

УДК 546.41'46'881-31

ЯМР ^{51}V В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$

Н.А. Журавлёв, М.В. Ротермель, Т.И. Красненко, Р.Ф. Самигуллина

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
e-mail: Zhuravlev@ihim.uran.ru

Статья поступила 21 февраля 2013 г.

Методами ЯМР ^{51}V , ДТА и термогравиметрического анализа исследовано термическое поведение сложного пированадата марганца-никеля $\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$. Показано, что характер сверхтонких взаимодействий ^{51}V в пированадате марганца и твердых растворах на основе его полиморфных модификаций обусловлен структурно-активированным процессом обмена кислородом с газовой фазой.

Ключевые слова: пированадат марганца, пированадат никеля, ЯМР ^{51}V , фазовые переходы, ДТА, ТГ.

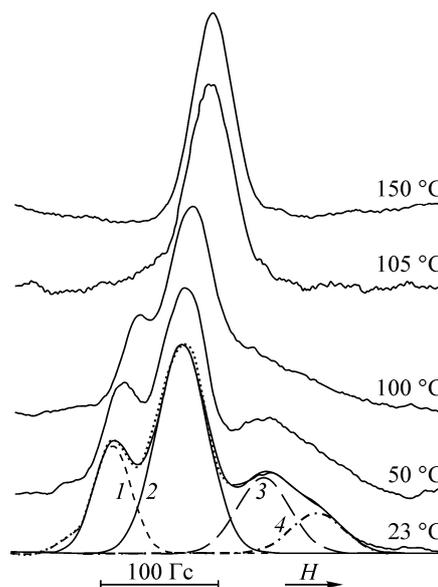
ВВЕДЕНИЕ

Ванадаты марганца имеют многообещающий потенциал практического использования: в электрохимических устройствах [1, 2], в качестве черного пигмента с высоким коэффициентом отражения в ИК области [3]. Принимая это во внимание, систематическое изучение сложных ванадатов марганца должно быть продолжено. Пированадат марганца претерпевает обратимый фазовый переход I рода при 28 °C [4, 5]. Низкотемпературная модификация $\alpha\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пр.гр. $P\bar{1}$ с параметрами при 20 °C: $a = 6,868(2)$, $b = 7,976(2)$, $c = 10,927(2)$ Å, $\alpha = 87,81(1)$, $\beta = 72,14(1)$, $\gamma = 83,08(1)^\circ$, $V = 564,5(5)$ Å³, $Z = 4$; $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ при 50 °C кристаллизуется в структуре тортвейтита и принадлежит моноклинной сингонии, пр.гр. $C2/m$ с параметрами кристаллической решетки $a = 6,7129(6)$, $b = 8,7245(5)$, $c = 4,9693(4)$ Å, $\beta = 103,591(8)^\circ$, $V = 282,88(4)$ Å³, $Z = 2$ [4]. Кристаллическая структура обеих модификаций $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ представлена сотообразными слоями Mn^{2+} , отделенными связанными попарно мостиковым кислородом группами $[\text{V}_2\text{O}_7]$. Угол $\text{V}-\text{O}_{\text{мост}}-\text{V}$ в ванадий-кислородных тетраэдрах для α -модификации меньше 180°, тогда как в $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ он развернут. Атомы ванадия в низкотемпературной модификации $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ занимают четыре кристаллографически неэквивалентные позиции, в $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ позиции V^{5+} эквивалентны [4]. Нами показано, что замещение Mn^{2+} ионами Ni^{2+} стабилизирует низкотемпературную триклинную структуру $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в интервале концентраций до 27 мол.% $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$, а температура перехода в моноклинную фазу возрастает до 155 ± 5 °C для $\text{Mn}_{1,46}\text{Ni}_{0,54}\text{V}_2\text{O}_7$ [6]. Спектры ЯМР ^{51}V твердых растворов $\alpha\text{-Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$ имеют сложный многокомпонентный характер. Для твердых растворов $\beta\text{-Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$ спектр представлен одной гауссовой кривой [6]. Целью настоящего исследования явилась аттестация структурно обусловленных взаимодействий в ванадий-кислородной подрешетке $\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$ при различных температурах.

Рис. 1. Спектры ЯМР ^{51}V ($f_{\text{рез}} = 22 \text{ МГц}$) $\text{Mn}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_7$. Порядковые номера линий соответствуют обозначениям в таблице

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Однофазные образцы из области существования твердого раствора $\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$ получены по методике, описанной в [6]. Спектры ЯМР ^{51}V снимали на модифицированном спектрометре широких линий ЯМР Tesla BS 567 А, резонансная частота $f_r = 22 \text{ МГц}$ в температурном интервале $-95 \div +170 \text{ }^\circ\text{C}$. Величины сдвигов линий $K_{\text{iso}} = (H - H_0)/H_0$ измерены относительно положения пика ЯМР ^{51}V (H_0) в 1М водном растворе KVO_3 . Сопряженные термогравиметрический (ТГ) и дифференциально-термический анализы (ДТА) выполняли на термоанализаторе SETSYS Evolution (Setaram, Франция) в воздушной среде при скорости изменения температуры 10 град./мин в интервале температур 20—700 $^\circ\text{C}$. В качестве эталона использовали оксид алюминия.



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ЯМР ^{51}V триклинной низкотемпературной модификации $\alpha\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и твердых растворов на его основе могут быть разложены на четыре компоненты гауссовой формы с различными параметрами сверхтонких взаимодействий (СТВ) (рис. 1). Изменение числа линий

Параметры сверхтонких взаимодействий ЯМР ^{51}V в $\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$

t, $^\circ\text{C}$	Линия 1			Линия 2			Линия 3			Линия 4		
	K_{iso} , %	Ширина, Гс	S, %	K_{iso} , %	Ширина, Гс	S, %	K_{iso} , %	Ширина, Гс	S, %	K_{iso} , %	Ширина, Гс	S, %
$\text{Mn}_{1,46}\text{Ni}_{0,54}\text{V}_2\text{O}_7$												
23	0,73	35,7	10,13	0,518	35,7	16,85	0,2224	43,7	40,09	-0,134	71,4	32,94
125	0,587	35,7	15,73	0,361	35,7	15,96	0,16	35,7	42,47	-0,11	40,1	25,84
150	0,553	35,7	14,29	0,306	35,7	11,98	0,111	40,1	56,68	-0,126	44,6	17,05
$\text{Mn}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_7$												
23	0,505	32,1	20,00	0,202	42,8	51,00	-0,145	44,6	19,00	-0,38	44,6	10,00
30	0,49	33,9	24,86	0,205	40,1	52,77	-0,12	44,6	15,72	-0,4	44,6	6,66
50	0,46	31,2	20,74	0,192	37,5	47,73	-0,145	47,3	21,74	-0,4	47,3	9,79
100	0,395	28,5	18,38	0,16	36,6	53,61	-0,102	44,6	18,32	-0,355	44,6	9,69
105	0,295	35,7	9,36	0,082	34,3	82,58	-0,07	44,6	8,05			0,00
115			0,00	0,077	33,9	100,00			0,00			0,00
125			0,00	0,078	35,7	100,00			0,00			0,00
150			0,00	0,07	31,2	100,00			0,00			0,00
$\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$												
-30	0,6	40,1	24,38	0,234	44,6	51,25	-0,1	44,6	9,43	-0,31	44,6	14,95
0	0,545	23,6	12,61	0,17	44,6	75,39	-0,07	23,6	3,84	-0,215	23,6	8,16
15	0,53	35,7	11,38	0,131	47,7	67,23	-0,21	44,6	13,17	-0,47	35,7	8,22
20	0,48	26,8	4,75	0,115	41,9	83,52	-0,23	44,6	4,75	-0,46	44,6	6,98
23	0,35	31,2	2,13	0,097	41,0	97,87			0,00			0,00
40			0,00	0,098	36,6	100,00			0,00			0,00
100			0,00	0,082	33,9	100,00			0,00			0,00

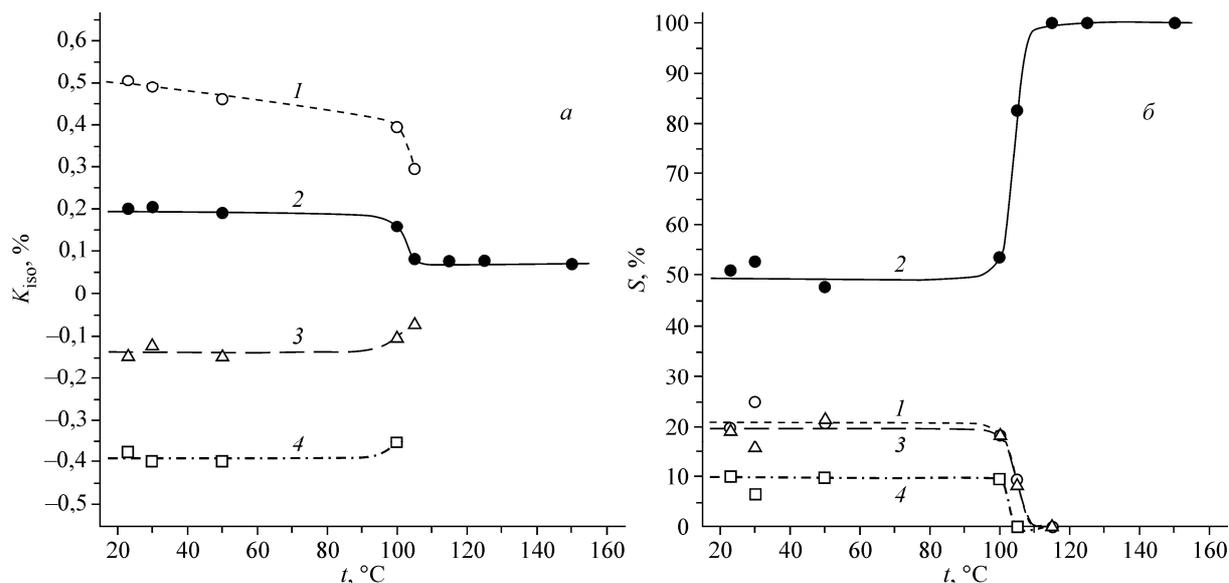
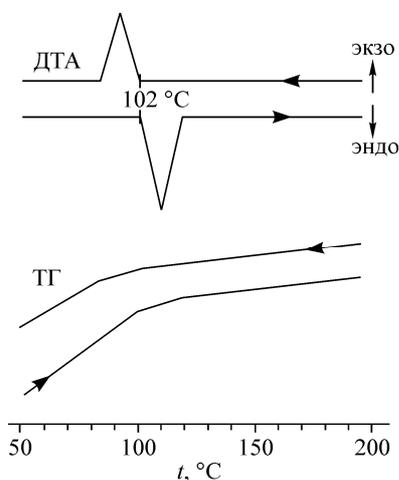


Рис. 2. Температурные зависимости изотропного сдвига (а) и интегральной интенсивности (б) компонент спектра ЯМР ^{51}V образца $\text{Mn}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_7$. Порядковые номера линий соответствуют обозначениям в таблице

спектров ЯМР ^{51}V при фазовом переходе соответствует числу кристаллографически неэквивалентных позиций ионов ванадия в α - и β -модификациях. Гауссова форма всех компонент спектра ЯМР ^{51}V в обеих модификациях свидетельствует о сохранении высокой степени симметрии зарядового окружения ванадия внутри кислородных тетраэдров. Параметры сверхтонких взаимодействий для $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и ряда составов твердых растворов при различных температурах представлены в таблице. На рис. 2 показаны зависимости параметров СТВ от температуры для образца $\text{Mn}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_7$. Наличие изотропного сдвига линий ЯМР ^{51}V может быть обусловлено трансформацией зарядового окружения ядер ванадия, связанного с присутствием вакансий в кислородной подрешетке и появлением дополнительной электронной плотности на ионах ванадия.

Для регистрации обмена кислородом с газовой фазой нами проведены термоаналитические и термогравиметрические исследования образца состава $\text{Mn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{V}_2\text{O}_7$. Кривые ДТА и ТГ нагрева и охлаждения приведены на рис. 3. При нагреве регистрируется эндотермический, а при охлаждении — экзотермический эффект с началом при 102°C . Максимумы эффектов сдвинуты относительно друг друга по температуре, что обусловлено кинетикой процессов (скорость нагрева—охлаждения 10 град./мин), величины эффектов ΔH близки ($1,5$ кДж/моль — эндозффект, $1,3$ кДж/моль — экзозффект, среднее значение энтальпии фазового перехода ($1,4 \pm 0,1$) кДж/моль). Заметим, что энтальпия фазового перехода понижается с ростом концентрации ионов никеля в твердом растворе. Так, для крайнего состава твердого раствора $\text{Mn}_{1,46}\text{Ni}_{0,54}\text{V}_2\text{O}_7$ $\Delta H = (0,9 \pm 0,1)$ кДж/моль, тогда как для $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ $\Delta H = (3,7 \pm 0,3)$ кДж/моль [4].



Следует обратить внимание, что при двойном циклическом процессе нагрева-охлаждения образца его масса обратимо изменяется: при нагревании увеличивается, а при охлаждении — уменьшается на одну и ту же величину, $\Delta m/m = (0,032 \pm 0,001)\%$ в температурном интервале $50\text{—}200^\circ\text{C}$. Рост массы образца при нагреве может быть объяснен заполнением кислородных вакансий кислородом газовой фазы, а уменьшение массы при охлаждении — обратным процессом. Такое неординар-

Рис. 3. Кривые ДТА и ТГ нагрева и охлаждения для $\text{Mn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{V}_2\text{O}_7$

ное поведение образца при нагреве и охлаждении очевидно не связано с термической активацией выхода кислорода в газовую фазу. Наблюдаемое явление повторяющегося обмена образца кислородом с газовой фазой в процессах нагрева—охлаждения может быть обусловлено деформационными преобразованиями низкосимметричной структуры, когда с изменением температуры происходят сдвиги слоев марганец-кислородной подрешетки, изменяются межатомные расстояния и образуется возможность для ионов кислорода занимать вакантные места при нагреве и освобождать их при охлаждении.

ВЫВОДЫ

Таким образом, изотропные сдвиги спектров ЯМР ^{51}V обусловлены структурными кислородными вакансиями, приводящими к изменению зарядового окружения ядер ванадия, т.е. появлению состояний с переменной валентностью. Обратная корреляция числа кислородных вакансий с изменением температуры обусловлена сдвиговыми термическими деформациями слоистой структуры сложного пированадата марганца-никеля.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 11-03-00779-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gouda G.M., Nagendra C.L.* // Sensors and actuators A. – 2009. – **166**. – P. 263.
2. *Andrukaitis E.* // J. Power Sources. – 1997. – **68**. – P. 652.
3. *Красненко Т.И.* // Патент РФ 2471712 от 10.01.2013. Заявка № 2011123950 от 10.06.2011.
4. *Liao J.-H., Leroux F., Payen C. et al.* // J. Solid State Chem. – 1996. – **121**. – P. 214.
5. *Красненко Т.И., Добош В.Г., Светлаков С.В. и др.* // Журн. неорганической химии. – 1999. – **44**, № 3. – С. 485.
6. *Красненко Т.И., Журавлёв Н.А., Ротермель М.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. – 2013. – **77**, № 3. – С. 278.