

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВАЛЛЕРИИТОВ МЕТОДОМ ДИФРАКТОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Карпов Д.В.^{1,2}, Борисов Р.В.^{1,2}, Лихацкий М.Н.¹, Сайкова С.В.^{1,2}

¹ФГБНУ Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Институт химии химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Россия, Красноярск

denikarp@mail.ru

Валлериит – редкий минерал группы гидроксисульфидов, для которого характерны нетипичные для сульфидов строение и физико-химические свойства. Первые попытки идентификации структуры валлериита приводили к ложным результатам о его чисто сульфидном характере, в то время как присутствующий в образцах магний и алюминий относили к загрязнению природных образцов сопутствующими минералами (брусит, лизардит и другие) [1]. Тем не менее, благодаря ряду работ отечественных и зарубежных авторов, удалось установить структуру природного валлериита, что способствовало открытию целого ряда новых минералов группы валлериита – точилинита, хаапалаита, юшкинита и других [2].

Возрождение интереса к подобным минералам уже в настоящее время связано во многом с работами, посвященными сверхпроводимости в 2D-слоях халькогенидов железа и меди, а также перспективам использования валлериитоподобных структур в производстве аккумуляторных батарей с большой удельной емкостью, в катализе и фотокатализе, а также в качестве термоэлектрических материалов [3, 4, 5].

Ранее нами были успешно синтезированы монофазные образцы валлериитов методом гидротермального синтеза в автоклавных условиях [6] и изучены возможности тонкой настройки физико-химических свойств синтетических материалов путем замещения и допирования исходной матрицы. В связи с этим представляет интерес изучение структурных особенностей полученных материалов для установления связи «структура-свойства». Однако, при прямом сравнении рентгенограмм полученных образцов с литературными данными, были выявлены различия, которые не могут быть объяснены особенностями пробоподготовки, измерений или наличием примесей в синтезированных материалах.

Наблюдаемые различия, по всей видимости, вызваны структурными особенностями синтетических материалов, не описываемыми в рамках «классической» кристаллографии. В связи с этим нами предпринята попытка изучения структуры синтетических валлериитов с использованием метода дифракции высокого разрешения (HRXRD), а также сравнения полученных данных с литературными и результатами компьютерного моделирования.

Цель настоящей работы - изучение структурных особенностей синтетических валлериитов методом дифрактометрии с использованием синхротронного излучения.

Экспериментальная часть

Синтез наноразмерных порошков валлериитов детально описан в работе [6]. Для исследования методом HRXRD были использованы валлерииты со следующим составом (таблица 1).

Замещение производилось сверх стехиометрии ввиду того, что направление замещения данными ионами заведомо не было известно.

Таблица 1 – Составы исследуемых образцов валлериитов

№ _{обр}	Формула
261	$2\text{CuFeS}_2 \cdot 3(\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{Cr}_{0,2})(\text{OH})_2$
263	$2\text{CuFeNi}_{0,2}\text{S}_2 \cdot 3(\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2})(\text{OH})_2$
264	$2\text{CuFeCo}_{0,2}\text{S}_2 \cdot 3(\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2})(\text{OH})_2$

Фазовый состав наночастиц определяли методом порошковой дифрактометрии высокого разрешения на станции 4-ого канала СИ накопителя ВЭПП-3 (Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения, Новосибирск) на длине волны 0,3685 Å с использованием двухкоординатного детектора на основе запоминающих экранов (Image Plate detector) mar345 в геометрии Лауэ. Дифрактограмму записывали сначала с накоплением в течение 120 мс, затем 900 мс (образцы с пометками «fast» и «long», соответственно). Измерения были проведены Селютиным А.Г.

Характеризацию морфологии наночастиц проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для исследования готовили золь наночастиц с концентрацией 1 ммоль, каплю золя помещали на покрытую углеродом медную сетку и высушивали на воздухе.

Таблица 2 – Модель кристаллического валлериита (на основании [7])

Пространственная группа	Сульфидная подрешетка					Бруситная подрешетка					
	R-3m					P-3m1					
a, Å	3,79					3,07					
c, Å	34,11					11,37					
(3+2)D пространственная группа	R-3m(σ,0,0)000(-σ,σ,0)000										
Вектор модуля-ции	q1	(1,235; 0; 0)					(0,810; 0; 0)				
	q2	(-1,235; 1,235; 0)					(-0,810; 0,810; 0)				
W-матрица		h*	k*	l*	m*	n*	h*	k*	l*	m*	n*
	h'	1	0	0	0	0	h'	0	0	0	1
	k'	0	1	0	0	0	k'	0	0	0	-1
	l'	0	0	1	0	0	l'	0	0	1	0
	m'	0	0	0	1	0	m'	1	0	0	0
	n'	0	0	0	0	1	n'	0	-1	0	0

Анализ микрофотографий производили в ПО ImageJ. Анализ изображений микродифракции электронов производили в ПО SingleCrystal в режиме симуляции порошковых дебаеграмм.

Интегрирование 2D-дифрактограмм производили в ПО Area Diffraction Machine, используя дифрактограммы порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, записанные при тех же условиях съемки, в качестве калибровочного стандарта. Обработку дифракционных данных производили в ПО Jana2006. Для уточнения по Ле Бейлу в качестве стартовой модели использовали координаты атомов, представленные в [7] (таблица 2).

Математический аппарат, используемый при описании несоразмерных и модулированных структур подробно описан в [8]. При моделировании ферекристаллов валлериита для сульфидной подрешетки использовали примитивную ячейку, полагая, что сульфидные слои развернуты друг относительно друга случайным образом.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные дифрактограммы в некоторых чертах (например, серия рефлексов (0 0 l)) согласуются с данными работы [7], однако в случае остальных рефлексов имеются значительные различия в интенсивностях, вплоть до того, что некоторые рефлексы не наблюдаются вовсе в случае синтетических образцов. Данные эффекты не устраняются путем введения поправок на преимущественную ориентацию, а значит связаны со структурными особенностями образцов.

Было произведено моделирование рентгенограммы гибридной структуры с использованной модели, приведенной в

работе Говарда Эванса и Рудольфа Оллмана [7] (суперпространственная группа $R\text{-}3m(\sigma,0,0)000(-\sigma,\sigma,0)000$). Полученная расчетная дифрактограмма отличается от [7] не только количеством рефлексов (часть из них имеют крайне низкую интенсивность и могут не наблюдаться в эксперименте), но и интенсивностями отдельных рефлексов. Наибольшие различия наблюдаются для (1 0 10) и (1 0 13) сульфидной подрешетки. Вероятно, данное несоответствие обусловлено тем, что приводимые в работе [9] данные индцированы в соответствии с гипотезой о чисто сульфидном характере валлериита.

Было установлено, что расчетная дифрактограмма существенно отличается от полученных нами экспериментальных данных, а именно, не содержит рефлексов (1 0 10) и (1 0 13), которые должны иметь значительную интенсивность. Это обстоятельство, а также явно асимметричный характер рефлексов сульфидной подрешетки, позволяет сделать предположение о наличии турбостратного разупорядочения и образовании так называемых ферекристаллов валлериита – структур, в которых трансляционная симметрия нарушается в одном из трех измерений. В случае синтетических валлериитов мы предполагаем, что имеет место поворот отдельных слоев гибридной структуры на случайный угол вдоль оси, перпендикулярной плоскости слоев, аналогично турбостратному углероду и некоторым ферекристаллическим сульфидам [10, 11]. Гипотеза о ферекристаллическом характере синтетических материалов была подтверждена методом электронной микродифракции.

На основании межатомных расстояний и параметров ячейки, использованных для моделирования рентгенограмм валлериита, была построена новая модель, в которой обе подрешетки имеют пространственную группу $P-3m1$ (так называемый однослойный валлериит [12]). В ПО Jana2006 были искусственно заданы нулевые структурные факторы для всех рефлексов, кроме $(h\ k\ 0\ l\ m)$ и $(0\ 0\ l\ 0\ 0)$. Полученная модель адекватно описывает экспериментальные дифрактограммы, полученные при большом накоплении, за исключением асимметричного характера рефлексов $(h\ k\ 0\ m\ n)$.

Установлено, что в случае образца, допированного хромом, различия между дифрактограммами с различным временем накопления заключаются лишь в соотношении сигнал/шум. В то же самое время, в случае образцов, допированных никелем и кобальтом, проявляются отличия в рефлексах на дифрактограммах, снятыми с различным временем накопления. К тому же, данные особенности проявляются для обоих образцов при идентичных углах 2θ и не могут быть описаны в рамках модели ферекристаллического валлериита.

По всей видимости, дополнительные рефлексы возникают из-за присутствия фазы упорядоченного валлериита, которая претерпевает переход в ферекристаллическую фазу под дей-

ствием синхротронного излучения при больших временах накопления сигнала. Факторами, обуславливающими разупорядочение исходной структуры, могут являться как непосредственно ионизирующее излучение, способное в том числе приводить к ионизации ионов в слоях и нарушению электростатического связывания слоев между собой, так и к локальному перегреву. Данный вопрос требует дополнительного изучения.

Заключение

Методом дифрактометрии с использованием синхротронного излучения изучены структурные особенности синтетических валлериитов. Произведено сопоставление экспериментальных данных с литературными источниками и результатами моделирования. На основании полученных результатов выдвинута гипотеза о ферекристаллическом состоянии синтетических наночастиц валлериита.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00321. В работе использовано оборудование ИХХТ СО РАН и Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (г.Новосибирск).

Список литературы

- 1 Органова Н.И. Кристаллохимия несоизмерных и модулированных смешанослойных минералов. М.: Наука. 1989. 143 с.
- 2 Pekov I.V., Sereda E.V., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Yu.S., Britvin S.N., Chukanov N.V. Ferrovalleriite, $2(\text{Fe,Cu})\text{S} \cdot 1.5\text{Fe}(\text{OH})_2$: Validation as a mineral species and new data // *Geology of Ore Deposits*. 2013. V. 55(8). P. 637–647.
- 3 Smeller M.M., Heideman C.L., Lin Q., Beekman M., Anderson M.D., Zschack P., Anderson I.M., Johnson D.C. Structure of Turbostratically Disordered Misfit Layer Compounds $[(\text{PbSe})_{0.99}]_1[\text{WSe}_2]_1$, $[(\text{PbSe})_{1.00}]_1[\text{MoSe}_2]_1$, and $[(\text{SnSe})_{1.03}]_1[\text{MoSe}_2]_1$ // *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 2012. V. 638(15). P. 2632 – 2639.
- 4 Grippa A.Yu., Lidin S., D'yachenko O.G., Rupasov D.P., Antipov E.V. Synthesis and study of Sr-substituted misfit layer sulfides // *Materials Research Bulletin*. 2005. V. 40(1). P. 79 – 91.
- 5 Mikhlin Yu.L., Likhatski M.N., Bayukov O.A., Knyazev Yu.V., Velikanov D.A., Tomashevich Ye.V., Romanchenko A.S., Vorobyev S.A., Volochaev M.V., Meira D.M. Valleriite, a Natural Two-Dimensional Composite: X-ray Absorption, Photoelectron, and Mössbauer Spectroscopy, and Magnetic Characterization // *ACS Omega*. 2021. V. 6(11). P. 7533 – 7543.
- 6 Mikhlin Yu.L., Borisov R.V., Vorobyev S.A., Tomashevich Ye.V., Romanchenko A.S., Likhatski M.N., Karacharov A.A., Bayukov O.A., Knyazev Yu.V., Velikanov D.A., Zharkov S.M., Krylov A.S., Krylova S.N., Nemtsev I.V. Synthesis and characterization of nanoscale composite particles formed by 2D layers of Cu-Fe sulfide and Mg-based hydroxide // *Journal of Materials Chemistry A*. 2022. V. 10(17). P. 9621 – 9634.
- 7 Evans H.T., Allmann R. The crystal structure and crystal chemistry of valleriite // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1968. V. 127. P. 73 – 93.
- 8 Takeno S., Moh G. H. Syntheses of selenian valleriite // *Mineralogy and Petrology*. 1994. V. 50. P. 209 – 218.
- 9 Evans H.T., Milton C., Chao E.C.T., Adler I., Mead C., Ingram B., Berne R.A. Valleriite and the new iron sulfide, mackinawite // *U.S. Geol. Survey Prof. Paper 475-D*. 1964. P. 64 – 69.
- 10 Merrill D.R., Moore D.B., Bauers S.R., Falmbigl M. D., Johnson C. Layer Compounds and Ferrecrystals: Model Systems for Thermoelectric Nanocomposites // *Materials*. 2015. V. 8(4). P. 2000 – 2029.
- 11 Eastman G. X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices // *Physical Review*. 1941. V. 59(9). P. 693 – 698.
- 12 Органова Н.И., Генкин А.Д., Дмитрик А.Л., Евстигнеева Т.Л., Лапутина И.П. О структурных особенностях и изоморфизме минералов группы валлериита // *Изоморфизм в минералах*. М.: Наука. 1975. С. 150 – 162.

X-RAY STRUCTURAL STUDIES OF SYNTHETIC VALLERIITES USING SYNCHROTRON RADIATION

Karpov D.V.^{1,2}, Borisov R.V.^{1,2}, Likhatski M.N.¹, Saikova S.V.^{1,2}

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», Krasnoyarsk, Russia

²Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk

denikarp@mail.ru

Valleriite is a rare mineral of the hydroxysulfide group, that structure and physicochemical properties are atypical for sulfides. The first attempts to identify the structure of valleriite led to false conclusion of its purely sulfide nature, while the magnesium and aluminum present in the samples were attributed to the contamination of natural samples with associated minerals (brucite, lizardite and others). Nevertheless, through the number of works of domestic and foreign authors, the structure of natural valleriite was determined, as well as of a number of new minerals of the valleriite group - tochilinite, haapalaite, yushkinite and others.

Nowadays, the revival of interest in valleriite group minerals is caused by the discovery of superconductivity in 2D layers of iron and copper chalcogenides, as well as the prospect of applying vallerite-like structures in the production of rechargeable batteries with a high specific capacity, in the field of catalysis and photocatalysis, as well as thermoelectric materials.

Previously we have successfully synthesized single-phase samples of vallerite by hydrothermal synthesis and studied the possibility of fine-tuning the physicochemical properties of synthetic materials by substituting and doping the original matrix. In this regard, it is crucial to study the structural features of the obtained materials to establish the «structure-properties» relationship. However,

comparison of the X-ray diffraction patterns of the obtained samples with the literature reveals obvious differences that cannot be explained by the peculiarities of sample preparation, measurements, or the presence of impurities in the synthesized materials. The observed differences are apparently caused by structural features of the synthetic materials that cannot be described within the framework of «classical» crystallography. Therefore, we have study the structure of synthetic vallerites using the high-resolution diffraction (HRXRD) method and compare the obtained data with the literature and the results of computer modeling.

The purpose of this work is to study the structural features of synthetic vallerites by diffractometry using synchrotron radiation.

It was found that the calculated diffraction pattern differs significantly from experimental data. For example, strong reflections (1 0 10) and (1 0 13) characteristic for natural vallerites are not observed in the case of synthetic samples. This fact, as well as the asymmetrical nature of the reflections of the sulfide sublattice, allows us to assume the presence of turbostratic disorder and the formation of the so-called valleriite ferecrystals, in which translational symmetry is broken in one of three dimensions. We assume that in the case of synthetic vallerites individual layers of the hybrid structure are rotated at a random angle along an axis perpendicular to the

plane of the layers, similarly to turbostratic carbon and some ferecrystalline sulfides. The hypothesis about the ferecrystalline nature of synthetic materials also was confirmed by electron microdiffraction.

In the case of a chromium-doped valleriite, the difference between diffraction patterns with different acquisition time is only in the signal-to-noise ratio. However, in the case of nickel- and cobalt-doped samples, there are new peaks in the diffraction patterns taken with small acquisition time, which is vanish with longer acquisition. Moreover, these peaks appear at identical 2θ angles for both

samples and cannot be described using the ferecrystalline valleriite model.

The structural features of synthetic valleriites were studied by diffractometry using synchrotron radiation. A comparison of experimental data with literature sources and the obtained model was carried out. Based on the obtained results, the propose the ferecrystalline nature of synthetic vallerites.

This research was supported by the Russian Science Foundation, project 22-13-00321.