

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.7:546.02

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ОКСОХЛОРИДА
(Mn,Mg)₈Cl₃O₁₀

© 2022 г. К. А. Досаев^a, * С. Я. Истомин^a, Е. В. Антипов^a

^aХимический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: dosaev.kirill1@gmail.com

Поступила в редакцию 01.11.2021 г.

После доработки 16.12.2021 г.

Принята к публикации 18.12.2021 г.

Разработан метод синтеза оксохлорида Mn₈Cl₃O₁₀ в токе Ar (600°C, 8 ч) с использованием в качестве исходных веществ MnCl₂ и MnO₂. Проведено частичное замещение катионов Mn²⁺ на катионы Mg²⁺ в этом соединении в соответствии с формулой Mg_{0.6}Mn_{7.4}Cl₃O₁₀. Состав полученного оксохлорида определен по результатам уточнения его кристаллической структуры методом Ритвелда по порошковым рентгеновским данным и подтвержден результатами локального рентгеноспектрального анализа. Установлено, что катионы Mg²⁺ в структуре занимают предпочтительно позицию с кубической координацией атомами кислорода (MO₈), а не в октаэдрах MCl₆.

Ключевые слова: кристаллическая структура, синтез, рентгенография

DOI: 10.31857/S0044457X22070066

ВВЕДЕНИЕ

Исследование перовскитов (ABO₃) с различными 3d-металлами в В-подрешетке показало, что наибольшую активность в реакции восстановления кислорода (РВК) в щелочной среде имеют сложные оксиды трехвалентного марганца [1–3]. Было показано, что в оксидных соединениях, имеющих в своем составе катион Mn³⁺, аналогично платине реализуется 4-электронный механизм РВК [4]. Так, недавние исследования марганецсодержащих оксидных соединений, таких как α-Mn₂O₃, β-MnO₂, α-MnOOH, Mn₃O₄, LaMnO₃, показали высокую активность α-Mn₂O₃ со структурой биксбиита [5, 6]. Установлено существование взаимосвязи между активностью соединения в РВК и поверхностным окислительно-восстановительным потенциалом пары Mn⁴⁺/Mn³⁺ (чем выше потенциал, тем выше активность), что позволяет предположить, что последний является новым дескриптором электрокатализа РВК. Выказано предположение, что исключительно высокая активность α-Mn₂O₃ (всего в 4 раза меньше, чем у Pt), скорее всего, связана с особенностями кристаллической структуры биксбиита [7, 8].

Можно предположить, что оксогалогениды марганца, содержащие катионы Mn³⁺, могут представлять интерес для поиска новых электрокатализаторов РВК в щелочном растворе. Это связано с тем, что они, в отличие от оксидов, мо-

гут кристаллизоваться в различных кристаллических структурах, а присутствие в них галогенид-ионов может влиять на степень ионности связей Mn³⁺–O [9]. Среди оксогалогенидов марганца, содержащих катионы Mn³⁺, известны Mn₈Cl₃O₁₀ [10–13] и изоструктурная фаза Mn_{7.5}O₁₀Br₃ [14]. Кристаллическая структура Mn₈Cl₃O₁₀ (Mn²⁺Mn³⁺Cl₃O₁₀) представляет собой трехмерный каркас (рис. 1), в состав которого входят пять кристаллографически независимых катионов марганца. Катионы Mn²⁺ расположены в кубе MnO₈ и октаэдре MnCl₆, а катионы Mn³⁺ – в двух кристаллографически независимых искаженных октаэдрах MnCl₂O₄ (*d*(Mn–O) = 1.847–1.918 Å, *d*(Mn–Cl) = 2.822–2.826 Å [13]) и в практически правильном октаэдре MnO₆ (*d*(Mn–O) = 2.007–2.02 Å [13]).

В настоящей работе разработан новый метод синтеза оксохлорида Mn₈Cl₃O₁₀. Учитывая, что присутствие Mn²⁺ в Mn₈Cl₃O₁₀ может влиять на стабильность [15, 16] и электрокаталитическую активность оксогалогенида в РВК [17, 18], проведено замещение катионов Mn²⁺ на Mg²⁺ в соответствии с химической формулой MgMn₇Cl₃O₁₀ и уточнена кристаллическая структура новой фазы.

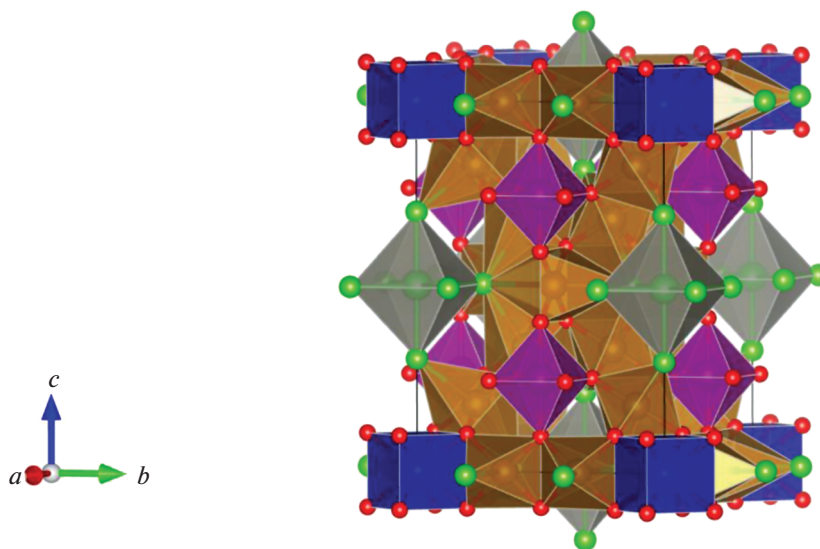


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Mn}_8\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ [13]. Атомы кислорода и хлора показаны красными и зелеными сферами соответственно. Катионы Mn^{2+} расположены в кубах MnO_8 (синий) и октаэдрах MnCl_6 (серый). Катионы Mn^{3+} находятся в октаэдрах MnCl_2O_4 (коричневый) и MnO_6 (фиолетовый).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза $\text{Mn}_8\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ использовали MnCl_2 и MnO_2 (“Реахим”, Россия). MnCl_2 предварительно сушили при $150^\circ\text{C} \geq 10$ ч. Для получения оксохлорида применяли два метода: а) синтез в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при 500°C в течение 8 ч [12] и б) в потоке Ag при 600°C в течение 5 ч. В обоих методах использовали стехиометрические количества исходных перетертых вместе реагентов. Оксохлорид $\text{MgMn}_7\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ получали отжигом MnCl_2 , MnO_2 и MgO (“Реахим”, Россия) в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при 500°C в течение 8 ч.

Фазовый состав образцов определяли при помощи порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Huber G670 ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение). Данные для уточнения кристаллической структуры $\text{MgMn}_7\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ были получены с помощью порошкового дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Фазовый анализ выполняли с использованием базы данных ICDD PDF-2. Для уточнения параметров элементарных ячеек использовали программный пакет STOE “WinXPow”. Уточнение кристаллической структуры проводили с помощью программного пакета GSAS [19].

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии выполняли с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, рабочее напряжение 1–20 кВ.

Удельную поверхность порошков определяли в ходе физической сорбции N_2 на анализаторе

ASAP 2010 (Micromeritics, США) многоточечным методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Однофазные образцы $\text{Mn}_8\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ были приготовлены двумя методами: в вакуумированных запаянных ампулах и в токе Ag (рис. 2). Поскольку реакция (уравнение (1)) сопровождается выделением большого количества газообразного хлора, синтез в кварцевых ампулах не позволяет получить достаточно большое количество образца для дальнейших исследований.



Обнаружили, что однофазные образцы $\text{Mn}_8\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ можно получить и при синтезе в трубчатой печи в атмосфере Ag при 600°C в течение 8 ч (рис. 2).

Дифрактограмма образца $\text{Mn}_8\text{Cl}_3\text{O}_{10}$, полученного в токе Ag при 600°C (8 ч), была успешно проиндексирована в тетрагональной сингонии в пр. гр. $I4/mmm$ с параметрами $a = 9.268$ (2), $c = 13.054$ (3) Å, близкими к представленным в работе [13].

Учитывая, что присутствие Mn^{2+} в $\text{Mn}_8\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ может влиять на стабильность и электрокаталитическую активность оксогалогенида в РВК, решили заменить его другим катионом M^{2+} , для которого не будет происходить изменение степени окисления при электрокаталитическом восстановлении кислорода в щелочном растворе. В качестве такого катиона был выбран Mg^{2+} , имеющий близкий ионный радиус с катионом Mn^{2+}

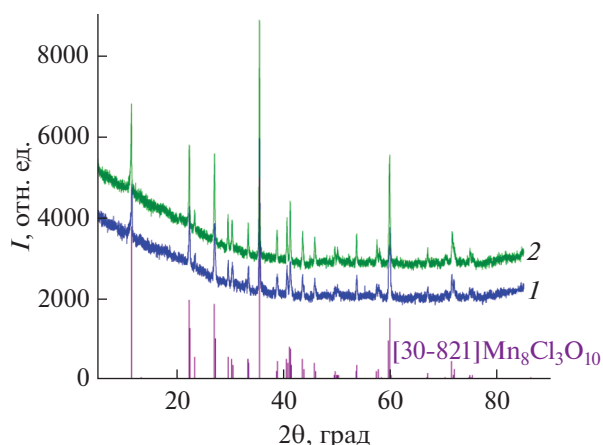


Рис. 2. Дифрактограммы $\text{Mn}_8\text{Cl}_3\text{O}_{10}$, полученного в токе Ag (1) и в вакуумированной и герметичной ампуле из диоксида кремния (2). Внизу показана штрих-рентгенограмма $\text{Mn}_8\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ из базы данных ICDD PDF № 30-821.

($r(\text{Mn}^{2+}) = 0.96 \text{ \AA}$, $r(\text{Mg}^{2+}) = 0.89 \text{ \AA}$ для КЧ = 8 [20]). Новый замещенный оксохлорид $\text{MgMn}_7\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ был получен отжигом стехиометрических количеств MnCl_2 , MnO_2 и MgO в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 500°C в течение 8 ч. Большинство рефлексов на дифрактограмме $\text{MgMn}_7\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ (рис. 3), за исключением нескольких слабых отражений ($I_{\text{max}} \sim 1\%$), которые нам не удалось отнести ни к одной из известных фаз, были проиндексированы в тетрагональной ячейке с параметрами $a = 9.2361(3)$, $c = 13.0583(9) \text{ \AA}$. Следует отметить уменьшение объема элементарной ячейки $\text{MgMn}_7\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ (557 \AA^3) по сравнению с $\text{Mn}_8\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ (562 \AA^3) из-за меньшего размера катиона Mg^{2+} .

Уточнение кристаллической структуры $\text{MgMn}_7\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ выполнено с использованием в качестве модели структуры $\text{Mn}_8\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ [13]. Катионы Mg^{2+} были помещены в позиции катионов Mn^{2+} (2a и 2b в пр. гр. $I4/mmm$). Большая разница в факторах атомного рассеяния рентгеновских лучей Mg ($Z = 12$) и Mn ($Z = 25$) позволила с хорошей точностью уточнить заселенность этих позиций катионами. Параметры атомных смещений кислорода в позициях O(1), O(2), O(3) уточняли в блоке, тогда как атомов хлора Cl(1) и Cl(2) – индивидуально. Экспериментальные, расчетные и разностные рентгенограммы приведены на рис. 3. Уточненные координаты атомов, параметры атомных смещений и заселенности позиций приведены в табл. 1, а основные межатомные расстояния – в табл. 2. Уточнение заселенностей катионных позиций 2a и 2b приводит к выводу, что в них все еще присутствуют катионы Mn^{2+} . Обнаружено, что катионы Mg^{2+} предпочтительно ло-

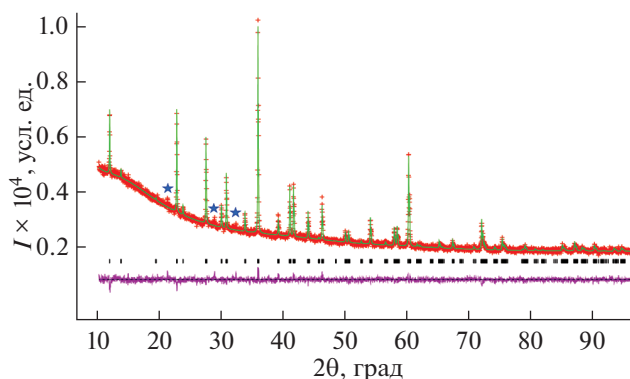


Рис. 3. Наблюдаемые, рассчитанные и разностные профили дифрактограмм для $\text{Mg}_{0.6}\text{Mn}_{7.4}\text{Cl}_3\text{O}_{10}$. Отражения от примесной фазы отмечены звездочками.

кализируются в позиции 2a ($g = 0.90(5)$) с кубической координацией атомами кислорода, тогда как позиция 2b с октаэдрической координацией ионами Cl заселена ими только частично ($g = 0.27(4)$). Таким образом, химический состав фазы, рассчитанный из результатов уточнения кристаллической структуры новой фазы, соответствует формуле $\text{Mg}_{0.59 \pm 0.03}\text{Mn}_{7.41 \pm 0.02}\text{Cl}_3\text{O}_{10}$. Локальный рентгеноспектральный анализ подтвердил более низкое содержание Mg в полученном соединении: $\text{Mg}_{0.62 \pm 0.05}\text{Mn}_{7.38 \pm 0.03}\text{Cl}_3\text{O}_{10}$. Формула оксохлорида с учетом степеней окисления Mn может быть записана как $\text{Mg}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}^{2+}\text{Mn}_{7}^{3+}\text{Cl}_3\text{O}_{10}$.

Измеренная площадь поверхности порошка $\text{Mn}_8\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ методом БЭТ составляет всего $3 \text{ м}^2/\text{г}$. Сканирующая электронная микроскопия показала присутствие в образце частиц размером 200–500 нм (рис. 4). В образце $\text{Mg}_{0.6}\text{Mn}_{7.4}\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ частицы намного крупнее – 1–4 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем замещения катионов Mn^{2+} на Mg^{2+} синтезирована новая фаза $\text{Mg}_{0.6}\text{Mn}_{7.4}\text{Cl}_3\text{O}_{10}$. Соединение кристаллизуется в пр. гр. $I4/mmm$ с параметрами элементарной ячейки $a = 9.2361(3)$, $c = 13.0583(9) \text{ \AA}$. Уточнение кристаллической структуры при использовании рентгенографических данных показало преимущественную локализацию катионов Mg^{2+} в позициях 2a с кубической координацией ионами кислорода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90160 и Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова “Будущее пла-

Таблица 1. Координаты атомов, параметры атомных смещений и заселенности позиций в кристаллической структуре $\text{Mg}_{0.6}\text{Mn}_{7.4}\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ (пр. гр. $I4/mmm$, $Z = 4$, $a = 9.2361(3)$, $c = 13.0583(9)$ Å, $\chi^2 = 1.38$, $R_p = 0.0178$, $R_{wp} = 0.0231$)

Атом	Позиция	x	y	z	$U_i/U_e \times 100$	g
Mn1	16 <i>m</i>	0.1862(7)	0.1862(7)	0.1712(9)	1.4(4)	1.0
Mn2	8 <i>i</i>	0.344(2)	0.0	0.0	2.9(7)	1.0
Mn3	4 <i>d</i>	0.5	0.0	0.25	2.8(3)	1.0
Mg1/Mn4	2 <i>a</i>	0.0	0.0	0.0	3(1)	0.90(5)/0.10(5)
Mg2/Mn5	2 <i>b</i>	0.0	0.0	0.5	4.4(7)	0.27(4)/0.73(4)
Cl1	8 <i>h</i>	0.317(2)	0.317(2)	0.0	0.7(7)	1.0
Cl2	4 <i>e</i>	0.0	0.0	0.292(2)	0.3(8)	1.0
O1	16 <i>k</i>	0.148(3)	0.648(3)	0.25	4.1(5)	1.0
O2	8 <i>g</i>	0.5	0.0	0.102(5)	4.1(5)	1.0
O3	16 <i>n</i>	0.191(4)	0.0	0.101(4)	4.1(5)	1.0

Таблица 2. Избранные межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре $\text{Mg}_{0.6}\text{Mn}_{7.4}\text{Cl}_3\text{O}_{10}$

Mn1	Mn2	Mn3	Mg1/Mn4	Mg2/Mn5
O1 1.88(2) × 2	O2 1.97(4) × 2	O1 1.94(3) × 4	O3 2.20(1) × 8	Cl1 2.39(2) × 4
O3 1.95(2) × 2	O3 1.93(6) × 2	O2 1.93(6) × 2		Cl2 2.72(3) × 2
Cl1 2.81(2)	Cl1 2.94(1) × 2			
Cl2 2.99(2)				

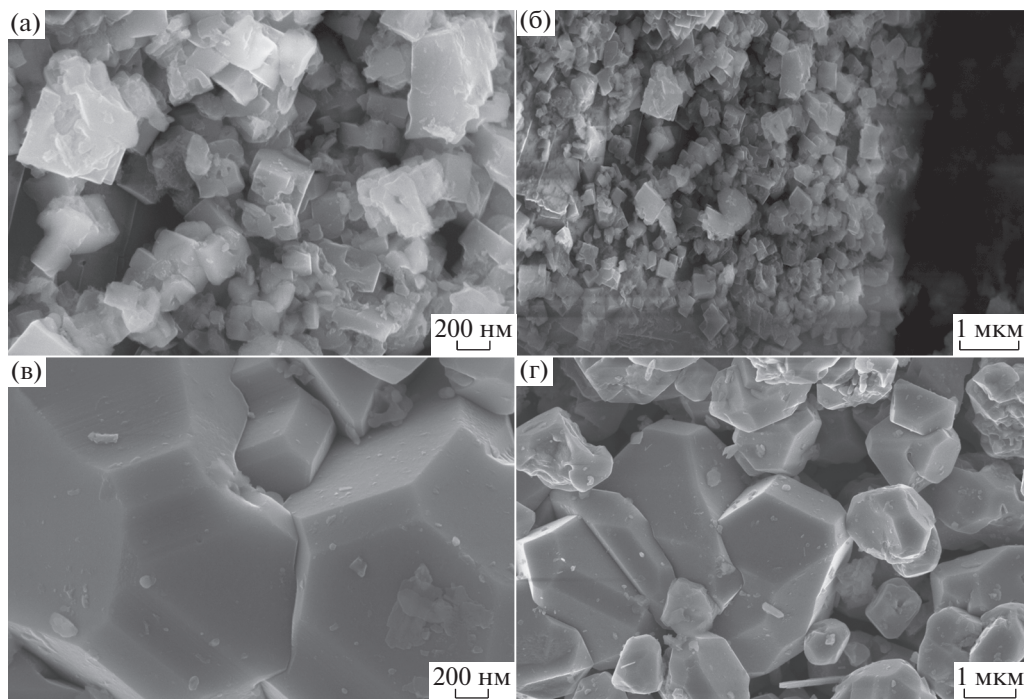


Рис. 4. СЭМ-изображения $\text{Mn}_8\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ (а, б) и $\text{Mg}_{0.6}\text{Mn}_{7.4}\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ (в, г).

неты и глобальные изменения окружающей среды”. Авторы благодарны А.Е. Баранчикову (ИОНХ РАН) за проведение исследований полученных фаз при помощи сканирующей электронной микроскопии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suntivich J., Gasteiger H.A., Yabuuchi N. et al.* // *Nat. Chem.* 2011. V. 3. № 7. P. 546.
<https://doi.org/10.1038/nchem.1069>
2. *Chen D., Chen C., Baiyee Z.M. et al.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 18. P. 9869.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00073>
3. *Hong W.T., Risch M., Stoerzinger K.A. et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. № 5. P. 1404.
<https://doi.org/10.1039/c4ee03869j>
4. *Stoerzinger K.A., Risch M., Han B. et al.* // *ACS Catal.* 2015. V. 5. № 10. P. 6021.
<https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.5B01444>
5. *Ryabova A.S., Napolskiy F.S., Poux T. et al.* // *Electrochim. Acta. J.* 2016. V. 187. P. 161.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.012>
6. *Ryabova A.S., Istomin S.Y., Dosaev K.A. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 367. P. 137378.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137378>
7. *Nikitina V.A., Kurilovich A.A., Bonnefont A. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165. № 15. P. J3199.
<https://doi.org/10.1149/2.0261815jes>
8. *Ryabova A.S., Bonnefont A., Zagrebin P. et al.* // *ChemElectroChem.* 2016. V. 3. № 10. P. 1667.
<https://doi.org/10.1002/celec.201600236>
9. *Masquelier C., Croguennec L.* // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 8. P. 6552.
<https://doi.org/10.1021/cr3001862>
10. *Buisson G.* // *J. Solid State Chem.* 1976. V. 19. № 2. P. 175.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90166-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90166-3)
11. *Buisson P.A.R.G.* // *Acta Cryst.* 1977. V. B33. P. 1031.
<https://doi.org/10.1107/S0567740877005317>
12. *Léone P., Euzen P., Palvadeau P. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1997. V. 172. № 1–2. P. 153.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00099-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00099-1)
13. *Euzen P., Leone P., Palvadeau P. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 1992. V. 27. № 11. P. 1295.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90094-G](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90094-G)
14. *Euzen P., Leone P., Mansot J.L. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 1992. V. 27. № 12. P. 1423.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90007-M](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90007-M)
15. *Su H.-Y., Gorlin Y., Man I.C. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 14010.
<https://doi.org/10.1039/c2cp40841d>
16. *Gorlin Y., Lassalle-Kaiser B., Benck D.J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 23. P. 8525.
<https://doi.org/10.1021/ja3104632>
17. *Cheng F., Shen J., Peng B. et al.* // *Nat. Chem.* 2011. V. 3. № 1. P. 79.
<https://doi.org/10.1038/nchem.931>
18. *Xu C., Lu M., Zhan Y. et al.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 48. P. 25089.
<https://doi.org/10.1039/c4ra01037j>
19. *Toby B.H.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2001. V. 34. P. 210.
<https://doi.org/10.5229/jecst.2013.4.1.34>
20. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>