

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.016.2+546.7

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЕВЫХ  
И ТЕТРАЭТИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ  
ВОЛЬФРАМОФОСФАТОМЕТАЛЛАТОВ С НЕКОТОРЫМИ 3d-ЭЛЕМЕНТАМИ

© 2022 г. Я. А. Мороз<sup>а, \*</sup>, Н. С. Лозинский<sup>а</sup>, А. Н. Лопанов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт физико-органической химии и углекислотной химии им. Л.М. Литвиненко,  
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 83114 Украина

<sup>б</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 Россия

\*e-mail: jaroslavchem@mail.ru

Поступила в редакцию 22.07.2021 г.

После доработки 13.09.2021 г.

Принята к публикации 17.09.2021 г.

Представлены результаты по синтезу, исследованию термического разложения и идентификации продуктов термолитического разложения тетраметиламмониевых и тетраэтиламмониевых солей вольфрамфосфатометаллатов с кобальтом, никелем и медью в координационной сфере комплексов – перспективных соединений в области материаловедения, катализа и медицины. Из водных растворов синтезированы соединения со структурой аниона Кеггина:  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})] \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Z} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ). Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии исследованы процессы и кристаллические продукты термического разложения указанных соединений и установлена общая схема их термолитического разложения. Показано, что ионы фосфора, кобальта, никеля и меди входят в состав фаз  $\text{ZO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$  или  $\text{Z}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$  со структурой фосфорвольфрамовой бронзы; аналогичные по химическому составу фазы ранее не были известны. Результаты исследований могут быть полезны при прогнозировании термических свойств и фазового состава продуктов термолитического разложения аналогичных полиоксометаллатов с целью получения новых материалов на их основе.

**Ключевые слова:** гетерополиоксометаллаты, термический анализ, продукты термолитического разложения, вольфрамовая бронза

**DOI:** 10.31857/S0044457X22020106

## ВВЕДЕНИЕ

Гетерополиоксометаллаты привлекают внимание исследователей, так как являются перспективными соединениями в области катализа, материаловедения, медицины и других разделов науки и техники. Это связано с возможностью целенаправленно конструировать и контролировать на молекулярном уровне их кислотные, окислительно-восстановительные, оптические, магнитные и другие свойства [1–8]. Дальнейшее развитие химии полиоксометаллатов обусловлено исследованиями в области фотокаталитических и электрокаталитических процессов с участием этого типа соединений. Полиоксометаллаты светочувствительны в ближней ультрафиолетовой и видимой области спектра, что является основой для использования этих соединений в процессах фотокаталитического окисления органических соединений, разложения воды для производства водорода, фо-

тоэлектрохимического производства электроэнергии и т.д. [1, 9–14]. Перспективным разделом химии полиоксометаллатов и их органических производных являются исследования по их применению в биологии, медицине и фармакологии, в том числе изучение их противоопухолевой активности, анти-ВИЧ химиотерапии, антиретровирусной фармакологии и др. [15–18].

Получение многих металлооксидных наноматериалов и органо-неорганических гибридных материалов с использованием различных неорганических систем, включая наночастицы, основано на первоначальном синтезе комплексов металлов с органическими лигандами в качестве прекурсоров для последующей их термической обработки. Метод контролируемого термолитического разложения является одним из наиболее простых и перспективных способов получения металлосодержащих наночастиц и металлополимерных нанокомпозиций [19–27]. Продукты их термолитического разложения представля-

ют интерес в качестве катализаторов, сенсорных и магнитных материалов, керамики и т.д. [28–32]. Некоторые гетерополивольфрамометаллаты с 3*d*-элементами в координационной сфере являются прекурсорами для получения соединений со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы [33, 34]. В то же время сведения о продуктах термолитиза полиоксовольфрамометаллатов 3*d*-элементов с органическими катионами в литературе весьма ограничены.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию некоторых свойств тетраметиламмониевых и тетраэтиламмониевых солей вольфрамофосфатометаллатов с кобальтом, никелем и медью в координационной сфере комплексов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез вольфрамофосфатометаллатов проводили по методикам, приведенным в работах [35–37]. Для синтеза 11-вольфрамофосфатокобальтата тетраэтиламмония 6.39 г (2.0 ммоль)  $\text{Na}_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 70 мл дистиллированной воды. К полученному раствору при постоянном перемешивании на магнитной мешалке медленно по каплям добавляли 4.66 мл (11.7 ммоль) раствора гидроксида натрия, содержащего 0.1 г/мл NaOH, значение pH полученной смеси растворов находилось в интервале 4.5–5.5. Затем добавляли 0.48 г (2.0 ммоль)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , растворенного в 5 мл воды, и 2.57 г иодида тетраэтиламмония (10.0 ммоль), растворенного в 10 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе.

По аналогичной методике синтезировали 11-вольфрамофосфатокобальтат тетраметиламмония, где иодид тетраэтиламмония был заменен эквивалентным количеством бромида тетраметиламмония. Аналогично синтезировали тетраэтиламмониевые и тетраметиламмониевые соли 11-вольфрамофосфатоникелата и 11-вольфрамофосфатокупрата, хлорид кобальта был заменен на эквивалентное количество хлорида никеля или хлорида меди. Используемые реактивы имели квалификацию “ч.”.

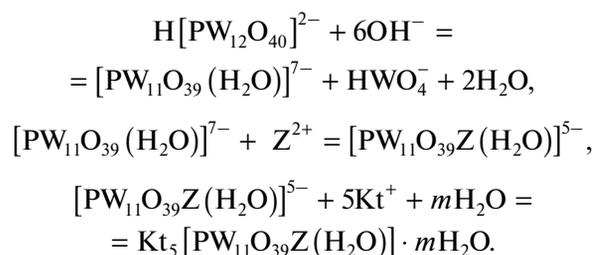
Химический состав соединений был установлен методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (атомно-эмиссионный спектрометр IRIS Intrepid II XSP Duo “Thermo Electron Corporation”, USA, ошибка метода составляет 5%), электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JSM-6490 LV (JEOL), оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA (ошибка метода 5%), и гравиметрического анализа (ошибка метода 0.04%). Тонкую структуру продуктов термолитиза вольфрамофосфатометаллатов изучали на

электронном микроскопе JEM-200A фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Идентификацию вольфрамофосфатометаллатов и продуктов их термолитиза проводили по электронным и ИК-спектрам поглощения и данным рентгенофазового анализа. Использовали спектрофотометр Helios Gamma фирмы “Thermo Electron Corporation” и инфракрасный спектрометр Vertex 70. Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) в диапазоне углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  со скоростью 1 град/мин, дифференциальный термический анализ (ДТА) – на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (“МОМ”, Венгрия) на воздухе со скоростью нагрева 10 град/мин (масса образцов 0.2 г) и на анализаторе STA 449 F1 Jupiter одновременно с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) в среде аргона со скоростью нагрева образцов 10 град/мин (навески образцов 15–20 мг). Электрическое сопротивление продуктов термолитиза определяли с помощью измерителя LCR DE-5000 при частоте 1 кГц в таблетках диаметром 7 мм и высотой 4 мм, сформованных под давлением 24.5 МПа без введения связующих.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения с общей формулой  $\text{Kt}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Kt} = (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ;  $\text{Z} = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , синтезировали из водных растворов при температуре 20–25°C по следующим реакциям:



Химический состав синтезированных вольфрамофосфатометаллатов приведен в табл. 1. ИК-спектры синтезированных соединений в области валентных колебаний металл-кислородного каркаса имеют форму, аналогичную таковой для известных соединений со структурой аниона Кеггина, в которых один атом вольфрама замещен на атом другого металла (рис. 1) [32, 37–40]. Электронные спектры поглощения соединений свидетельствуют об октаэдрическом окружении 3*d*-элементов, входящих в координационную сферу комплексов, что согласуется со структурой аниона Кеггина (рис. 2). На спектрах поглощения растворов вольфрамофосфатоникелатов тетраметиламмония присутствуют характерные для окта-

**Таблица 1.** Химический состав синтезированных тетраметиламмониевых и тетраэтиламмониевых солей вольфрамфосфатометаллатов

Соединение	Найдено/вычислено, мас. %					
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	P	W	H <sub>2</sub> O	3d-элемент
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>5</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> Co(H <sub>2</sub> O)] · 2H <sub>2</sub> O	12.43/11.73	–	1.00/0.98	63.45/63.98	1.80/1.71	Co 1.82/1.86
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>5</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> Ni(H <sub>2</sub> O)] · 4H <sub>2</sub> O	12.04/11.60	–	0.98/0.97	63.02/63.26	2.45/2.82	Ni 1.85/1.84
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>5</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> Cu(H <sub>2</sub> O)] · 2H <sub>2</sub> O	12.37/11.71	–	1.00/0.98	63.92/63.88	1.54/1.71	Cu 1.98/2.01
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>5</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> Co(H <sub>2</sub> O)] · 4H <sub>2</sub> O	–	19.20/18.73	0.90/0.89	57.75/58.15	2.50/2.59	Co 1.73/1.69
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>5</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> Ni(H <sub>2</sub> O)] · 4H <sub>2</sub> O	–	18.90/18.73	0.87/0.89	58.20/58.16	2.79/2.59	Ni 1.70/1.69
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>5</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> Cu(H <sub>2</sub> O)] · H <sub>2</sub> O	–	19.30/19.00	0.88/0.90	59.23/58.99	1.00/1.05	Cu 1.87/1.85

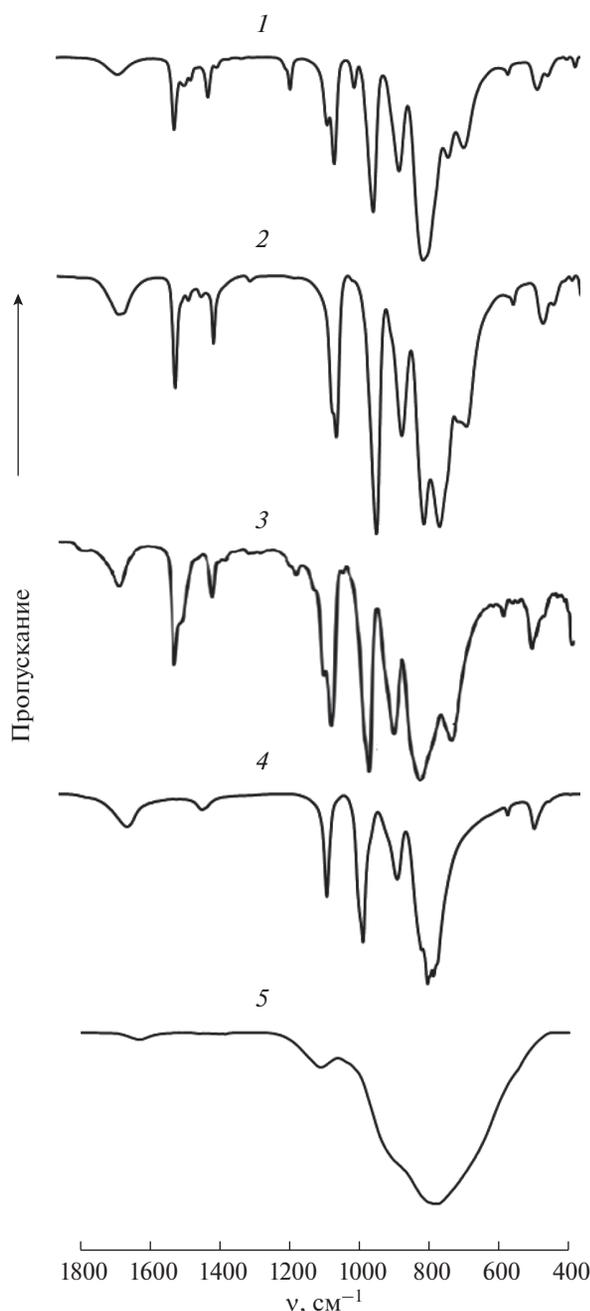
эдрических комплексов никеля полосы поглощения с максимумами при 422, 708 и 724 нм, для вольфрамфосфатокобальтатов – при 538 нм, а для вольфрамфосфатокупратов – при 874 нм. При этом наблюдается сдвиг максимумов полос поглощения комплексов при переходе от аква-[Z(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> к вольфрамфосфатометаллатным комплексам [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Z(H<sub>2</sub>O)]<sup>5-</sup> в длинноволновую область спектра, что обусловлено изменением силы поля лигандов [37]. Таким образом, проведенные исследования позволяют отнести полученные соединения к вольфрамфосфатометаллатам со структурой аниона Кеггина, в которых один атом вольфрама замещен на 3d-элемент.

Результаты термического анализа указывают на то, что синтезированные вольфрамфосфатометаллаты термически неустойчивы: при нагревании до 200°C происходит их дегидратация аналогично вольфрамфосфатометаллатам щелочных металлов [33, 37], в интервале температур 300–600°C – разложение и окисление органических компонентов комплексов и кристаллизация конечных продуктов термолита (рис. 3, табл. 2). По данным термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и РФА, в интервале температур 300–450°C происходит частичное удаление тетраметил- и тетраэтиламмониевых катионов (2 моля на 1 моль соединений) с образованием соединений Kt<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] со структурой аниона Кеггина. Превращение дефектной структуры аниона Кеггина [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Z(H<sub>2</sub>O)]<sup>5-</sup> в завершенную структуру [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> ранее установлено для тетрабутиламмониевых и цезиевых солей вольфрамфосфатометаллатов [32, 33, 37]. Повышение температуры нагревания вольфрамфосфатометаллатов до 550–600°C сопровождается дальнейшим удалением органических компонентов, разрушением структуры аниона Кеггина и кристаллизацией продуктов термолита – фаз состава ZO · 0.5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 11WO<sub>3</sub>. По данным РФА, они изоструктурны с соединением PW<sub>12</sub>O<sub>38.5</sub> (ICDD PDF № 00-041-0369) и фосфорвольфрамовой бронзой PW<sub>8</sub>O<sub>26</sub>

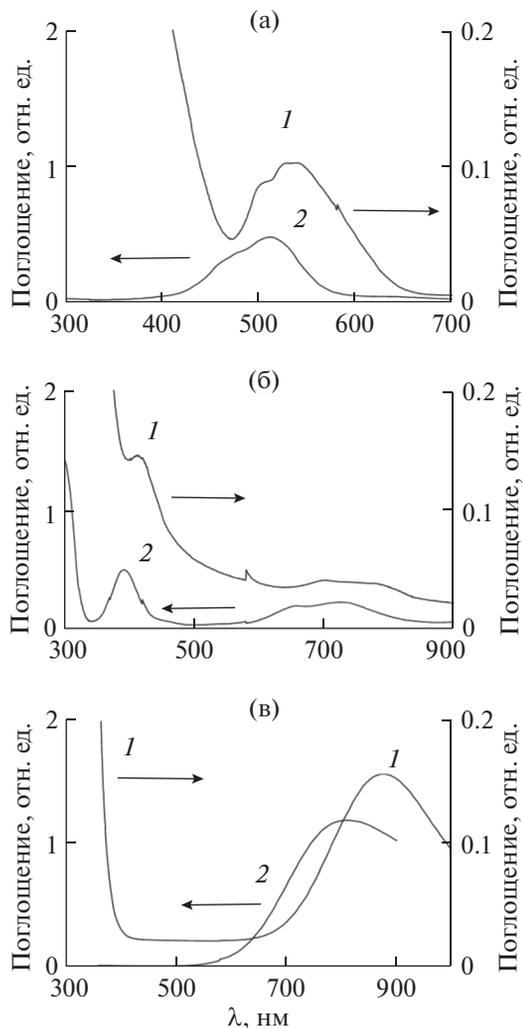
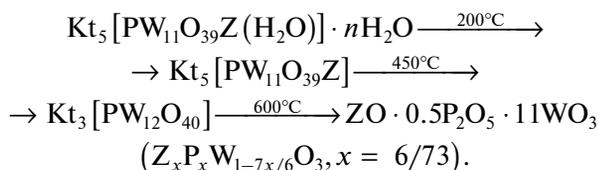
(ICDD PDF № 00-050-0660) [41], полученными прокаливанием при 600°C вольфрамфосфорной кислоты H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Составы фаз ZO · 0.5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 11WO<sub>3</sub> можно представить в виде ZPW<sub>11</sub>O<sub>36.5</sub>, Z<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>22</sub>O<sub>73</sub> или Z<sub>6/73</sub>P<sub>6/73</sub>W<sub>66/73</sub>O<sub>3</sub>. Процессы удаления органических компонентов из вольфрамфосфатометаллатов в интервале температур 300–500°C в среде аргона сопровождаются эндотермическими эффектами, а на воздухе – экзотермическими эффектами, обусловленными окислением органических веществ кислородом воздуха. Окисление продуктов термолита в среде аргона при отсутствии кислорода воздуха протекает с участием в реакции твердых кислородсодержащих соединений – поливольфраматов с восстановлением их до вольфрамовой бронзы.

Электронные микрофотографии продуктов термолита тетраметил- и тетраэтиламмониевых солей вольфрамфосфатометаллатов, прокаленных при 600°C, указывают на отсутствие областей с различной морфологией поверхности и равномерное распределение P, Co, Ni, Cu, W, O на поверхности порошков ZO · 0.5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 11WO<sub>3</sub> в характеристическом рентгеновском излучении PK<sub>α</sub>1, CoK<sub>α</sub>1, NiK<sub>α</sub>1, CuK<sub>α</sub>1, WL<sub>α</sub>1, OK<sub>α</sub>1 (рис. 4). Результаты исследований подтверждают, что ионы фосфора, кобальта, никеля и меди входят в структуру фаз состава ZO · 0.5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 11WO<sub>3</sub> или Z<sub>6/73</sub>P<sub>6/73</sub>W<sub>66/73</sub>O<sub>3</sub> с общей формулой Z<sub>x</sub>P<sub>x</sub>W<sub>1-7x/6</sub>O<sub>3</sub> (x = 6/73). Аналогичные по химическому составу фазы не были известны ранее.

Процессы, протекающие при нагревании тетраметиламмониевых и тетраэтиламмониевых солей вольфрамфосфатометаллатов с кобальтом, никелем и медью в координационной сфере на воздухе и в аргоне, можно представить следующей общей схемой термолита:



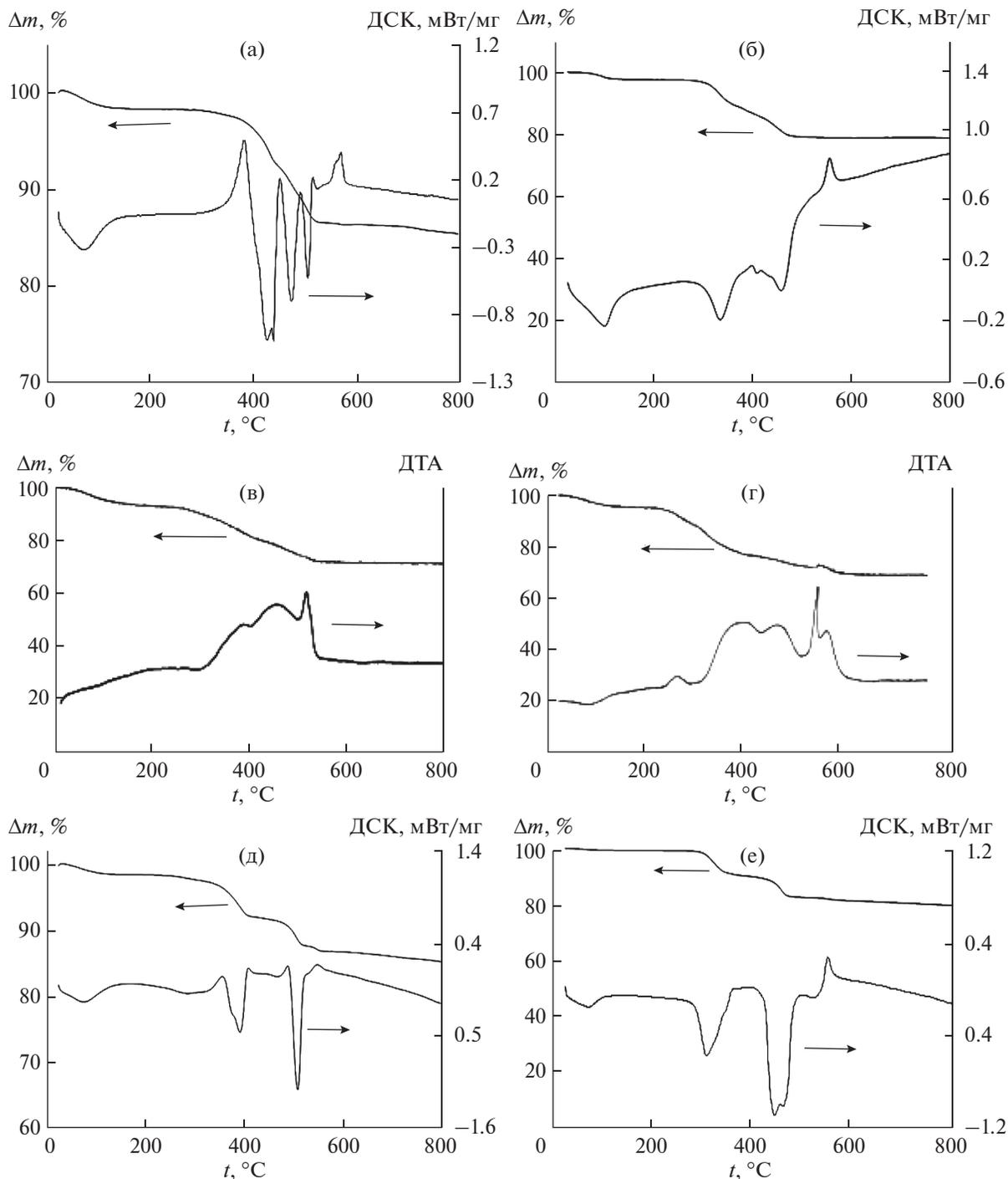
**Рис. 1.** ИК-спектры вольфрамфосфатометаллатов: 1 –  $[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 4H_2O$ ; 2 –  $[(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)] \cdot 4H_2O$ ; 3 –  $[(n-C_4H_9)_4N]_{4.25}H_{2.75}[\alpha-PW_{11}MgO_{40}] \cdot H_2O \cdot CH_3CN$  [38]; 4 –  $[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot H_2O$ , прокаленного при  $450^\circ C$  на воздухе; 5 –  $[(C_2H_5)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Cu(H_2O)] \cdot H_2O$ , прокаленного при  $600^\circ C$  на воздухе.



**Рис. 2.** Электронные спектры поглощения растворов вольфрамфосфатометаллатов тетраметиламмония  $[(CH_3)_4N]_5[PW_{11}O_{39}Z(H_2O)]$  с концентрацией 0.002 моль/л (спектр 1) и аквакомплексов  $[Z(H_2O)_6]^{2+}$  с концентрацией 0.1 моль/л (спектр 2) кобальта (а), никеля (б), меди (в).

Установленная схема термолитиза, вероятно, имеет более общий характер и может быть использована для прогноза термического поведения и фазового состава продуктов термолитиза вольфрамфосфатометаллатов других 3d-элементов с органическими катионами во внешней сфере комплексов.

Микрофотографии продуктов термолитиза вольфрамфосфатометаллатов, прокаленных при  $600^\circ C$ , полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, показывают, что размер их частиц находится в интервале 10–200 нм (рис. 4). Удельное электрическое сопротивление продукта термолитиза тетраэтиламмониевой соли вольфрамфосфатоникелата, полученного при



**Рис. 3.** Термогравиметрические кривые вольфрамфосфатометаллатов: а –  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ДСК), б –  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ДСК), в –  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ДТА), г –  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ДТА), д –  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ДСК), е –  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ДСК); а, б, д, е – в аргоне; в, г – на воздухе.

600°C в среде аргона, составляет  $8.8 \times 10^3$  Ом м, а полученного при 600°C на воздухе –  $1 \times 10^{10}$  Ом м, что подтверждает образование в инертной атмосфере хорошо проводящих электрический ток вольфрамовых бронз.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

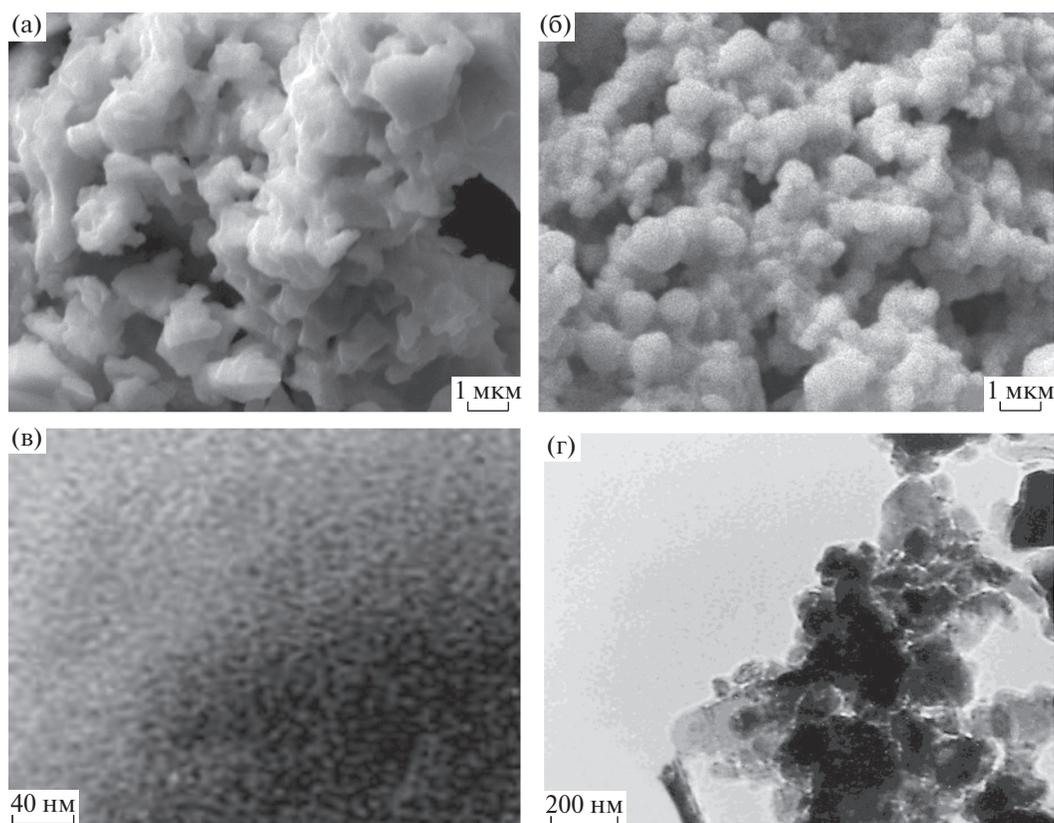
Синтезированы соединения со структурой анионов Кеггина:  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})] \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $Z = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ). Изучены процессы, протека-

**Таблица 2.** Результаты термического анализа тетраметил- и тетраэтиламмониевых солей вольфрамфосфатометаллатов кобальта, никеля и меди

Соединение	Дегидратация		Кристаллизация конечных продуктов термолиза	
	$t, ^\circ\text{C}$	молей $\text{H}_2\text{O}$	$t, ^\circ\text{C}$	состав продуктов термолиза
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	200	3	570	$\text{CoO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	200	5	520	$\text{NiO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	200	3	545	$\text{CuO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	200	5	555	$\text{CoO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	200	5	540 560	$\text{NiO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	200	2	550	$\text{CuO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$

ющие при нагревании этих соединений, идентифицированы кристаллические продукты и установлена общая схема их термолиза. Продуктами термического разложения тетраэтиламмониевых и тетраметиламмониевых солей вольфрамфосфато-

металлатов с кобальтом, никелем и медью при  $600^\circ\text{C}$  являются фазы состава  $\text{ZO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$  или  $\text{Z}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$  с общей формулой  $\text{Z}_x\text{P}_x\text{W}_{1-7x/6}\text{O}_3$  ( $x = 6/73$ ,  $\text{Z} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ) со структурой фосфорвольфрамовой бронзы. Аналогичные по хи-



**Рис. 4.** Морфология частиц продуктов термолиза вольфрамфосфатометаллатов, прокаленных на воздухе: а –  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , прокаленного при  $450^\circ\text{C}$ , сканирующая электронная микроскопия, контраст во вторичных электронах; б –  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , прокаленного при  $600^\circ\text{C}$ , сканирующая электронная микроскопия, контраст во вторичных электронах; в, г –  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , прокаленного при  $600^\circ\text{C}$ , просвечивающая электронная микроскопия,  $\times 30000$ .

мическому составу фазы не были известны ранее. Полученные результаты исследований могут быть использованы для прогнозирования фазового состава продуктов термолитиза аналогичных вольфрамфосфатометаллатов с 3d-элементами в координационной сфере и органическими катионами во внешней сфере комплексов.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Roy S., Crans D.C., Parac-Vogt T.N. et al. Polyoxometalates in Catalysis, Biology, Energy and Materials Science. Lausanne: Frontiers Media SA, 2019. 224 p. <https://doi.org/10.3389/978-2-88963-233-6>
- Okuhara T., Watanabe H., Nishimura T. et al. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2230. <https://doi.org/10.1021/CM9907561>
- Никольшин П.А., Можжаев А.В., Ишутенко Д.И. и др. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. С. 660. [Nikul'shin P.A., Mozhaev A.V., Ishutenko D.I. et al. // Kinet. Catal. 2012. V. 53. № 5. P. 620.]
- Чередниченко Л.А., Мороз Я.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 560. [Cherednichenko L.A., Moroz Y.A. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. № 5. P. 572. <https://doi.org/10.1134/S0023158418050038> <https://doi.org/10.1134/S0453881118050039>
- Zhao S., Zhao X., Zhang H. et al. // Nano Energy. 2017. V. 35. P. 405.
- Patel A., Narkhede N., Singh S. et al. // Cat. Rev. Sci. Eng. 2016. V. 58. № 3. P. 337. <https://doi.org/10.1080/01614940.2016.1171606>
- Coronel N.C., da Silva M.J., Ferreira S.O. et al. // Chem. Select. 2019. V. 4. № 1. P. 302. <https://doi.org/10.1002/slct.201802616>
- Lang Z., Miao J., Lan Y. et al. // APL Mater. 2020. V. 8. P. 120702. <https://doi.org/10.1063/5.0031374>
- Torlak Y. // JOTCSA. 2018. V. 5. № 3. P. 1169. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.420009>
- Iliyas Z., Ma J., Li L. et al. // Funct. Mater. Lett. 2020. V. 13. № 5. P. 2051022. <https://doi.org/10.1142/S1793604720510224>
- Han L., Liu X., Wang X. et al. // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. P. 237. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3734-9>
- Guillén-López A., Espinosa-Torres N.D., Cuentas-Gallegos A.K. et al. // Carbon. 2018. V. 130. P. 623. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.043>
- Allmen K., Moré R., Müller R. et al. // ChemPlusChem. 2015. V. 80. P. 1389. <https://doi.org/10.1002/cplu.201500074>
- Zhang Y.M., An Ch.W., Zhang D.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 679. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050223>
- Pope M.T., Müller A. et al. Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral Activity. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. 412 p.
- Prudent R., Moucadel V., Laudet B. et al. // Chem. Biol. 2008. V. 15. № 7. P. 683. <https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2008.05.018>
- Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Danilova I.G. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2019. T. 10. № 3. С. 318. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-3-318-349>
- Ostroushko A.A., Grzhegorzhevskii K.V., Medvedeva S.Yu. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2021. T. 12. № 1. С. 81. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-1-81-112>
- Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 65. [Semenov S.A., Musatova V.Y., Drobot D.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 61.] <https://doi.org/10.31857/S0044457X20010146>
- Пронин А.С., Семенов С.А., Дробот Д.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1061. [Pronin A.S., Semenov S.A., Drobot D.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1173. <https://doi.org/10.1134/S0036023620080136> <https://doi.org/10.31857/S0044457X20080139>
- Asif H.M., Bi R.B., Tariq M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 340. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030025>
- Fesik E.V., Buslaeva T.M., Tarasova L.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1558. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100058>
- Tan R.X., Wang Q.H., Xiao T.X. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1276. <https://doi.org/10.1134/S0036023620080161>
- Аль Хазраджи А.Х., Крылов А.В., Куликова М.В. и др. // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 6. С. 28.
- Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные наноконкомпозиты. М.: Наука, 2015. 494 с.
- Gross S., Müller K. // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2011. V. 60. P. 283. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2565-x>
- Carraro M., Gross S. // Materials. 2014. V. 7. P. 3956. <https://doi.org/10.3390/ma7053956>
- Li Y., Yang X.-Y., Feng Y. et al. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2012. V. 37. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1080/10408436.2011.606512>
- Abdulwahab K.O., Malik M.A., O'Brien P. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2014. V. 27. P. 303. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.06.052>
- Donkova B., Avdeev G. // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 121. P. 567. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4590-4>
- Saikia D., Saikia P.K., Gogoi P.K. et al. // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 131. № 1–2. P. 223. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2011.09.011>
- Gamelas J.A., Couto F.A., Trovgo M.C. et al. // Thermochim. Acta. 1999. V. 326. P. 165. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00597-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00597-8)

33. Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н. и др. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020. № 12. С. 126. <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2020-5-12-126-125>
34. Мороз Я.А., Чередниченко Л.А. // Журн. Вестник ДонНУ. Серия А: Естественные науки. 2018. № 1. С. 95.
35. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 180 p.
36. Мороз Я.А. // Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2017. № 1. С. 92.
37. Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н. и др. // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 878. [Morož Ya.A., Lozinskii N.S., Lopanov A.N. et al. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 8. P. 835. <https://doi.org/10.1134/S0020168521080069> <https://doi.org/10.31857/S0002337X21080224>
38. Kato C.N., Ukai N., Miyamae D. et al. Advanced Topics in Crystallization. BoD – Books on Demand. 2015. <https://doi.org/10.5772/59598>
39. Fuchs J., Thiele A., Palm R. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2014. V. 36. № 5. P. 544. <https://doi.org/10.1515/znb-1981-0504>
40. Patel K., Patel A. // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 425.
41. Mioč U.B., Dimitrijević R.Ž., Davidović M. et al. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 3705.