

Гетерометаллические (никель, титан)-содержащие диметилглиоксиматы как прекурсоры для нанесения покрытий титаната никеля

И. В. Фадеева, О. В. Прокопова, Е. В. Волчкова, В. А. Волчёнкова,
В. Б. Смирнова, Ф. Ф. Мурзаханов, С. П. Ющенко

Синтезирован гетерометаллический (никель, титан) диметилглиоксимат (II) с соотношением никель:титан равным 1 из диметилглиоксимата никеля (I) и тетрахлорида титана $TiCl_4$ в хлороформе. Полученный комплекс II охарактеризован методами рентгенофазового анализа (РФА) электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ИК спектроскопии, элементным анализом. Показано, что синтезированный комплекс II представляет собой сольват. На основании проведенных исследований сделано предположение о возможном строении комплекса II. Обнаружено, что термическое разложение комплекса II начинается с 44 °С. Постоянная масса продукта разложения наблюдается в диапазоне температур 590 – 850 °С. Согласно РФА продукта термолиза, основной кристаллической фазой является титанат никеля $NiTiO_3$, присутствует также до 5 масс. % оксидов никеля NiO и титана TiO_2 , а также углерода. Комплекс II использовали для получения покрытия титанатом никеля корундовой подложки. Раствор комплекса II, растворенный в диметилсульфоксиде C_2H_6OS , нанесли на предварительно подготовленную поверхность оксида алюминия (корунда) погружением подложки в раствор, после чего провели обжиг при 850 °С, в результате которого произошел пиролиз органической части (диметилглиоксима) (III) и сформировалось покрытие. Согласно данным РФА, полученное покрытие характеризуется структурой перовскита и относится к титанату никеля. Обнаружена незначительная примесь фазы рутила, содержание которой не превышает 5 масс. %.

Ключевые слова: тетрахлорид титана, диметилглиоксимный комплекс, синтез, РФА, ИК- и ЭПР- спектры, титанат никеля.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-8-57-67

Введение

Диметилглиоксимат никеля ($Ni(DH)_2$) является внутрикомплексным соединением, которое нашло применение в различных областях промышленности. Впервые это соединение было получено и описано Л.А. Чугаевым [1]. Ранее в работах [2 – 4] было исследовано взаимодействие диметилглиоксимата никеля с кислотами Льюиса — хлоридами сурьмы (V), висмута (III), олова (II), титана (IV). Было установлено, что кислоты Льюиса координируются к диметилглиоксимату никеля через атомы кислорода оксимных групп. Полученные гетерометаллические соединения так же, как и диметилглиоксимат никеля, могут найти применение

в качестве материала для нанесения покрытий в радиоэлектронике. Титанат никеля используется в качестве трибологического покрытия для снижения трения и износа при высоких температурах [5]. Твердые смазочные материалы, способные минимизировать трение и износ в широком рабочем диапазоне, необходимы для минимизации затрат на замену и техническое обслуживание современных двигателей. Синтез титаната никеля осуществляют при высоких температурах в течение длительного времени, что связано с использованием дорогостоящего высокотемпературного оборудования.

Цель настоящего исследования — изучение взаимодействия жесткой кислоты Льюиса — тетрахлорида титана — с диметилглиоксиматом

никеля, а также оценка перспективы применения полученного соединения для формирования покрытия титаната никеля методом пиролиза.

Экспериментальная часть

В работе использовали диметилглиоксим DN_2 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) квалификации “ч.д.а”, ГОСТ 5828-77 (ОКП 263811047205), никель двухлорида 6-ти водный $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч”, ГОСТ 4038-79, хлорид титана (IV) TiCl_4 квалификации “ос.ч.”, ТУ 6-09-4471-77, ТУ 1715-455-05785388-99, реагенты $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, этиловый спирт и хлороформ имели квалификацию “х.ч.”.

Исходный комплекс диметилглиоксимат никеля $\text{Ni}(\text{DN})_2$ синтезировали по известной методике Л.А. Чугаева, описанной в [16].

Синтез гетерометаллического (никель, титан)-содержащего диметилглиоксимата осуществляли в среде обезвоженного хлороформа. В трехгорлую колбу, снабженную пропеллерной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 14,45 г предварительно высушенного диметилглиоксимата никеля и 250 мл хлороформа. К полученной взвеси по каплям при перемешивании добавляли раствор 5,5 мл тетраоксида титана в 50 мл хлороформа. В процессе добавления раствора тетраоксида титана наблюдали выделение белых паров, которые окрашивали лакмусовую бумагу в красный цвет, а также последовательное изменение окраски взвеси — от розово-малиновой, до оливково-зеленой, затем — до сиренево-лиловой. Через 30 мин после добавления всего раствора тетраоксида титана, образовавшийся осадок отфильтровали на стеклянном фильтре и высушили в сушильном шкафу при 40 °С. В дальнейшем, полученное соединение хранили в эксикаторе без доступа влаги воздуха.

Содержание элементов определяли в выделенном соединении, предварительно высушенном при 80 °С до постоянной массы, на анализаторе элементом EA 1112, модификация CHNS (производитель “Thermo Finnigan Italia S.p.A.”, Италия, 2002 год). Элементный анализ на содержание хлора проводили по методу описанному в [6]. Содержание никеля определяли пламенным вариантом метода атомно-абсорбционной спектроскопии [7]. Анализ на содержание титана проводили фотометрическим методом, согласно ГОСТ [8].

Термическую устойчивость продукта непосредственно после синтеза изучали на воздухе с помощью дериватографа Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; MOM, Венгрия) с одновремен-

ной записью четырех кривых: дифференциальной (ДТА), температурной (Т), дифференциально-термогравиметрической (ДТГ) и интегральной кривой изменения массы (ТГ) с использованием программно-аппаратного комплекса, разработанного ООО ИП “Тетран”, в среде LabVIEW 8.21 фирмы National Instruments, Остин, Техас, США. Температуру измеряли термопарой платина – платинородий (ПП-1) с погрешностью ± 5 °С в интервале температур 20 – 1000 °С при скорости нагрева 10 град/мин, используя в качестве стандарта $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Масса навески составляла 50 – 100 мг (погрешность взвешивания $\pm 0,4$ мг).

Пиролиз полученного соединения проводили в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 2 ч. Фазовый состав продукта пиролиза исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОНЗ (графитовый монохроматор): CuK_α -излучение, вращение образца непрерывный (1 град/мин) – пошаговый (шаг 0,02°, экспозиция 10 с) режимы в интервале углов 2θ 20 – 100. Качественный РФА образцов проводили сравнением рентгенометрических данных синтезированных образцов с рентгенометрическими данными фаз, принадлежащих данной системе и изоструктурных с ними, с использованием автоматизированной порошковой базы данных ICDD PDF-2.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в стационарном режиме были получены для высушенных при 80 °С соединений на частоте 9,6 ГГц (X-диапазон) на спектрометре фирмы Bruker серии ElexsysE580 при комнатной температуре. Амплитуда модуляции, постоянное время фильтра нижних частот и мощность излучения были установлены таким образом, чтобы избежать перемодуляцию, искажение или насыщение сигнала ЭПР соответственно (амплитуда модуляции $M = 0,1$ Гс, мощность микроволнового излучения $P = 2$ мВт).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) солянокислых растворов титана регистрировали на спектрофотометре SPECORD UV-Visible “Helios” при длине волны 390 нм в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см.

ИК спектры синтезированного соединения получали с помощью спектрометра Eq.55 фирмы Bruker в смеси с бромидом калия в интервале 200 – 4000 cm^{-1} .

Микроструктуру покрытия изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Tescan VegaII (Брно, Чехия).

Таблица 1

Сравнение данных элементного анализа и рассчитанное содержание элементов для брутто-формулы $(C_4H_6N_2O_2)_2Cl_2$

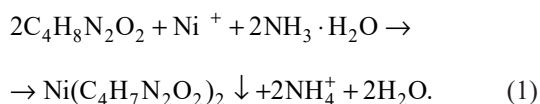
Table 1

Comparison of elemental analysis data and calculated content of elements for the empirical formula $NiTi(C_4H_6N_2O_2)_2Cl_2$

Метод определения	Содержание, масс. %					
	C	H	N	Cl	Ni	Ti
Элементный анализ	18,16	3,89	10,17	17,45	14,43	11,65
Расчет	23,69	2,98	13,81	17,48	14,47	11,80

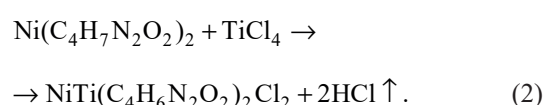
Результаты и обсуждение

Диметилглиоксимат никеля был получен осаждением согласно уравнению:



Диметилглиоксимат никеля представлял собой порошок ярко-красного цвета. После проведения синтеза цвет осадка изменился до сиреневого, что косвенно подтверждает факт протекания химического взаимодействия диметилглиоксимата никеля и тетрахлорида титана. Согласно данным элементного анализа, содержание никеля в диметилглиоксимате составляет 20,65 масс. %, что соответствует значению, рассчитанному для формулы $(C_4H_7N_2O_2)_2$ (20,85 масс. %). Содержание никеля в гетерометаллическом соединении составляет, по данным атомно-абсорбционного анализа, 14,43 масс. %. Поскольку в процессе синтеза наблюдалось выделение хлороводорода, можно предположить, что взаимодействие между диметилглиоксиматом никеля и тетрахлоридом титана протекает в соответствии с уравнением:

тиллиоксиматом никеля и тетрахлоридом титана протекает в соответствии с уравнением:



Это предположение подтверждается данными элементного анализа на содержание хлора, который был проведен в продукте, высушенном при 80 °С. Согласно данным элементного анализа на хлор, найденное содержание хлора близко к рассчитанному для брутто-формулы $(C_4H_6N_2O_2)_2Cl_2$ (табл. 1).

Ранее [4] было проведено соотнесение полос в ИК спектре (никель, титан) диметилглиоксимата, которое согласуется с данными настоящего исследования. ИК спектр выделенного соединения представлен на рис. 1а и 1б. Для сопоставления ИК спектров приведем полосы поглощения, характерные для исходного диметилглиоксима никеля(II) [9] широкая полоса поглощения при 3441 см^{-1} , отвечающая валентному колебанию связанной водородной связью группы O – H ($\nu(O - H)$); полосы

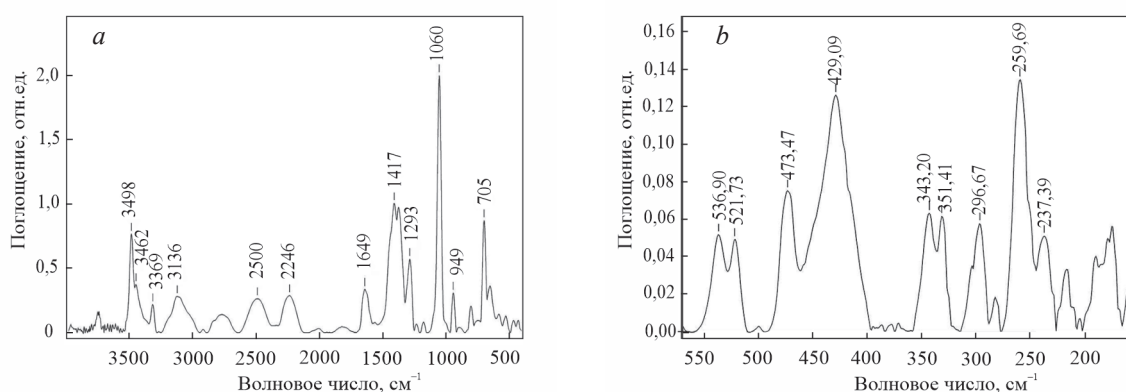


Рис. 1. ИК-спектр гетерометаллического титансодержащего диметилглиоксимата никеля (II): а — 4000 – 400 см^{-1} , б — 600 – 200 см^{-1} .

Fig. 1. IR spectrum of heterometallic titanium-containing nickel (II) dimethylglyoximate: а — 4000 – 400 см^{-1} , б — 600 – 200 см^{-1} .

поглощения при 3046 и 2925 см^{-1} , отвечающие асимметричным и симметричным, соответственно, валентным колебаниям связи C – H ($\nu_{\text{as,s}}(\text{C} - \text{H})$), слабая полоса поглощения при 1788 см^{-1} , свидетельствующая о сильной внутримолекулярной водородной связи в диметилглиоксиматном комплексе Ni; сильная полоса поглощения при 1572 см^{-1} , относящаяся к валентному колебанию связи C = N; полоса поглощения при 1368 см^{-1} — к деформационному колебанию связи N – OH ($\delta(\text{N} - \text{OH})$); полосы поглощения при 1240 и 1101 см^{-1} — $\nu_{\text{as}}(\text{N} - \text{O})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{N} - \text{O})$, соответственно; при 990 см^{-1} — $\nu_{\text{s}}(\text{N} - \text{C} - \text{N})$; при 752 см^{-1} — $\delta(\text{C} = \text{N} - \text{O})$ оксимной группы; при 520 и 429 см^{-1} — ν_{s} и $\nu_{\text{as}}(\text{Ni} - \text{N})$.

В ИК спектре в области 4000 – 3000 см^{-1} наблюдаются четыре полосы поглощения, отнесенные нами к колебаниям связи ($\nu(\text{O} - \text{H})$): при 3498, 3462, 3329 и 3136 см^{-1} . Сдвиг этих полос поглощения в высокочастотную область и узкая форма (за исключением широкой несимметричной полосы поглощения при 3136 см^{-1}) свидетельствуют об ослаблении внутримолекулярных водородных связей в выделенном соединении. Разрыв внутримолекулярной водородной связи в процессе комплексообразования диметилглиоксимата никеля(II) с тетрахлоридом титана сказывается на положениях валентных колебаний связи N – O: наблюдается сдвиг полос поглощения от 1240 до 1293 см^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{N} - \text{O})$); от 1101 до 1060 см^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{N} - \text{O})$), также появляются слабые дополнительные полосы поглощения при 1260 и 1248 см^{-1} . Появление дополнительных полос может рассматриваться как расщепление полос колебаний связи N – O. Изменения в структуре диметилглиоксимата никеля (II) также приводят к расщеплению полос поглощения валентных колебаний связи Ni – N. Вместо двух полос поглощения при 520 см^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{Ni} - \text{N})$) и 429 см^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{Ni} - \text{N})$) в ИК спектре выделенного соединения наблюдаются 4 полосы поглощения при 537, 522, 473 и 429 см^{-1} (рис. 1b).

Полосы поглощения при 949 и 640 см^{-1} отнесены к валентному колебанию связи Ti – O ($\nu(\text{Ti} - \text{O})$) и деформационному колебанию связи O – Ti – O ($\delta(\text{O} - \text{Ti} - \text{O})$), соответственно. В длинноволновой области ИК спектра гетерометаллического комплекса появляются полосы поглощения при 343 и 331 см^{-1} , отнесенные нами к валентному колебанию связи Ti – Cl [9].

Также появляются широкие полосы поглощения в диапазоне 2500 – 2246 см^{-1} ; полоса поглощения при 800 см^{-1} , которые могут свидетельствовать о наличии в составе выделенного соединения молекул

хлороформа. Интенсивная полоса поглощения характерная для молекулы хлороформа в области 3000 см^{-1} , по-видимому, перекрывается с полосой поглощения OH группы при 3136 см^{-1} , что приводит к заметному уширению данной полосы поглощения.

Таким образом, анализ ИК спектров позволяет предположить, что в выделенном соединении происходит нарушение внутримолекулярных водородных связей, наблюдается изменение симметрии исходного диметиоглиоксиматного комплекса никеля в результате образования связей титана с атомом/атомами кислорода оксимной группы. Также можно предположить наличие в соединении хлороформа.

Присутствие в ИК спектрах полос при 752 см^{-1} , отнесенных к колебаниям OH оксимных групп, может быть связано с тем, что в процессе реакции образуется неорганический полимер не фиксированного состава, а целый набор полимеров с количеством мономеров от 1 до n , концевые звенья которых содержат группы OH.

Метод ЭПР позволяет регистрировать сигналы от парамагнитных центров в структуре и на поверхности образцов. На рис. 2 представлены линии ЭПР для 5 различных соединений. Для каждого типа образца наблюдается широкая бесструктурная линия. Рамкой выделена область, где присутствует сигнал от ионов марганца Mn^{2+} . Об этом свиде-

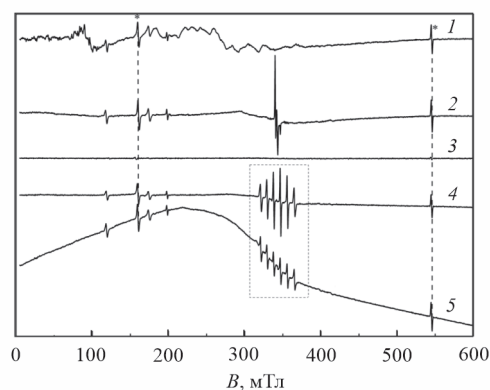


Рис. 2. Спектры стационарного электронного парамагнитного резонанса при комнатной температуре в X-диапазоне для соединений: 1 — DH_2 , 2 — $\text{Ni}(\text{DH})_2$, 3 — $\text{TiCl}_4 + 2\text{DH}_2$, 4 — $\text{TiCl}_4 + \text{Ni}(\text{DH})_2$, 5 — $\text{TiCl}_4 + 2\text{Ni}(\text{DH})_2$. * — отмечены сигналы от резонатора.

Fig. 2. Stationary electron paramagnetic resonance spectra at room temperature in the X-band for various types of compounds: 1 — DH_2 , 2 — $\text{Ni}(\text{DH})_2$, 3 — $\text{TiCl}_4 + 2\text{DH}_2$, 4 — $\text{TiCl}_4 + \text{Ni}(\text{DH})_2$, 5 — $\text{TiCl}_4 + 2\text{Ni}(\text{DH})_2$. * — cavity signal.

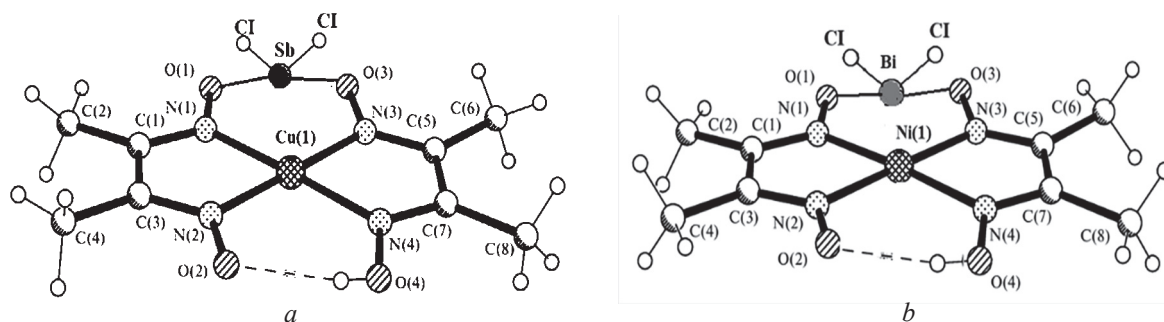


Рис. 3. Структура комплексных соединений: *a* — $\text{CuSbC}_8\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$; *b* — $\text{NiBiC}_8\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$.

Fig. 3. Structure of complex compounds: *a* — $\text{CuSbC}_8\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$; *b* — $\text{NiBiC}_8\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$.

тельствует наличие 6 линий сверхтонкой структуры благодаря взаимодействию ядерного спина $I = 5/2$ с электронным магнитным моментом $S = 5/2$ ($2 \cdot I + 1 = 6$ переходов). Величина расщепления между данными линиями составляет порядка $A = 93$ Гс, что относится к ионам двухвалентного марганца. Отсутствие порошкового вида спектра благодаря угловой зависимости тонкой структуры с узкими линиями в 3 Гс говорит о том, что данные центры Mn^{2+} локализованы только на поверхности в качестве неконтролируемой примеси [11]. Образование крайне широкой линии ($B_{\text{р-р}} = 4000$ Гс) для образца $\text{TiCl}_4 + 2\text{Ni}(\text{DH})_2$ указывает на изменение спинового состояния одного из ионов во время синтеза с образованием парамагнетизма и сильного спин-спинового взаимодействия, что приводит к однородному уширению. Данный эффект мог быть вызван изменением спинового состояния ионов никеля из-за взаимодействия с титаном [12]. Стоит отметить, что ионы никеля в данном случае (парамагнитном) являются упорядоченными и образуют магнитно-насыщенную систему [13]. Сильное

уширение могло быть дополнительно вызвано нарушением внутримолекулярных водородных связей и понижением симметрии исходного диметилглиоксиматного комплекса никеля в результате образования связей титана с кислородом оксимных групп. Спектры ЭПР для всех типов соединений не содержат узких одиночных линий (кроме ионов Mn^{2+}) — оборванные связи и различные свободные радикалы, которые относятся к непрореагировавшим реагентам синтеза.

Ранее авторами [2, 14] исследовано взаимодействие диметилглиоксимата никеля с другими кислотами Льюиса — хлоридами сурьмы и висмута, в результате методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах, полученных гетероядерных сурьму- или висмут-содержащих диметилглиоксиматов расшифрована структура образовавшихся комплексов (рис. 3).

Можно предположить, что в случае использования более жесткой Льюисовской кислоты, тетраоксида титана, образуется похожее по строению соединение.

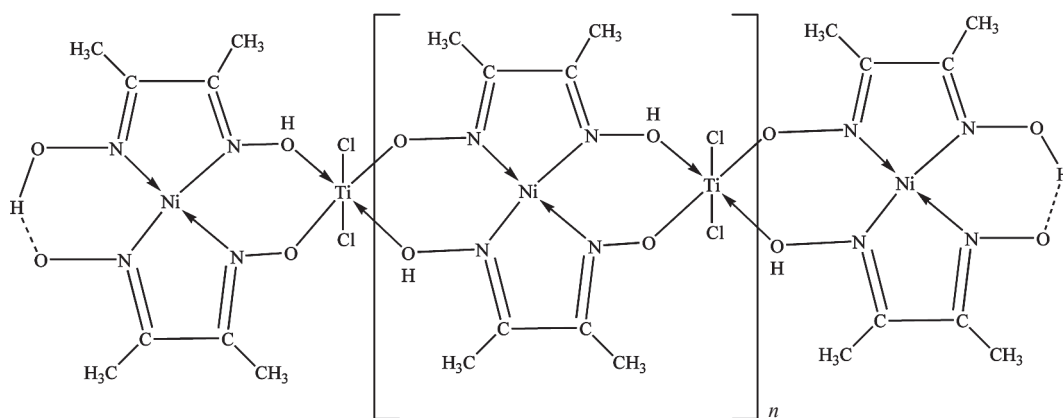


Рис. 4. Предполагаемое строение гетерометаллического титансодержащего диметилглиоксимата никеля.

Fig. 4. Proposed structure of heterometallic titanium-containing nickel dimethylglyoximate.

Аналогичное предположение было высказано в работе [4]. Однако, для титана характерно образование соединений с координационным числом 6, а не 4. На основании данных ИК спектроскопии и растворимости можно высказать предположение об образовании полимерных комплексных соединений, в которых каждый атом титана связан с двумя атомами хлора и с двумя молекулами диметилглиоксима, таким образом, координационное число титана становится равным не 4, а 6 (рис. 4).

Процесс термического разложения гетероядерного (никель, титан) диметилглиоксимата непосредственно после синтеза изучен термогравиметрическим методом. На рис. 5 представлены дифференциальная (ДТА) и дифференциально-термографическая (ДТГ) кривые, а также кривые нагревания (Т) и потери массы (ТГ). Надо отметить, что термическое разложение комплекса отличается от приведенного в [8] описания процесса термолитиза диметилглиоксимата никеля. Так разложение диметилглиоксимата никеля (в атмосфере аргона) интенсивно протекает в диапазоне температур 280 – 330 °С и сопровождается сильным экзотермическим эффектом с экстремумом при 308,2 °С. Потеря массы в атмосфере аргона составляет 42,3 %. При этом полученная масса остатка термолитиза выше теоретически рассчитанной на никель

или оксид никеля, что свидетельствует о наличии остаточных продуктов, в том числе углерода.

Разложение гетерометаллического комплекса начинается существенно раньше, чем диметилглиоксима никеля — при температуре 44 °С. Процесс является многостадийным. От 44 – 245 °С идет ступенчатая потеря массы (потеря массы на стадии составляет 18,2 %), которая сопровождается эндоэффектом в диапазоне температур 50 – 192 °С, обусловленным удалением сольватных молекул, наличие которых в исходном комплексе подтверждается ИК спектром. Также, по-видимому, в этом температурном интервале начинается разложение органической части комплекса. Далее в узком температурном режиме 245 – 286 °С происходит очень резкая потеря массы на 38,4 %, сопровождающаяся экзоэффектом с экстремумом при 292 °С, связанным с окислением органической части диметилглиоксиматного лиганда, что в целом напоминает термолитиз диметилглиоксима никеля. Далее наблюдаются трудноразделимые стадии разложения. Имеют место два экзоэффекта с экстремумами при 339 и 429 °С, которые, также могут быть связаны с разрушением органических лигандов и, очевидно, процессами окисления металлов (никеля/титана) образующихся в результате разложения комплекса. В диапазоне температур 590 – 850 °С масса остатка

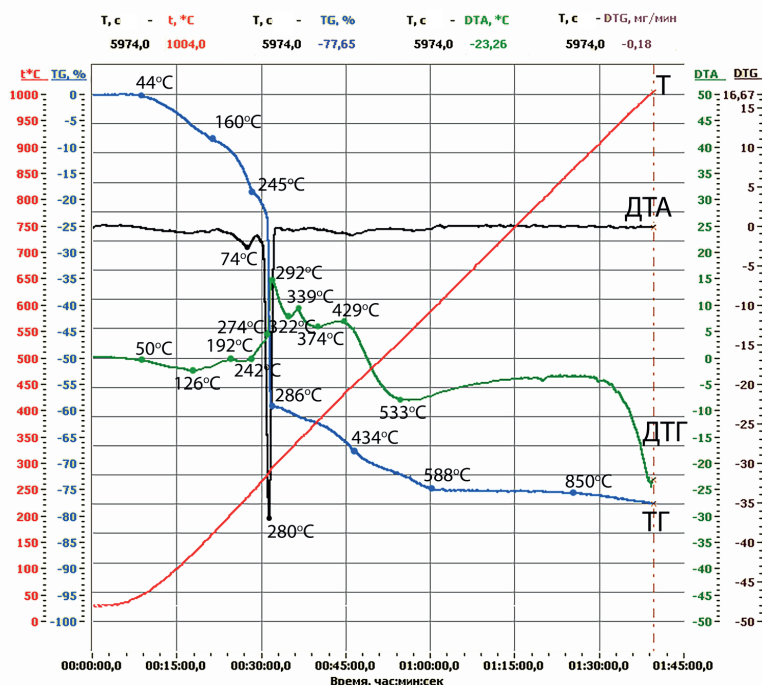


Рис. 5. Кривые термического разложения гетерометаллического титансодержащего диметилглиоксимата никеля(II) (ДТГ, ДТА, ТГ).

Fig. 5. Thermal decomposition curves of heterometallic titanium-containing nickel(II) dimethylglyoximate (DTG, DTA, TG).

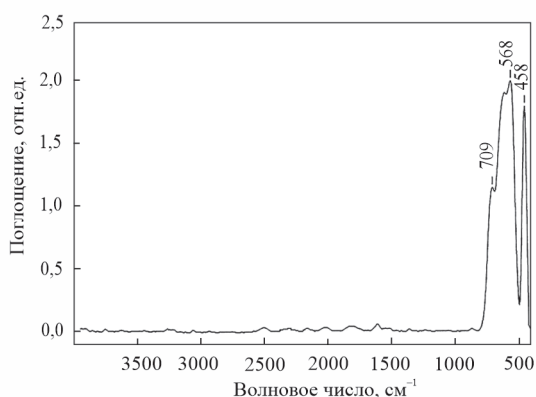
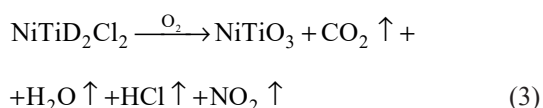


Рис. 6. ИК-спектр продукта термолитиза при 850 °С гетерометаллического титан содержащего диметилглиоксимата никеля (II).

Fig. 6. IR spectrum of the product of thermolysis at 850 °C of heterometallic titanium-containing nickel (II) dimethylglyoximate.

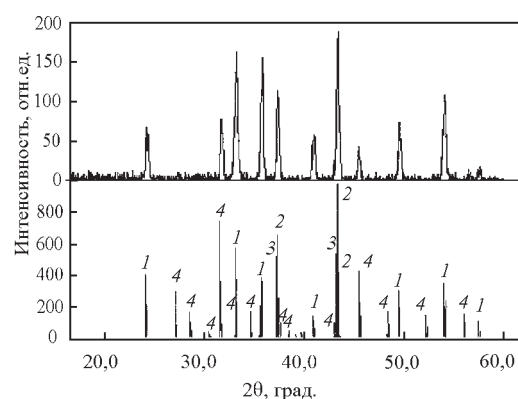
термолитиза остается постоянной, а при температуре выше 850 °С начинает незначительно уменьшаться, что может быть обусловлено термическим разложением оксидных фаз. Суммарная потеря массы составила 78 %. Таким образом, разложение комплекса стоит осуществлять в диапазоне температур 590 – 850 °С.

В целом, реакция термолитиза гетероядерного соединения в процессе термогравиметрии может быть представлена в виде схемы:



Известно [5], что формирование фазы титаната никеля происходит при 850 °С. Анализ термограммы показал, что в нашем случае пиролиз можно осуществлять при более низкой температуре, поэтому термолитиз гетерометаллического титансодержащего диметилглиоксимата никеля (II) осуществляли при 800 °С в течение 2 ч.

Продукт термолитиза выделенного гетерометаллического соединения при 800 °С представляет собой порошок черного цвета. Характерные полосы колебаний в ИК спектрах, соответствующие металл-кислородным связям, проявляются в области 700 – 400 см⁻¹. На рис. 6 приведен ИК спектр продукта термолитиза при 850 °С. Полосы поглощения при 709, 640, 568 и 458 см⁻¹ в соответствии с данными [15] отвечают деформационному колебанию связи O – Ti – O и валентным колебаниям связей



1 — 78-334 Nickel Titanium Oxide
2 — 75-197 Nickel Oxide
3 — 75-312 Titanium Oxide
4 — 46-943 Carbone

Рис. 7. Дифрактограмма продукта пиролиз гетерометаллического титан содержащего диметилглиоксимата никеля (II) после термообработки при 850 °С.

Fig. 7. Diffractogram of the pyrolysis product after heat treatment at 850 °C of heterometallic titanium-containing nickel (II) dimethylglyoximate.

Ti – O, Ni – O, Ti – O – Ni, соответственно, что свидетельствует о наличии в продукте термолитиза титаната никеля и, возможно, индивидуальных оксидов никеля и титана.

Таким образом, в результате термолитиза при 850 °С произошло окончательное разрушение органической части комплекса и формирование сложного оксида титана и никеля, что подтверждает РФА продукта термолитиза (рис. 7).

Как видно из рис. 7, в результате термической обработки при 850 °С сформировались кристаллические фазы титаната никеля и оксида титана. Присутствуют в незначительных количествах (3 – 5 масс. %) оксид никеля и углерод. В связи с этим для увеличения количества фазы титаната никеля можно увеличить время термической обработки, а также повысить доступ кислорода для сжигания образовавшегося аморфного углерода. Можно предположить, что с увеличением времени термообработки повысится содержание титаната никеля, и в то же время уменьшится содержание оксидных фаз титана и никеля.

Раствор титансодержащего диметилглиоксимата никеля в горячем диметилсульфоксиде (ДМСО) наносили послойно на поверхность корундовой подложки кистью, подсушивая каждый слой в сушильном шкафу при 150 °С. Микроструктура

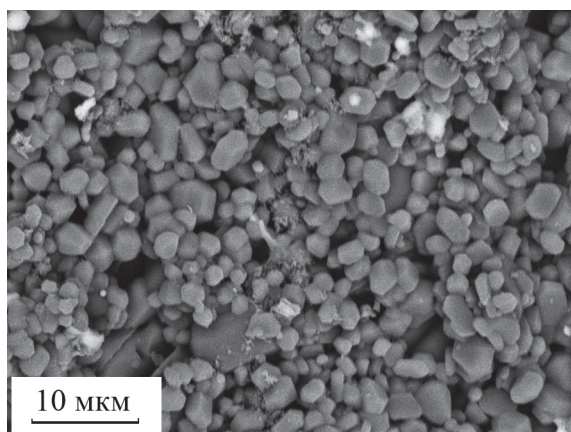


Рис. 8. Микроструктура покрытия после обжига при 850 °С.

Fig. 8. Microstructure of the coating after firing at 850 °C.

покрытия (рис. 8) представлена кристаллами неправильной формы размером 2 – 4 мкм.

Основной фазой покрытия, по данным РФА, является титанат никеля, оксид титана присутствует в незначительных количествах, не более 3 – 5 % (рис. 7).

Выводы

Установлено, что в результате взаимодействия жесткой Льюисовской кислоты – тетрахлорида титана — с диметилглиоксиматом никеля в среде хлороформа формируется (никель, титан)-содержащий диметилглиоксимат.

Методом химического элементного анализа выявлено, что в состав гетерометаллического соединения входят 2 иона хлора, а два иона хлора удаляются при синтезе в виде хлороводорода.

ЭПР спектроскопией установлено изменение спинового состояния ионов во время химического синтеза с образованием парамагнитных центров с сильным спин-спиновым взаимодействием. Обнаружено наличие примесей ионов Mn^{2+} на поверхности частиц, нарушение внутримолекулярных водородных связей и понижение симметрии исходного диметиоглиоксиматного комплекса никеля в результате образования связей титана с кислородом оксимных групп.

Основной фазой покрытия, по данным РФА, является титанат никеля, оксид титана присутствует в незначительных количествах, не более 3 – 5 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания № 075-01176-23-00.

Исследования методом ЭПР выполнены при финансовой поддержке Госзадания FZSM-2022-0021.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России.

Литература/References

1. Kukushkin V.Y., Pombeiro A.J.L. Coordination chemistry reviews, 1999, v. 181, no. 1, pp. 147 – 175, doi: 10.1016/S0010-8545(98)00215-X.
2. Гандзий М.В., Цапков В.И., Самусь Н.М. Сурьму- или висмутсодержащие диоксиматы никеля(II) или меди(II). Журнал неорганической химии, 1991, т. 36, № 9, с. 2297 – 2300.
 - Gandziy M.V., Tsapkov V.I., Samus N.M. Sur'muli vismutsoderzhashchie dioksimaty nikelya(II) ili medi(II) [Antimony- or bismuth-containing nickel(II) or copper(II) dioximates.] Rus. J. Inorg. Chem., 1991, v. 36, no. 9, pp. 2297 – 2300, (in Russ).
3. Самусь Н.М., Цапков В.И. Оловосодержащие диоксимины кобальта и способ их получения, SU 977454 A1 СССР, МКЛ С D7 131/14, С D7 7/22, С D7 15/05. СССР, № 3250098/23-04, заявл. 12.02.81, опубл. 30.11.82, Бюл. № 44, 5 с.
 - Samus N.M., Tsapkov V.I. Olovosoderzhashchie dioksiminy kopal'ta i sposob ih polucheniya [Tin-containing dioximines of cobalt and a method for their preparation], Patent USSR 977454 A1, C D7 131/14, appl. 3250098/23-04, 12.02.81, (in Russ).
4. Chandra R., Singh R.R. Reaction of titanium tetrachloride with nickel(II) bischelates of some oximes. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 1992, v. 22, iss. 2 – 3, pp. 311 – 320, doi: 10.1080/00945719208021392.
5. Викторов В.В., Гладков В.Е., Сериков А.С. Способ получения нанодисперсного титаната никеля. Пат. 2457182 РФ, МПК C01G 53/00 (2006.01), C01G 23/00 (2006.01), B82B 1/00 (2006.01), B82Y 99/00 (2011.01). №: 2011103359/05, заявл. 31.01.2011, опубл. 02.03.2018, Бюл. № 21, 7 с.
 - Viktorov V.V., Gladkov V.E., Serikov A.S. [Sposob polucheniya nanodispersnogo titanata nikelya] Method for producing nanodispersed nickel titanate. RU Patent 2457182, МПК C01G 53/00 (2006.01), C01G 23/00 (2006.01), B82B 1/00 (2006.01), B82Y 99/00 (2011.01), appl. 2011103359/05, 31.01.2011, (in Russ).
6. Ревельский И. А., Ревельский А. И., Капинус Е.Н. Способ одновременного определения содержания фтора, хлора, брома, йода, серы и фосфора в органических соединениях. Пат. 2395806 РФ, МПК G01N 31/12 (2006.01), G01N 31/02 (2006.01), G01N 30/96 (2006.01). №2008141235/04; заявл. 17.10.2008, опубл. 27.07.2010, Бюл. № 21, 8 с.
 - Revelsky I.A., Revelsky A.I., Kapinus E.N. Sposob odnovermennogo opredeleniya soderzhaniya ftora, hlora, broma, joda, sery i fosfora v organicheskikh soedineniyah

- [A method for the simultaneous determination of the content of fluorine, chlorine, bromine, iodine, sulfur and phosphorus in organic compounds]. RU Patent 2395806, G01N 31/12 (2006.01), G01N 31/02 (2006.01), appl. N 2008141235/04, 17.10.2008, (in Russ).
7. Приваленко А.Н., Балак Г.М., Зуева В.Д., Пуляев Н.Н., Дунаев С.В. Определение содержания металлов в топливах для реактивных двигателей методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. *Международный научный журнал*, 2012, № 4, с. 95 – 101.
 - Privalenko A.N., Balak G.M., Zueva V.D., Pulyaev N.N., Dunaev S.V. Opredelenie sodержaniya metallov v toplivah dlya reaktivnyh dvigatelej metodom plammennoj atomno-absorbcionnoj spektrometrii. [Determination of metal content in jet fuels by flame atomic absorption spectrometry.] *International scientific journal*. 2012, no. 4, pp. 95 – 101. (in Russ).
 8. ГОСТ 22974.9-96 Флюсы сварочные плавные. Методы определения оксида титана (IV). Введ. 2000.01.01. М.: Издательство стандартов, 1999, 8 с.
 - GOST 22974.9-96 Fused welding fluxes. Methods for determination of titanium oxide (IV). Input, 2000.01.01, М.: Publishing house of standards, 1999, 8 p. (in Russ).
 9. Yao E., Xu S., Zhao F. et al. Study on thermal decomposition behavior, gaseous products, and kinetic analysis of bis-(dimethylglyoximate) nickel(II) complex using TG-DSC-FTIR-MS technique. *Catalysts*, 2020, v. 10, no. 3, art. 331, doi: 10.3390/catal10030331.
 10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991, 536 с.
 - Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. A Wiley Int. Publ, John Wiley and Sons, New York, doi:10.1002/9780470405840.
 11. Fadeeva I.V., Kalita V.I., Komlev D.I. et al. In vitro properties of manganese-substituted tricalcium phosphate coatings for titanium biomedical implants deposited by arc plasma. *Materials*, 2020, v. 13, no. 19, art. 4411, DOI: 10.3390/ma13194411.
 12. Lang G., Bobroff J., Alloul H., Mukhamedshin I. et al. Cobalt charge states in sodium cobaltates at intermediate dopings. *Journal of alloys and compounds*, 2009, v. 480, no. 1, pp. 144 – 146, DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.09.167.
 13. Zhecheva E., Stoyanova R., Shinova E. EPR analysis of the local structure of Ni³⁺ ions in Ni-based electrode materials obtained under high-pressure. *Journal of materials science*, 2007, v. 42, no. 10, pp. 3343 – 3348.
 14. Чумаков Ю.М., Биюшкин В.Н., Цапков В.И., Гандзий М.В. и др. Координационная химия, 1993, т. 19, № 9, pp. 714 – 716.
 - Chumakov, Yu.M., Biyushkin V.N., Tsapkov V.I., Gandziy M.V. et al. *Coordination Chemistry*, 1993, v. 19, no. 9, pp. 714 – 716. (In Russ).
 15. Jiang K., Pham T.T., Kang S.G. et al. Modification of the structural properties of NiTiO₃ materials by transition metal dopants: The dopant size effect. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, v. 739, pp. 393 – 400. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.12.224.
 16. Чугаев Л.А., Химия комплексных соединений исследования в области комплексных соединений, статьи 1907-1926, Ленинград, Наука, 1979, 488 с.
 - Chugaev L.A. *Himiya kompleksnyh soedinenij issledovaniya v oblasti kompleksnyh soedinenij, stat'i 1907-1926*, Leningrad, Nauka Publ., 1979, 488 p.
 17. Фадеева И.В. Способ получения покрытия из однофазного титаната никеля на корундовой подложке. Пат. 2757656 РФ, МПК C23C 26/00 (2006.01), ИМЕТ РАН, №2757656/C1, заявл. 19.10.21; опубл. 19.10.2021, Бюл. №29 – 2 с.
 - Fadeeva I.V. Sposob polucheniya pokrytiya iz odnofaznogo titanata nikelya na ko-rundovoj podlozhke [Method for obtaining a coating from single-phase nickel titanate on a corundum substrate], appl. no 2757656/C1, 19.10.21. (in Russ).

*Статья поступила в редакцию — 02.03.2023 г.
после доработки — 22.03.2023 г.
принята к публикации — 23.03.2023 г.*

Фадеева Инна Вилоровна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (119334 Москва, Ленинский пр., 49), ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук, специалист в области неорганической химии и медицинского материаловедения. E-mail: fadeeva_inna@mail.ru.

Проконова Ольга Витальевна — МИРЭА — Российский технологический университет (119454 ЦФО, Москва, Проспект Вернадского, 78) магистрант, специалист в области синтеза координационных соединений. E-mail: olgaprokороva1998@mail.ru.

Волчкова Елена Владимировна — МИРЭА — Российский технологический университет (119454 ЦФО, Москва, Проспект Вернадского, 78), доцент, специалист в области синтеза координационных соединений, ИК спектроскопии. E-mail: volchkovaev@bk.ru.

Волчѐнкова Валентина Анатольевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (119334 Москва, Ленинский пр., 49), ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук, специалист в области химического анализа. E-mail: volch.v.a@mail.ru.

Смирнова Валентина Борисовна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (119334 Москва, Ленинский пр., 49), научный сотрудник, специалист в области химического анализа. E-mail: v.smirnova48@bk.ru.

Мурзаханов Фадис Фанилович — Казанский (Приволжский) федеральный университет (420008 Республика Татарстан, Казань, ул. Кремлевская, 18), аспирант специалист в области ЭПР спектроскопии. E-mail: murzakhanov.fadis@yandex.ru.

Ющенко Сергей Петрович — Институт прикладной физики Академии наук республики Молдова, (MD-2028 Молдова, Кишинев, ул. Академическая, 5) научный сотрудник, специалист в области химии координационных соединений. E-mail: yushenko@phys.asm.md.

Heterometallic (Nickel, Titanium)-dimethylglyoximates as precursors for nickel titanate coating

**I. V. Fadeeva, O. V. Prokopova, E. V. Volchkova, V. A. Volchenkova, V. B. Smirnova,
F. F. Murzakhanov, S. P. Yuschenko**

Heterometallic (nickel, titanium) dimethylglyoximate (II) with a nickel:titanium ratio of 1, was synthesized. based on nickel dimethylglyoximate (I) and titanium tetrachloride $TiCl_4$ in chloroform The obtained complex II was characterized by XRD, IR and EPR spectroscopy, and elemental analysis. It was shown that the synthesized complex II is a solvate. On the basis of the analysis results, an assumption was made about the possible structure of complex II. It was found that the thermal decomposition of complex II starts at 44 °C. A constant mass of the decomposition product is observed in the temperature range of 590 – 850 °C. According to the XRD analysis of the thermolysis product, the main crystalline phase is nickel titanate $NiTiO_3$, it is also present up to 5 wt. % oxides of nickel NiO and titanium TiO_2 , as well as carbon. Complex II was used to obtain a nickel titanate coating of a corundum substrate. A solution of complex II dissolved in dimethyl sulfoxide was applied to a preliminarily prepared surface of alumina (corundum) by immersing the substrate in the solution, after which firing was carried out at 850 °C, as a result of which the organic part (dimethylglyoxime) (III) pyrolyzed and a coating was formed. According to XRD data, the resulting coating is characterized by the perovskite structure and refers to nickel titanate. An insignificant impurity of the rutile phase was found, the content of which does not exceed 5 wt. %.

Keywords: titanium tetrachloride, dimethylglyoxime complex, XRD, IR and EPR spectra, nickel titanate.

Fadeeva Inna — Baikov Institut of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences (119334, Moscow, Leninsky pr., 49, Russia), PhD, leading researcher, specialist in inorganic chemistry and medical materials science. E-mail: fadeeva_inna@mail.ru.

Prokopova Olga — Russian Technological University — MIREA (119454, Central Federal District, Moscow, Prospekt Vernadskogo, 78), specialist in the field of synthesis of coordination compounds. E-mail: olgaprokopova1998@mail.ru.

Volchkova Elena — Russian Technological University — MIREA (119454, Central Federal District, Moscow, Prospekt Vernadskogo, 78), PhD, specialist in the field of synthesis of coordination compounds, IR spectroscopy. E-mail: volchkovaev@bk.ru.

Volchenkova Valentina — Baikov Institut of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences (119334, Moscow, Leninsky pr., 49, Russia), PhD, leading researcher, specialist in the field of chemical analysis. E-mail: volch.v.a@mail.ru.

Smirnova Valentina — Baikov Institut of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences (119334, Moscow, Leninsky pr., 49, Russia), researcher, specialist in the field of chemical analysis. E-mail: v.smirnova48@bk.ru.

Murzakhanov Fadis — Kazan (Volga region) Federal University (420008 Republic of Tatarstan, Kazan, Kremlevskaya str., 18), PhD student, specialist in the field of EPR spectroscopy. E-mail: murzakhanov.fadis@yandex.ru.

Yushchenko Sergey — Institute of Applied Physics of the Academy of Sciences of Republic Moldova (MD-2028 Moldova, Academic st., 5, Chisinau) PhD, researcher, specialist in the field of chemistry of coordination compounds. E-mail: yushenko@phys.asm.md.