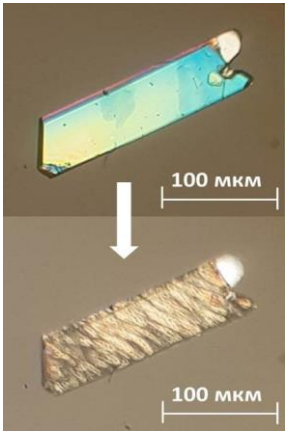

Рисунок 10. Превращение кристалла $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, выдержанного в этаноле, при нагревании.

Таким образом, внесение дефектов различной природы (радиационные дефекты, примесные ионы Sc^{3+}, замена молекул воды на органические растворители) в декагидраты оксалатов лантаноидов способно привести к изменению типа превращения при дегидратации. Мартенситное превращение вызывает активное разрушение кристаллов предшественника на мелкие частицы, как показано на рисунке 11 а. Подавление мартенситного превращения препятствует разрушению и сохраняет форму исходного кристалла. Так образуется псевдоморфоза, которая сохраняется при дальнейшем термическом разложении вплоть до оксида металла (Рисунок 11 б). Эти результаты открывают пути для управления морфологией частиц оксидов, получаемых при разложении оксалатов лантаноидов.

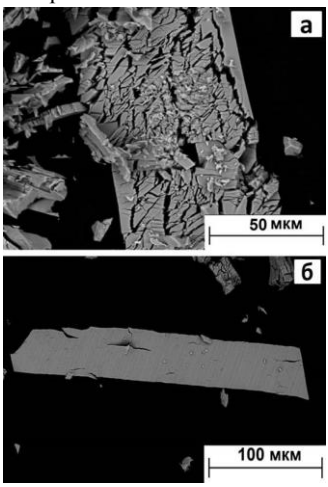

Рисунок 11. Сравнение морфологии продуктов разложения $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$: а – продукт дегидратации чистого $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, б – оксид самария, полученный в виде псевдоморфозы при разложении $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, выдержанного в ацетонитриле.

ВЫВОДЫ

1. Определена последовательность превращений при термическом разложении декагидрата оксалата иттрия: $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$ − $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}6H_2O$ − $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}3H_2O$ − $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}2H_2O$ – $(YO)_2CO_3$ – Y_2O_3. Впервые определены структуры $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}3H_2O$ и моноклинной модификации $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}6H_2O$; уточнены структуры $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$ и триклинной модификации $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}6H_2O$.

2. Показано, что на первой стадии дегидратации $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$ возможно образование двух полиморфных модификаций $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}6H_2O$. Давление паров воды является фактором, определяющим фазовый состав продукта реакции. При низком давлении паров воды преимущественно образуется триклинная фаза, а при высоком (в квазиравновесных условиях) – моноклинная фаза.

3. Предложен механизм структурного превращения при образовании моноклинной фазы $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}6H_2O$. В процессе дегидратации происходит удаление всех молекул внешнесферной воды и сдвиг иттрий-оксалатных цепочек, расположенных в плоскостях (100), примерно на половину параметра ***c*** в направлении [00−1].

4. Предложен механизм структурного превращения при образовании триклинной фазы $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}6H_2O$. В ходе реакции происходит потеря половины молекул внешнесферных воды и удаление одной молекулы воды из координационного полиэдра, что приводит к уменьшению координационного числа иона иттрия и изменению строения иттрий-оксалатного слоя. Триклинная фаза формируется в результате сдвига исходной структуры в плоскости (−1 −1 2) или (1 −1 −2) в направлении [201]. При этом получаются две ориентации продукта реакции, симметричные относительно оси второго порядка, расположенной вдоль ***b***.

5. Показано, что структурные превращения при образовании триклинной и моноклинной модификаций $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}6H_2O$ имеют особенности, характерные для мартенситных превращений. В результате превращения наблюдается изменение формы кристаллов, которое соответствует деформации структуры при реакции. Показана эффективность применения кристаллографических теорий мартенситных фазовых превращений для описания структурного превращения и строения межфазной границы при дегидратации $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$.

6. Определены основные факторы, влияющие на морфологию и микроструктуру оксида иттрия, получаемого при термическом разложении $Y_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$. Эволюция морфологии и микроструктуры продуктов

разложения объяснена на основе анализа объемной усадки на различных стадиях реакции. Конечный продукт реакции состоит из пористых агрегатов наночастиц Y_2O_3. Морфология агрегатов задаётся на первой стадии дегидратации при образовании $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ и определяется давлением паров воды. На стадии образования оксикарбоната иттрия происходит максимальное диспергирование образца, и формируется пористая микроструктура. Дальнейшее превращение оксикарбоната в оксид иттрия не приводит к увеличению дисперсности.

7. Показано, что при дегидратации декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов характер изменения структуры зависит от размера катиона. В случае лантаноидов начала ряда (La, Ce, Pr), имеющих наибольший размер катиона, при дегидратации характерно неупорядоченное связывание металл-оксалатных слоёв за счёт образования димеров из координационных полиэдров, что приводит к образованию рентгеноаморфного продукта. В случае средних лантаноидов (Sm, Eu, Tb) образуется моноклинная фаза гексагидрата в результате сдвигового превращения металл-оксалатного слоя с сохранением строения координационного полиэдра и удалением всех молекул внешнесферной воды. Для Y и Er, имеющих наименьший размер катиона, характерно образование триклинной фазы гексагидрата за счет сдвигового превращения металл-оксалатного слоя с изменением строения координационного полиэдра и удалением половины молекул внешнесферной воды.

8. Установлено, что механические напряжения, возникающие при дегидратации декагидратов оксалатов иттрия и лантаноидов, определяют ориентацию межфазной границы и морфологию продукта реакции, существенно влияют на скорость реакции и способны изменить вариант структурного превращения.

9. Показана возможность изменения варианта структурного превращения:

− при изменении условий дегидратации (давление паров воды) для $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$;

− при введении радиационных дефектов в структуру для $Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$;

− при введении малых (~1 мол.% от количества воды) количеств растворителей (этанол, ацетонитрил) в структуру для $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$;

− при введении 10 ат.% Sc^{3+} в структуру для $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$.

Список литературы

1. Zhang, M. X. Crystallographic features of phase transformations in solids / M. X. Zhang, P. M. Kelly // Progress in Materials Science. – 2009. – Vol. 54. – № 8. – P. 1101-1170.

2. Масленников, Д.В. Исследование факторов, определяющих морфологию и микроструктуру продуктов реакции термического разложения $(Ce_{1-x}Gd_x)_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (x = 0, 0.1): дис. ... канд.хим. наук: 02.00.21 / Масленников Даниэль Владимирович. − Новосибирск, 2020. − 140 с.

Публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых изданиях

1. Zakharov, B.A. Isostructural crystal hydrates of rare-earth metal oxalates at high pressure: From strain anisotropy to dehydration / B. A. Zakharov, **P. A. Gribov**, A. A. Matvienko, E. V. Boldyreva // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 2017. – Vol. 232. – №. 11. – P. 751-757.

2. **Gribov, P. A.** The study of structural and morphological changes during thermal decomposition of Y2(C2O4)3 10H2O / P. A. Gribov, A. A. Matvienko, B. A. Zakharov, S. A. Chizhik, A. A. Sidelnikov // Materials Today: Proceedings. – 2017. – Vol. 4. – №. 11. – P. 11470-11475.

3. **Gribov, P.** The effect of defects on structural transformation during dehydration of europium oxalate decahydrate / P. Gribov, A. Sidelnikov, A. Matvienko // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 25. – P. 467-469.

4. **Gribov, P.A.** Synthesis of nanocrystalline yttrium oxide and evolution of morphology and microstructure during thermal decomposition of Y2(C2O4)3·10H2O / P. A. Gribov, A. A. Sidelnikov, R. V. Belosludov, A. A Matvienko // Ceramics. – 2023. – Vol. 6. – № 1. – P. 16–29.

Тезисы докладов и материалы конференций:

1. **Gribov P.A.** The study of kinetics, structural and morphological changes during thermal decomposition of $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ // IX International conference of young scientists on chemistry „Mendeleev- 2015”, Saint Petersburg. – 2015. – P. 49.

2. **Грибов П.А.** Исследование кинетики, структурных и морфологических изменений при реакции термического разложения $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ // Материалы 53-ей Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» МНСК-2015, Новосибирск: НГУ. – 2015. – С. 147.

3. **Грибов П.А.**, Матвиенко А.А. Исследование структурных и морфологических изменений при реакции термического разложения $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ // Материалы II Всероссийской конференции «Горячие точки химии твёрдого тела: механизмы твёрдофазных процессов», Новосибирск: Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН. – 2015. – С. 119.
4. Matvienko A., Maslennikov D., **Gribov P.**, Chizhik S., Sidelnikov A., Zakharov B. Crystallographic features of the dehydration of samarium and yttrium oxalate decahydrates // 29th European Crystallographic Meeting, Rovinj. Acta Crystallographica Section A – 2015. – V. A71. – P. s86s87.
5. Матвиенко А.А., Масленников Д.В., **Грибов П.А.**, Захаров Б.А., Сидельников А.А., Чижик С.А. Сдвиговые структурные превращения при дегидратации кристаллогидратов // Материалы II Всероссийской конференции «Горячие точки химии твёрдого тела: механизмы твёрдофазных процессов», Новосибирск: Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН. – 2015. – С. 56.
6. Матвиенко А.А., Масленников Д.В., **Грибов П.А.**, Захаров Б.А., Сидельников А.А., Чижик С.А. Сдвиговые структурные превращения при дегидратации кристаллогидратов // Материалы VIII Национальной кристаллохимической конференции, Суздаль. – 2016. – С.60.
7. **Gribov P.A.**, Matvienko A.A., Chizhik S.A., Sidelnikov A.A., Zakharov B.A. The study of structural and morphological changes during thermal decomposition of $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ // The Russia-Japan Conference “Advanced Materials - 2016: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures”, Novosibirsk: Novosibirsk State University. – 2016. – P. 86.
8. **Грибов П.А.**, Матвиенко А.А. Исследование структурных и морфологических изменений в процессе термического разложения $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ // Материалы VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи, Москва: ИМЕТ РАН. – 2016. – С. 90.
9. **Грибов П.А.** Исследование структурных и морфологических изменений в процессе термического разложения $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ // Материалы 54-ой Международной научной студенческой конференции МНСК-2016, Новосибирск: НГУ. – 2016. – С. 129.
10. Sidelnikov A., Matvienko A., Chizhik S., Maslennikov D., **Gribov P.**, Chupakhin A., Zakharov B., Boldyreva E. Mechanical properties of solids and their reactivity // First Middle-Eastern Material Science Conference, NYU Abu Dhabi. – 2016. – P. 9.
11. **Грибов П.А.**, Матвиенко А.А., Захаров Б.А., Масленников Д.В., Чижик С.А., Сидельников А.А. Исследование структурных и морфологических изменений при термическом разложении ряда изоструктурных декагидратов оксалатов

$M_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (M = Y и лантаноиды) // Материалы III Всероссийской конференции «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам», Новосибирск: Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН. – 2019. – С. 52.
12. Матвиенко А.А., Сидельников А.А., Чижик С.А., Масленников Д.В., **Грибов П.А.**, Скрыпник А.С., Жихарева С.С. Влияние механизма формирования структуры продукта и механических явлений на морфологию и кинетику твёрдофазных реакций // Материалы III Всероссийской конференции «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам», Новосибирск: Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН. – 2019. – С. 27.
13. **Грибов П.А.**, Матвиенко А.А., Захаров Б.А., Масленников Д.В., Чижик С.А., Сидельников А.А. Исследование структурных и морфологических изменений при термическом разложении декагидратов оксалатов $M_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (M = РЗЭ) // Материалы Всероссийской конференции «VI Российский день редких земель», Новосибирск: ИНХ СО РАН. – 2020. – С. 18.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность и глубокую признательность своему научному руководителю к.х.н. Матвиенко А.А. за руководство и помощь на всех этапах исследования и подготовки диссертации.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИХТТМ СО РАН: д.х.н. Сидельникову А.А., к.х.н. Чижику С.А., к.х.н. Масленникову Д.В., к.х.н. Герасимову К.Б., к.ф.-м.н. Булиной Н.В., к.х.н. Ухиной А.В., Борисенко Т.А., д.ф.-м.н. Просанову И.Ю., к.х.н. Дребущак Т.Н., а также д.х.н. Захарову Б.А. (НГУ, ИК СО РАН), к.ф.-м.н. Герасимову Е.Ю. (ИК СО РАН) и Ito Shun (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Japan) за помощь в работе.