

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Научно-образовательный центр по общей и неорганической химии
Совет молодых ученых ИОНХ РАН**



III КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*16 – 18 апреля 2013 года
г. Москва*

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Москва, 2013 г.

Цели конференции

- повышение результативности участия молодых ученых, аспирантов и студентов в научно-исследовательской деятельности;
- выявление и поддержка талантливой молодежи, создание условий для раскрытия её творческих способностей;
- ознакомление научной общественности с результатами исследований по приоритетным направлениям развития науки и технологий.

Направления конференции

- Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов.
- Химическое строение и реакционная способность координационных соединений.
- Теоретические основы химической технологии и разработка эффективных химико-технологических процессов.
- Методы и средства химического анализа и исследования веществ и материалов.

Организаторы

Организационный комитет:

академик В. М. Новоторцев
(*председатель*)

д.х.н. А. А. Сидоров
(*зам. председателя*)

д.х.н. К. С. Гавричев

д.х.н. В. К. Иванов

академик И. Л. Еременко

академик Ю. А. Золотов

академик Н. Т. Кузнецов

академик А. И. Холькин

Программный комитет:

к.х.н. С. С. Шаповалов
(*председатель*)

к.х.н. А. Е. Баранчиков
(*зам. председателя*)

д.х.н. К. Ю. Жижин

к.х.н. М. А. Кискин

к.х.н. Ю. А. Заходяева

к.х.н. Ю. А. Караванова

к.х.н. И. В. Козерожец

к.х.н. М. А. Рюмин

к.х.н. О. Н. Шишилов

Порядок работы: Конференция проводится с 16 по 18 апреля 2013 года в ИОНХ РАН. Регистрация участников будет проходить в холле 1 этажа ИОНХ РАН 16 апреля с 10:00 до 10:45. Открытие конференции будет проходить в конференц-зале ИОНХ РАН (1 этаж). Заседания будут проходить 16 апреля в конференц-зале ИОНХ РАН и в аудитории № 217 и 17-18 апреля в аудитории № 217 в соответствии с программой конференции. Постерные сессии будут проходить 16 и 17 апреля в холле 2 этажа ИОНХ РАН.

Проезд: ИОНХ РАН (Ленинский проспект, 31). Станция метро «Ленинский проспект».

ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ V, Nb, Ta. НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ХИМИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

Абрамов П.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

abramov@niic.nsc.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой обширный класс неорганических соединений, обладающий уникальной реакционной способностью и большим структурным многообразием. Одной из характерных областей применения этих комплексов является каталитическое окисление различных органических субстратов, в том числе алканов. Важным компонентом таких катализаторов является ванадий, в связи с чем получение смешанных Mo/V и W/V ПОМ комплексов с упорядоченной структурой является актуальной задачей. Изучение образования комплексов $[\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]^{6-}$, $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ и $[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$ при смешении стехиометрических количеств реагентов показало отсутствие селективности образования индивидуальных комплексов. В системе $\text{WO}_4^{2-}/\text{VO}_3^-/\text{SeO}_3^{2-}$ при pH = 2 существуют в равновесии различные типы ПОМ: анионы типа Линдквиста $[\text{VW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ и $[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$, анионы $[(\text{SeM}_9\text{O}_{33})_2(\text{MO})_3]^{n-}$ (M = W/V) и более сложные комплексы.

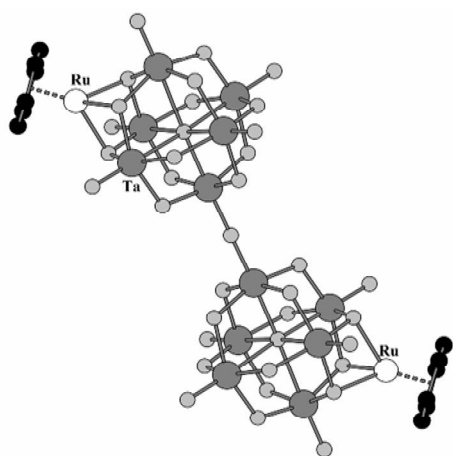


Рис. 1.

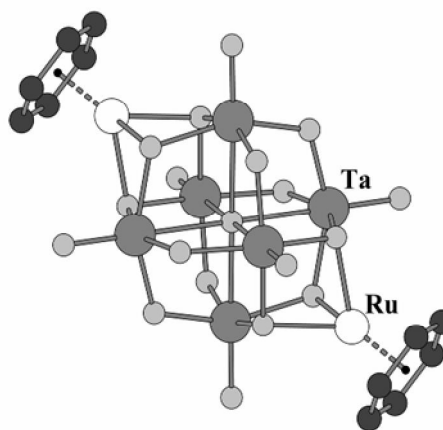


Рис. 2.

Закреплённые на поверхности полиоксометаллатов комплексы благородных металлов находят применение в катализе [1, 2]. В 2007 А. Пруст с соавторами сообщила о синтезе различных комплексов $\{(p\text{-сум})\text{Ru}\}^{2+}$ ($p\text{-сум}$ = цимен) с $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ при соотношениях Ru/ПОМ 1:1, 2:1, 3:1 и 4:1 [3]. Нами обнаружено, что взаимодействие между $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ и $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]$ приводит к образованию двух новых гибридных комплексов – $\text{Na}_{10}\{[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{18}]_2(\mu\text{-O})\}\cdot 39.4\text{H}_2\text{O}$ (1:1 соотношение, Рис. 1.) и $\text{Na}_4(\text{trans}\text{-}[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}]_2\text{Ta}_6\text{O}_{19})\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (2:1 соотношение, Рис. 2.). В обоих случаях фрагменты $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$ координированы как дополнительные вершины к треугольным граням $\{\text{Ta}_3(\mu_2\text{-O})_3\}$. Оба комплекса охарактеризованы РСА, ЯМР, ИК, ЭА и КЭ. В растворе димерные анионы $\{[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{18}]_2(\mu\text{-O})\}^{10-}$ сосуществует с мономерными $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuTa}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ которые являются доминирующей формой в растворе.

Реакции между $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) и $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ приводят к преимущественному образованию $\text{trans}\text{-}[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{M}_6\text{O}_{19}]^{4-}$, которые были выделены и охарактеризованы различными методами в виде $\text{K}_4[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_4[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

[1] D.Laurencin, R. Villanneau, A. Proust *Tetrahedron: Asymmetry* 2007, 18, 367

[2] Li-H. Bi, G. Al-Kadamany, E.V. Chubarova *Inorg. Chem.* 2009, 48, 10068

[3] D. Laurencin, R. Thouvenot, K. Boubekour *Dalton Trans.* 2007, 1334

КОМПЛЕКСЫ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ С БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (Rh, Ir, Ru, Pt)

Адонин С.А.

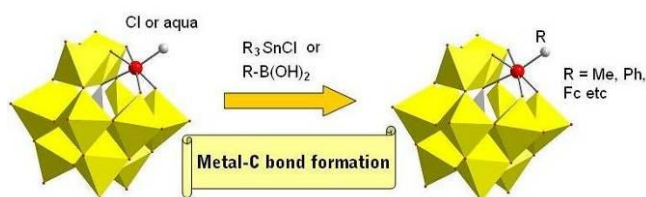
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

adonin@niic.nsc.ru

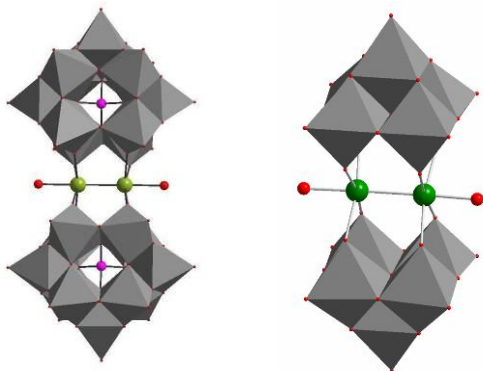
Комплексы полиоксометаллатов (ПОМ) с благородными металлами привлекают внимание исследователей благодаря разнообразным интересным химическим свойствам, в частности, каталитической активности в реакциях окисления органических субстратов, а также фоторазложения воды и т.д. Следует отметить, что, согласно литературным данным, наиболее изученными являются комплексы ПОМ с Pd и (особенно) с Ru. Значительно слабее изучены комплексы с Rh, известны лишь единичные примеры комплексов ПОМ с Ir, Os и Pt; комплексы ПОМ с Au неизвестны.

Наиболее серьезной проблемой в химии Ir(III) и Ir(IV) является медленная кинетика замещения лигандов. Мы обнаружили, что фторидный комплекс иридия $K_2[IrF_6]$ способен реагировать значительно быстрее, чем другие галогенидные комплексы. Благодаря этому нами был получен комплекс Ir с монолакунарным полиоксовольфраматом $[PW_{11}O_{39}Ir(H_2O)]^{4-}$; с помощью ESI-MS изучено замещение аква-лиганда при атоме Ir [1]. Кроме того, $K_2[IrF_6]$ реагирует с Na_2WO_4 в слабокислой среде с образованием ПОМ типа Андерсона – $[IrW_6O_{24}]^{8-}$.

Одним из наиболее эффективных методов в химии ПОМ является электроспрей-масс-спектрометрия (ESI-MS). Используя данный метод в комбинации с мультитядерным ЯМР, мы изучили реакции Rh- и Ir-замещенных ПОМ типа Кеггина $[PW_{11}O_{39}RhCl]^{5-}$ и $[PW_{11}O_{39}Ir(H_2O)]^{4-}$ с различными органическими субстратами.

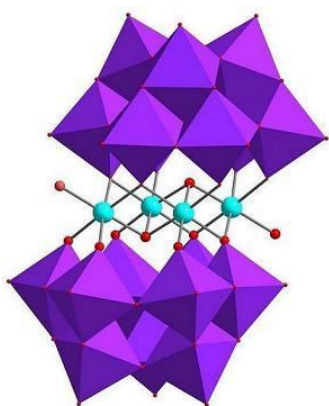


Установлено, что $[PW_{11}O_{39}RhCl]^{5-}$ реагирует с бороновыми кислотами; при этом происходит перенос органического радикала на атом Rh с образованием родийорганического производного. Как Rh-, так и Ir-замещенные ПОМ реагируют с трис(органил)хлорстаннанами (Me_3SnCl , Ph_3SnCl); в обоих случаях также происходит переметаллирование с образованием $[PW_{11}O_{39}M-R]^{5-}$ ($M = Rh$, $R = Me, Ph$; $M = Ir$, $R = Me$). Помимо этого, $[PW_{11}O_{39}RhCl]^{5-}$ способен металлировать альфа-метиленовые группы ряда карбоновых кислот, в частности, малоновой и фенилуксусной; при этом образуются $[PW_{11}O_{39}Rh-CH(COOH)_2]^{5-}$ и $[PW_{11}O_{39}Rh-CHPh(COOH)]^{5-}$ [2].

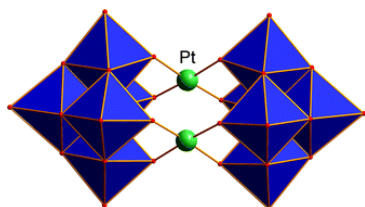


Мы обнаружили, что Sn(II) может быть использован в качестве восстановителя для генерирования *in situ* биядерных кластерных фрагментов $\{Ir_2\}^{4+}$. Таким образом нами были получены комплексы $[(PW_{11}O_{39})_2Ir_2(H_2O)_2]^{10-}$ (слева) и $[(W_5O_{18})_2Ir_2(H_2O)_2]^{8-}$ (справа). В обоих случаях степень окисления Ir – Ir(II).

Кластерный фрагмент $\{Ir_2\}^{4+}$ изоэлектронен более известному $\{Rh_2\}^{4+}$. Свободные координационные места в обоих случаях заняты H_2O .



Реакция ацетата родия (II) с паравольфраматов натрия в гидротермальных условиях ведет к окислению Rh(II) до Rh(III) и самосборке ПОМ сэндвичевого типа $[Rh_4(\mu_3-O)_2(H_2O)_2(H_2W_9O_{33})_2]^{12-}$. Данный комплекс обладает рядом необычных особенностей, в частности, он содержит не известные ранее изополивольфраматные фрагменты $\{W_9O_{33}\}$, а также тетраядерный оксо-фрагмент $\{Rh_4(\mu_3-O)_2(H_2O)_2\}$. Комплекс проявляет каталитическую активность в электроокислении воды [3].



Реакция $K_2[PtCl_4]$ с Na_2WO_4 в слабокислой среде ведет к образованию полиоксоаниона $[Pt_2(W_5O_{18})_2]^{8-}$, родственного вышеописанному $[(W_5O_{18})_2Ir_2(H_2O)_2]^{8-}$ [4].

[1] M.N. Sokolov, S.A. Adonin, D.A. Mainichev et al. Chem. Commun. 2011, 47, 7833.

[2] M.N. Sokolov, S.A. Adonin, P.A. Sinkevich et al., Dalton Trans. 2012, 41, 9889.

[3] M.N. Sokolov, S.A. Adonin, P.A. Abramov et al. Chem. Commun. 2012, 48, 6666.

[4] M.N. Sokolov, S.A. Adonin, E.V. Peresyphkina et al. Dalton Trans. 2012, 41, 11978.

ХИМИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Анкудинова П.В.¹, Шишилов О.Н.², Чураков А.В.², Ефименко И.А.²

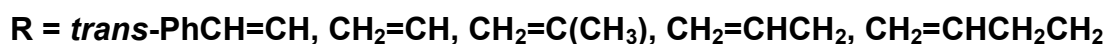
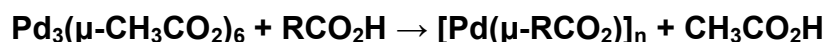
¹Высший химический колледж РАН

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

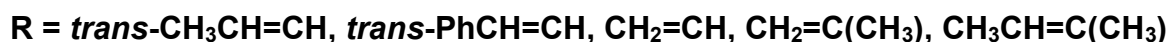
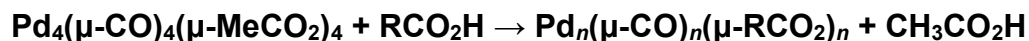
polina.ankudinova@mail.ru

Интерес к комплексам палладия с непредельными карбоновыми кислотами обусловлен уникальными электронными свойствами карбоновых кислот, в которых ненасыщенные связи сопряжены с карбоксилатной группой. Использование в координационных соединениях платиноидов карбоксилатных лигандов, в которых непредельные заместители могут проявлять свойства олефинов, открывает возможности использования их для конструирования полиядерных комплексов [1] и при разработке процессов получения новых органических соединений [2].

Ранее нами был осуществлен синтез ряда новых карбоксилатных комплексов палладия с непредельными карбоновыми кислотами:

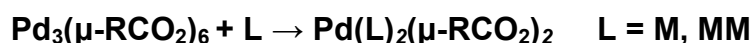


Аналогичным образом, в карбонилацетате палладия $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_4$ ацетатные группы были замещены под действием α -карбоновых кислот, что позволило синтезировать соединения состава $\text{Pd}_n(\mu\text{-CO})_n(\mu\text{-RCO}_2)_n$:



Получить аналогичные комплексы с β - и γ -непредельными кислотами не удастся – в этом случае наблюдается полное восстановление до металла.

Изучение реакций α -непредельных карбоксилатов с биологически активными аминами – морфолином (М) и 4-метилморфолином (ММ), показало, что продуктами являются аминатные комплексы палладия(II) состава $\textit{trans}\text{-L}_2\text{Pd}(\text{OCOR})_2$:



Строение комплексов подтверждается данными ИК-спектроскопии и элементного анализа, проведенные квантово-химические расчёты демонстрируют повышенную устойчивость *транс*-изомеров по сравнению с *цис*. Структура одного из комплексов определена методом РСА монокристалла (рис. 1а).

Карбонилкарбоксилаты палладия α -непредельных карбоновых кислот взаимодействуют с третичными аминами также с образованием комплексов *trans*- $L_2Pd(OCOR)_2$ с частичным восстановлением до металла. Вторичные амины в этих условиях подвергаются внутрисферному карбонилированию, при этом образуется соответствующий карбамоильный комплекс (рис 1б):

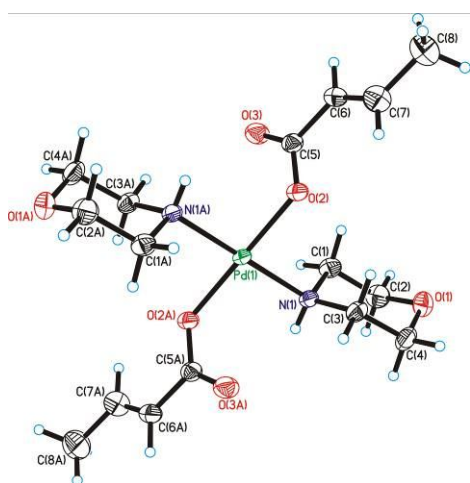


Рис. 1а

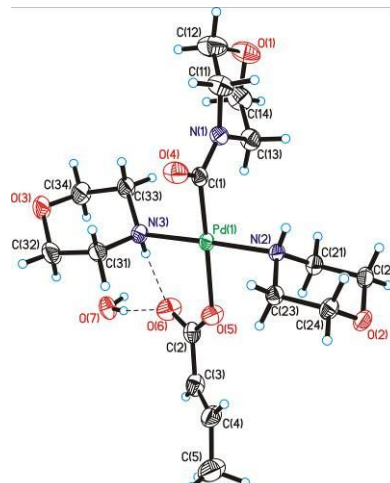
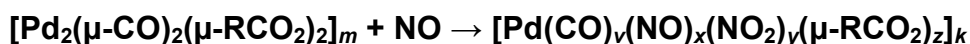


Рис. 1б

Комплекс *trans*-(OC_4H_8ONH) $_2Pd(OC_4H_8NC(=O))(RCO_2)$ является первым структурно охарактеризованным представителем карбамоил-карбоксилатных комплексов переходных металлов.

Также нами были изучены возможности получения карбоксилатных комплексов палладия непредельных карбоновых кислот с NO_x -лигандами в реакциях бинарных карбоксилатов и карбонилкарбоксилатов с газообразным монооксидом азота:



Опробована реакция прямого замещения ацетатных групп в нитрозилацетате палладия под действием α -непредельных карбоновых кислот:



Авторы выражают благодарность РФФИ (проект №12-03-31206)

[1] Wei-Zhong Chen, J.D. Protasiewicz, S.A. Davis, et. al. // Inorg. Chem., 2007, 46, 3775.

[2] D.P.Hruszkewycz, Jianguo Wu, N.Hazari, C.D.Incarvito // J. Am. Chem. Soc., 2011, V. 133, P. 3280.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВИРУЕМОСТИ ФОСФОРИТОВ ОТ ИХ ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Баранов Е.И., Минаковский А.Ф.

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» г. Минск, Республика Беларусь

sashmin@mail.ru

Альтернативой кислотной переработке и электротермическому методу может стать получение минеральных удобрений путем механохимической активации фосфатной составляющей фосфоритов, а так же композиций на их основе. Технология, основанная на механохимической активации, экологически безопасна, позволяет использовать сырье без ограничения на примеси, не требует больших энергозатрат.

Несмотря на то, что изучено получение фосфорных удобрений из различных видов фосфоритов методом механохимической активации [1], большой практический и научный интерес представляет исследование активируемости фосфоритов в зависимости от их происхождения.

Активацию проводили в планетарной мельнице-активаторе Pulverisette-6 немецкой компании FRITSCH, при этом шаровая нагрузка составляла 5:1, диаметр шаров – 10 мм, частота вращения водила 500 мин^{-1} , время активации 5 - 20 минут.

В обработанном фосфорите проводили определение усвояемой формы пентаоксида фосфора, экстрагируемого 2%-ным раствором лимонной кислоты в соответствии с ГОСТ 20851.2-75.

Количественным критерием, отражающим степень активации, служило отношение $P_2O_5 \text{ УСВ.}$ к $P_2O_5 \text{ ОБЩ.}$ (относительное содержание) в активируемой композиции до и после активации.

Следует отметить, что немаловажную роль при активации фосфоритов имеет их состав, т.е. соответствие их стехиометрическому кальцийфторапатиту (КФА). Как правило, все природные фосфориты существенно отличаются по составу от стехиометрического, поэтому представляло интерес исследование возможности активации синтетического КФА отношение Ca/P в котором близко к стехиометрическому и составляет $\approx 1,67$.

Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Относительное содержание усвояемой формы P_2O_5

Наименование	Время активации, мин.				Мольное отношение Ca/P
	5	10	15	20	
КФА	5,46	5,39	5,23	5,35	1,67
Полпинский (желваковый)	49,02	49,81	50,25	50,78	2,02
Кингисеппский (ракушечный)	22,98	23,79	24,03	24,53	1,895
Каратау (пластовый)	27,32	38,11	35,42	33,35	1,956

Из таблицы 1 видно, что произошел прирост усвояемой формы P_2O_5 , что свидетельствует о появлении новой поверхности и накоплении в кристаллах активируемого материала дефектов характерных для реакции взаимодействия с 2%-ным раствором лимонной кислоты.

Исходя из данных таблицы 1, можно сделать вывод, что синтетический КФА активируется незначительно, повышение усвояемой формы P_2O_5 практически не наблюдается, что, очевидно, связано с отсутствием в кристаллической структуре КФА дефектов, которые способствовали бы активации.

Экспериментальные данные показывают, что активируемость фосфорита существенно зависит как от отношения Ca/P в исходном составе так и от его происхождения. Сравнение состава фосфоритов с синтетическим КФА позволяет сделать вывод, что активация протекает глубже в тех фосфоритах, где больше отношение Ca/P.

[1] Соколов М.Т., Антипов С.В. Механохимическая активация фосфоритов в процессах получения кормовых обесфторенных фосфатов и NPK-удобрений// Труды БГТУ. Сер. 3. Химия и технология неорган. в-в. 2008. № 12. С. 82–85.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОЙ ДИАГОНАЛИ $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbI}$ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li,Rb||I,CrO_4

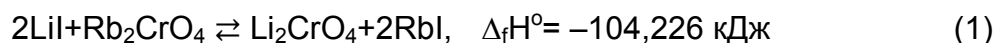
Бурчаков А.В., Бехтерева Е.М., Кондратюк И.М.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»,
Самара

turnik27@yandex.ru

Составы на основе галогенидов щелочных металлов используются в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов, а также как перспективные флюсы для сварки и пайки металлов, среды для синтеза монокристаллов. Кислородсодержащие солевые системы из щелочных металлов являются недостаточно изученными, и поэтому перспективны в плане получения новых солевых композиций.

Для определения расположения стабильной диагонали на квадрате составов трехкомпонентной взаимной системы из иодидов и хроматов лития и рубидия использован метод Бергмана [3]. По величине $\Delta_f H^\circ = -104,226$ кДж реакции обмена (1), соответствующей точке полной конверсии, система Li,Rb||I,CrO_4 относится к необратимо-взаимным системам со стабильной парой солей Li_2CrO_4 и RbI (данные по термодинамическим величинам взяты из [1, 2]).



Таким образом, квазибинарная система $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbI}$ является стабильной диагональю и ее изучение даст ценную информацию по физико-химическому взаимодействию в трехкомпонентной взаимной системе Li,Rb||I,CrO_4

В работе впервые экспериментально исследована квазибинарная система $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--RbI}$ методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке ДТА в стандартном исполнении [4]. Точность измерения температур составляла $\pm 2,5$ °С при точности взвешивания компонентов - 0,5 %.

Изучаемая система (диаграмма состояния приведена на рис. 1) является системой эвтектического типа с образующимися областями ограниченных твердых растворов α и β на основе иодида рубидия и хромата лития соответственно.

Ликвидус системы имеет значительную область с практически постоянной температурой кристаллизации при 620°C , что характерно для систем с расслаиванием компонентов. На закристаллизованном образце состава, равноэквивалентного по содержанию хромата лития и иодида рубидия, видна граница между верхней и нижней частью, что свидетельствует о наличии двух жидких фаз в расплаве.

Из диаграммы определены характеристики двухкомпонентного эвтектического состава: 402°C , 89% Li_2CrO_4 , 11% RbI (экв.).

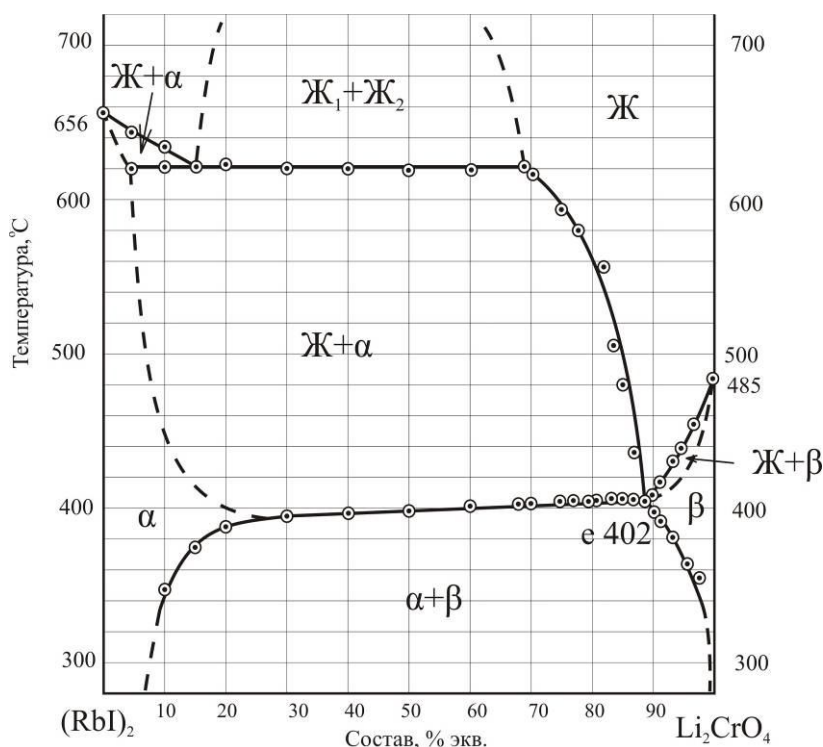


Рис. 1. Т-х диаграмма квазибинарной системы Li_2CrO_4 - RbI

Литература:

- [1] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ. Вып. X. Ч 1. 1981. 299 с
- [2] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ. Вып. X. Ч 2. 1981. 441 с
- [3] А.Г. Бергман, Н.С. Домбровская. Об обменном разложении в отсутствие растворителя // Журнал Российского физико-химического общества. – 1929. – Т. LXI. – Вып. 8. – С. 1451-1478.
- [4] Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.

МАГНИТОАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ – ПОЛИМЕР С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ТОЛЩИНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ.

Васильев А.В., Елисеев А.А., Казин П.Е.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru

Со времени открытия магниторезистивного эффекта было обнаружено довольно много материалов, которые проявляли те или иные виды магниторезистивного эффекта. Среди них выделяются манганиты лантана-стронция (LSMO), благодаря эффекту колоссального магнитосопротивления (КМС). Оно наиболее сильно проявляется при температурах близких к температуре Кюри (вплоть до 360К), что дает возможность использования манганита в различных магниточувствительных датчиках [1]. Если же зерна манганита разделены диэлектрическими прослойками толщиной несколько нанометров, в образцах проявляется и туннельное магнитосопротивление (ТМС). В случае данной работы такой прослойкой между зернами манганита служат различные полимеры. Варьируя соотношения манганита лантана-стронция и полимера в композите можно варьировать и толщину диэлектрической прослойки.

Синтез композита состоял из двух стадий: получение субмикро- или наночастиц манганита лантана-стронция и собственно приготовление композита с полимером. Синтез частиц проводился золь-гель методом. В качестве прекурсоров использовались $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, этиленгликоль. Сначала приготавливался раствор солей в стехиометрическом соотношении, после чего к нему добавлялся этиленгликоль и выпаривалась вода, что приводило к образованию смолы. Полученную смолу содержащую соли лантана, марганца и стронция подвергали термообработке, при этом образовывались субмикро- и наночастицы манганита лантана-стронция. После чего путем «растворения» частиц LSMO в мономере и последующей полимеризацией или же путем «растворения» частиц LSMO в расплаве/растворе полимера и последующим высыханием приготавливались композиты LSMO – полимер.

По данным РФА в полученных золь-гель методом образцах преобладает фаза манганита лантана-стронция. Частицы, по данным расчета по методу Ритвельда, имеют размеры около 60 нм, однако данные РЭМ говорят о том, что при относительно высоких температурах (1000 °С) происходит сильное спекание наночастиц. Результаты измерений методом магнитометрии для ряда образцов манганита лантана-стронция с температурами термообработки 500 °С и 1000 °С показали, что намагниченность насыщения резко возрастает с ростом температуры, что связано с увеличением выхода LSMO. Методом горячего прессования при 170 °С были получены композиты LSMO – ПММА с массовой долей манганита от 30 до 90 масс. %. Величина туннельного магнитосопротивления растет по мере увеличения содержания ПММА композита до определенной критической доли, наибольшее значение ТМС -10,5 %, соответствующий доле ПММА 50 % в случае манганита, полученного термообработкой при 1000°С.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-2613.2012.8).

СИНТЕЗ ЗОЛЕЙ СОСТАВА $YVO_4:Eu/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2.5}$, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Гвоздик Н.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

gvozdichka15@mail.ru

Нанокристаллический диоксид церия и твердые растворы на его основе обладают уникальными физико-химическими свойствами и находят широкое применение в различных областях высокотехнологичной промышленности. Введение в структуру диоксида церия атомов других элементов позволяет улучшать исходные свойства материала. Так, при допировании диоксида церия гадолинием, наблюдается дополнительное увеличение кислородной нестехиометрии, кроме того, материал приобретает магнитные свойства, так как атомы гадолиния обладают высоким магнитным моментом. Большой интерес представляет получение полифункциональных частиц, способных выступать в качестве контрастирующих агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ) и обладающих люминесцентными свойствами.

В связи с этим в данной работе была предложена методика синтеза коллоидных растворов, содержащих одновременно наночастицы $YVO_4:Eu$ и $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2.5}$, в присутствии низкомолекулярной полиакриловой кислоты (ПАК). Частицы $YVO_4:Eu$ являются люминесцентными, а твердый раствор состава $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2.5}$ обеспечивает необходимые свойства контрастирующего материала для МРТ.

Для получения наночастиц $Ce_{1-x}Gd_xO_{2.5}/YVO_4:Eu$ смесь нитратов церия(III) и гадолиния прибавляли в предварительно синтезированный раствор $YVO_4:Eu$, стабилизированный ПАК. Затем при интенсивном перемешивании по каплям добавляли водный раствор аммиака до pH 11. Полученный раствор кипятили в течение 3-4 часов. Мольное соотношение $Ce_{1-x}Gd_xO_{2.5}$ к $YVO_4:Eu$ во всех синтезах составляло 0.9 к 1.

Синтез частиц $Ce_{1-x}Gd_xO_{2.5}$ в среде зольей $YVO_4:Eu$, стабилизированных избытком полиакриловой кислоты, привел к образованию нанокомпозита,

содержащего достаточно крупные (~100 нм) наночастицы $YVO_4:Eu$ и существенно более мелкие (~2 нм) частицы $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, равномерно распределенные в матрице полиакриловой кислоты. Полученный материал характеризуется интенсивной люминесценцией в видимой области спектра.

В результате был разработан оптимальный способ синтеза золя нанокompозита $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}/YVO_4:Eu$, а также установлено, что низкомолекулярная полиакриловая кислота может выступать в качестве матрицы, пригодной для получения люминесцентных композитных наночастиц.

ФОТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ CeO_2 И $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$

Гиль Д.О., Иванов В.К., Баранчиков А.Е.

Лаборатория химической синергетики ИОНХ РАН

gildima2@gmail.com

Диоксид церия и твердые растворы на его основе являются перспективными материалами для замены TiO_2 и ZnO в составе УФ-фильтров. Зонные структуры CeO_2 и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ и диоксида титана достаточно схожи, в связи с чем они могут эффективно поглощать ультрафиолетовую часть солнечного спектра. В то же время, характерная для диоксида церия высокая кислородная нестехиометрия, дополнительно увеличивающаяся при переходе в нанокристаллическое состояние, позволяет предположить существенно меньшую по сравнению с TiO_2 подвижность свободных носителей зарядов и время их жизни. Следовательно фотокаталитическая активность указанных материалов должна быть также существенно снижена. К настоящему времени данные о ФКА CeO_2 являются крайне фрагментарными и зачастую противоречат друг другу; более того фотокаталитические свойства твердых растворов на основе диоксида церия до сих пор не были изучены. В связи с этим, целью данной работы явилось исследование фотокаталитической активности нанокристаллического диоксида церия и гадолиний-содержащих твердых растворов на его основе ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$).

Синтез твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ ($x=0.10, 0.15, 0.20$) проводили из смешанных водных растворов, содержащих гексанитроцерат (IV) аммония, нитрат гадолиния и гексаметиленetetрамин (ГМТА), при этом мольное соотношение реагентов составляло $\text{Ce}:\text{Gd}:\text{ГМТА} = (1-x):x:2.5$. Концентрация ГМТА составляла 0.0151-0.0153М. Растворы помещали в тефлоновые автоклавы и подвергали гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработке при 180°C в течение 15, 30, 45 и 60 мин. После завершения синтеза автоклавы охлаждали на воздухе, полученные осадки отделяли центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе в течение 8 ч. при 60°C. Синтез диоксида церия осуществляли методом быстрого осаждения из раствора нитрата церия (III) 3 М раствором аммиака с последующей термической обработкой при температурах 300,

400, 500, 600, 700 °C в течение 2 ч. Полученные материалы анализировали с использованием методов РФА, КР-спектроскопия, ПЭМ. Фотокаталитическая активность исследуемых образцов была изучена в модельной реакции фотодеградациии красителя кристаллического фиолетового. В ходе выполнения работы были проведены сравнительные исследования фотоактивности CeO_2 и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ и образца сравнения TiO_2 (Evonik Aeroxide P25). Было также изучено влияние pH среды на скорость фотодеградациии кристаллического фиолетового в присутствии нанокристаллического диоксида церия.

Было установлено, что скорость фотодеградациии красителя в присутствии нанодисперсных твердых растворов на основе диоксида церия на несколько порядков ниже, чем в присутствии диоксида титана, и значительно ниже, чем в контрольных экспериментах при УФ-облучении растворов красителя в отсутствие фотокатализаторов. Скорость фотодеструкции красителя в суспензиях CeO_2 на несколько десятков процентов выше, чем в суспензиях, содержащих $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$, однако значительно ниже, чем в контрольных экспериментах. Можно констатировать, что материалы на основе диоксида церия обладают фотопротекторными свойствами. Было дополнительно установлено, что с увеличением pH среды наблюдается резкое снижение скорости фотодеструкции красителя.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 11-03-00828).

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Cu^{II}, Co^{II}) С ЗАМЕЩЕННОЙ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Гоголева Н.В., Заугольников А.Г., Лермонтов А.С., Кискин М.А.

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН

judiz@rambler.ru

Как уже было показано нами ранее, комплексы замещенной малоновой кислоты являются перспективными объектами исследования вследствие наличия различных по геометрии заместителей в углеродной цепи малоновой кислоты как дополнительного фактора влияния на структуру и свойства соединений [1, 2].

Возможно несколько подходов к изучению химии подобных соединений и нахождению условий получения комплексов с заданными особенностями:

- 1) варьирование природы атома - комплексообразователя;
- 2) варьирование заместителя углеродной цепи малоновой кислоты;
- 3) изменение условий синтеза.

Так, было выявлено, что в присутствии в качестве структурных блоков щелочных элементов анионы диметилмалоновой кислоты (H₂Me₂mal) формируют полимерные комплексы состава [CuM₂(Me₂mal)₂(H₂O)_x]_n, размерность которых зависит от радиуса вводимого металла – от 1D до 2D- и 3D-полимеров при переходе от лития к натрию и калию.

Диметилмалонаты меди(II) и Ca²⁺, Sr²⁺ (M) являются слоистыми полимерами [CuM(Me₂mal)₂(H₂O)₂]_n, в то время как введение бензола и метанола в систему с циклобутан-1,1-дикарбоновой кислотой (H₂cbdc) приводит к кристаллизации слоистого и каркасного полимеров [CaCu(cbdc)₂(H₂O)₄] C₆H₆ и [Sr₆Cu₆(cbdc)₁₂(H₂O)₁₂(CH₃OH)₃]

Диметилмалонат-анионы в комплексах меди(II)-бария и кобальта(II)-бария образуют изоструктурные полимеры [CuBa(Me₂mal)₂(H₂O)₅]_n, [CoBa(Me₂mal)₂(H₂O)₅]_n. Присутствие дополнительных органических растворителей – этанола или большего

количества ацетонитрила приводит к кристаллизации комплексов иной структуры $[\text{CuBa}(\text{Me}_2\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ и $\{\text{Ba}_4(\text{H}_2\text{O})_6[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}_3(\text{DMM})_4][(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{DMM})_4] \cdot 7(\text{H}_2\text{O})\}_n$

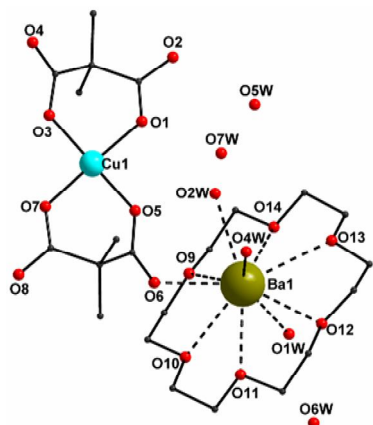


Рис. 1. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{mal})_2\text{Ba}(\text{18-crown-6})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

При введении в систему лиганда 18-краун-6 был выделен биядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{mal})_2\text{Ba}(\text{18-crown-6})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где катионы бария заблокированы молекулами краун-эфира, за счет чего комплекс проявляет высокую растворимость в органических растворителях. Вероятно, представленная реакция может быть использована и при получении других гетерометаллических соединений, имеющих ограниченную растворимость.

Все комплексы охарактеризованы по данным РСА. Для ряда соединений выполнены исследования термического распада и магнитного поведения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 11-03-00735, 11-03-12109, 12-03-31151), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ – грант НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363), Российской академии наук.

[1] Заузолкова Н.В., Зорина Е.Н., Сидоров А.А., Александров Г.Г., Лермонтов А.С., Минин В.В., Ротов А.В., Уголкина Е.А., Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л. Полимерные гетерометаллические диметилмалонатные комплексы Cu^{II} с ионами калия и кадмия // Изв. АН., Сер. хим. 2012. №7. С. 1404.

[2] Zauzolkova N., Dobrokhotova Zh., Lermontov A., Zorina E., Emelina A., Bukov M., Chernyshev V., Sidorov A., Kiskin M., Bogomyakov A., Lytvynenko A., Kolotilov S., Velikodnyi Yu., Kovba M., Novotortsev V., Eremenko I. Step-by-step thermal transformations of a new porous coordination polymer $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CuBa}(\text{Me}_2\text{mal})_2]_n$ ($\text{Me}_2\text{mal}^{2-}$ = dimethylmalonate): thermal degradation to barium cuprate // J. Solid State Chem. 2013. V. 197C. P. 379.

ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ В НАНОРАЗМЕРНОМ ДИСУЛЬФИДЕ МОЛИБДЕНА, ПОЛУЧЕННОМ МЕТОДОМ МОНОСЛОЕВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Головешкин А.С., Бушмаринов И.С., Голубь А.С.

Лаборатория рентгеноструктурных исследований (№201) ИНЭОС РАН

golov-1@mail.ru

Дисульфид молибдена является слоистым материалом, который существует в природе и выпускается промышленно. Он и композиты на его основе находят применение в ряде областей, главными из которых является трибоматериалы, в том числе, работающих в условиях высокого вакуума, и нефтехимический катализ.

В обеих упомянутых областях дисульфид молибдена применяется в виде дисперсного материала. Его наноразмерные модификации обладают лучшими смазочными характеристиками и каталитической активностью по сравнению с кристаллическим дисульфидом молибдена.

Нами проведен синтез серии образцов наночастиц дисульфида молибдена и исследована зависимость их морфологических характеристик от условий синтеза.

Для двух образцов проведены термохимические исследования в области температур 25-850°C. Исследованы процессы упорядочения наночастиц при нагревании и оценен размер областей когерентного рассеяния в различных кристаллографических направлениях. Показано, что даже при отжиге при 850°C структура наночастиц остается разупорядоченной, размер частиц остается относительно малым (Рис. 1).

По изменению вида дифрактограмм образцов и зависимости межслоевого расстояния от температуры был обнаружен необратимый фазовый переход при $T \sim 100^\circ\text{C}$, подтвержденный результатами ДСК. Доказано, что данный переход связан с переносом заряда на слои MoS_2 в процессе синтеза наночастиц и последующим снятием этого заряда при термическом или химическом воздействии.

Показано, что размер областей когерентного рассеяния в различных кристаллографических направлениях сильно отличается, что обусловлено анизотропной структурой нанодисперсного дисульфида молибдена.

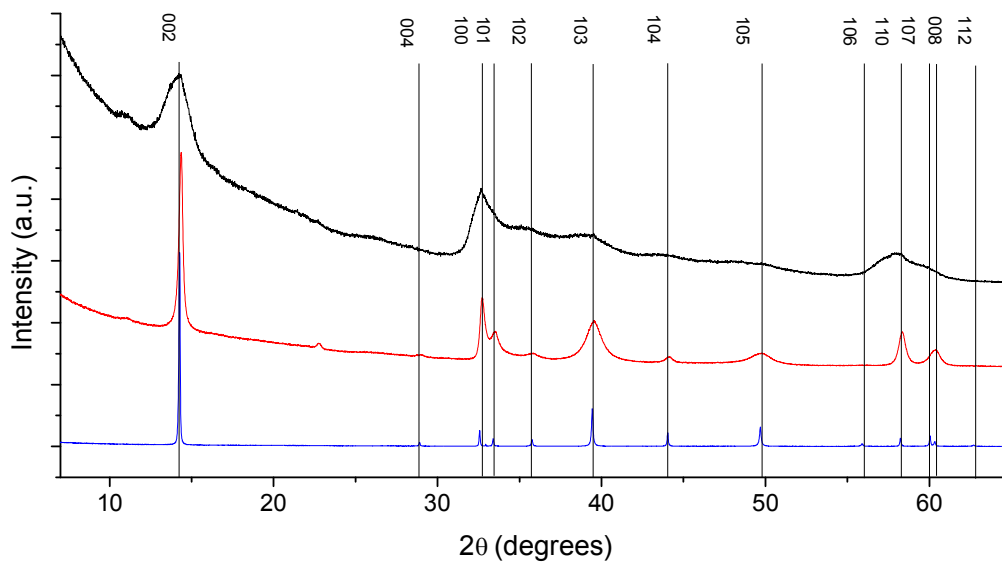


Рис. 1. Дифрактограмма кристаллического MoS_2 (синяя линия) и образца 2, свежесозданного (черная линия) и после (красная линия) прогрева до 850°C .

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ СВОЙСТВ МЕМБРАН АМЕХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЦЕРИЯ

Голубенко Д.В.^{1,2}, Караванова Ю.А.², Ярославцев А.Б.²

¹МГУ им.Ломоносова, химический факультет

²Сектор редких элементов и неорганических полимеров ИОНХ РАН

xpman2009@yandex.ru

Мембранные процессы находят широкое применение в создании топливных элементов, газоразделении, водоочистке. В свете распространенной проблемы

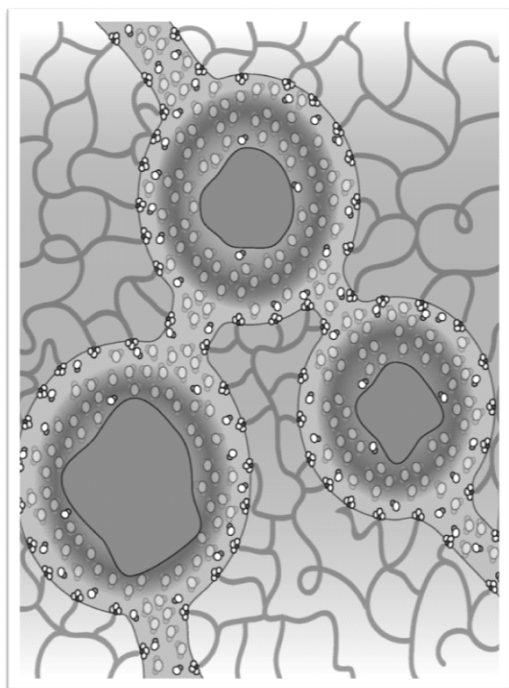


Схема структуры пор и каналов для модифицированной наночастицами мембраны в соответствии с моделью ограниченной эластичности пор

дефицита пресной воды, водоочистка является одной из важнейших областей применения мембранных технологий. Для решения этой и многих других задач выпускается множество промышленных мембран, но, к сожалению, не все они в полной мере удовлетворяют конкретным потребностям производства. Например, современные ионообменные мембраны для водоочистки в процессе электродиализа способны проявлять высокую селективность к заряду иона (катиона или аниона), но почти не проявляют селективности к конкретным катионам и анионам, хотя очень часто стоит задача отделить какой-то определённый ион или группу ионов, оставив остальные заряженные частицы в растворе. Примером может являться проблема выведения нитратов из сточных вод.

Для получения специфических узконаправленных мембранных материалов удобным и практичным способом оказывается модификация промышленных мембран (внедрение специфических присадок или создание многослойных композитов).

В данной работе описана модификация анионообменной мембраны АМEX методом *in situ*, заключающимся в синтезе наночастиц допанта в порах уже готовой мембраны, для получения нитратселективного композита. В качестве допанта выступает оксид церия, отличительным свойством которого является способность к селективной хемосорбции нитрат-ионов. В качестве прекурсора для синтеза оксида церия *in situ* используются $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$.

В ходе исследования определено влияние начальных условий синтеза на количественное содержание оксида в мембране. Исследованы ионная проводимость и диффузионная проницаемость мембран в различных ионных формах. Для большинства модифицированных мембран обнаружено увеличение селективности анионного переноса. Также в результате модификации наблюдается значительное возрастание подвижности нитрат-иона, что говорит о потенциальной возможности использования подобных материалов в качестве мембран для селективного выведения нитратов.

РАСТВОРИМОСТЬ ФОСФОРИТОВ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ НРК УДОБРЕНИЙ

Грешнов В.А., Шатило В.И.

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» г. Минск, Республика Беларусь

sashmin@mail.ru

Ухудшение качества фосфоритных руд требует поиска новых неординарных способов их переработки на удобрения и неорганические материалы, обладающие полезными свойствами. Для решения этой проблемы все чаще находят применение способ механохимической активации с различными добавками, из-за его экономической и экологической целесообразности. Однако из-за сложного полиминерального состава природных фосфатов, необходимо изучать процессы механохимической активации совместно с процессами изоморфного замещения ионов, и осуществлять выбор наиболее эффективных добавок.

Ранее исследовалось влияние различных добавок на увеличение растворимости механохимически активированного (МХА) фосфорита Каратау (P_2O_5 ОБЩ. – 24,3%, P_2O_5 ЛИМ. – 5,2%) и Верхнекамского фосфорита (P_2O_5 ОБЩ. – 21,89%, P_2O_5 ЛИМ. – 7,2%) в присутствии добавок карбамида, хлорида калия и сульфата аммония [1]. Эффект МХА определяли по изменению растворимости P_2O_5 в 2%-ом растворе лимонной кислоты в соответствии с ГОСТ 20851.2-75. Указанные добавки являются физиологически-кислыми удобрениями [2] и могут оказывать существенное влияние на растворимость фосфорита. Влияние указанных добавок на растворимость фосфорита без механического воздействия в работе [1] изучено не было.

Целью данной работы было изучение растворимости в системе «фосфорит – соль – лимонная кислота». Это позволит оценить вклад в процесс МХА фосфоритов механической составляющей, а также установить влияние указанных солей на растворимость фосфорита в растворе лимонной кислоты.

Критерием оценки растворимости фосфорита была принята степень перехода P_2O_5 в лимоннорастворимую форму относительно общего его содержания в исходном фосфорите. Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1. Степень перехода P_2O_5 в лимоннорастворимую форму, %

Верхнекамский фосфорит					
Фосфорит : $CO(NH_2)_2$	%	Фосфорит : $(NH_4)_2SO_4$	%	Фосфорит : KCl	%
20:80	94,47	20:80	95,70	20:80	94,02
50:50	60,30	50:50	68,89	50:50	59,94
80:20	42,03	80:20	48,79	80:20	43,30
Фосфорит Каратау					
Фосфорит : $CO(NH_2)_2$	%	Фосфорит : $(NH_4)_2SO_4$	%	Фосфорит : KCl	%
20:80	54,73	20:80	61,52	20:80	56,17
50:50	36,91	50:50	45,10	50:50	37,12
80:20	25,35	80:20	33,46	80:20	25,55

Как видно из данных, представленных в таблице 1, присутствие солевого компонента позволяет перевести в лимоннорастворимую форму от 42 до 95% P_2O_5 (от общего содержания) в Верхнекамском фосфорите и от 25 до 61% P_2O_5 (от общего содержания) в фосфорите Каратау. Степень перехода P_2O_5 в лимоннорастворимую форму существенно зависит от происхождения фосфоритов.

Причем наибольший эффект указанные соли оказывают на фосфорит желвакового типа (Верхнекамское месторождение) по сравнению с фосфоритом пластового типа (месторождение Каратау).

Динамика изменения растворимости фосфорита в зависимости от количества вводимой добавки идентична во всех сериях. Максимальная растворимость достигается при введении сульфата аммония, а хлорид калия и карбамид оказывают сопоставимое влияние на растворимость фосфоритов.

[1] Соколов М.Т., Антипов С.В. Механохимическая активация фосфоритов в процессах получения кормовых обесфторенных фосфатов и NPK-удобрений// Труды БГТУ. Сер. 3. Химия и технология неорган. в-в. 2008. № 12. С. 82–85.

[2] Соколовский А.А., Унанянц Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям – М.: «Химия». 1977.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ЛОКОМОТИВНЫХ ДЕПО ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Грузинова В.Л., Романовский В.И.

Белорусский государственный университет транспорта, Гомель, Беларусь

ValSc@tut.by

Уровень использования отходов производства в нашей стране продолжает оставаться низким. Многие из них до сегодняшнего дня не перерабатываются, а размещаются на ведомственных полигонах и полигонах твердых коммунальных отходов и в течение длительного времени практически не поддаются биодegradации. К таким отходам относятся и отходы водоподготовки. В литературе предложено множество технологических схем по использованию некоторых из них, однако в Республике Беларусь данные отходы не перерабатываются, а складываются на промышленных площадках и по мере накопления вывозятся на объекты захоронения. Состав многих из них позволяет использовать их в качестве вторичного сырья.

Одними из таких отходов являются отработанные синтетические иониты, которые до настоящего времени в нашей стране не рассматривались в качестве вторичного сырья. Однако такие свойства отработанных ионитов, как достаточно высокая остаточная сорбционная емкость, идентичность химического состава составу водорастворимых полиэлектролитов, которые являются эффективными флокулянтами и др. свидетельствуют о перспективности их использования для получения различных продуктов.

Синтетические иониты по своему составу близки и практически идентичны полиэлектролитам, которые находят применение в технологии очистки природных и сточных вод в качестве флокулянтов.

Известно, что остаточная обменная емкость отработанных ионитов является весьма значительной и превышает такую для ряда природных и синтетических сорбционных материалов. В связи с этим были предложены и проанализированы

свойства агрегатов из отходов отработанных ионообменных смол: сильноосновных анионитов АВ-17 и сильнокислотных катионитов КУ-2.

Для получения агрегатов использовали отработанные синтетические иониты, которые использовались в процессах водоподготовки в течение 2 лет (АВ-17–8 и КУ-2–8) в соотношении анионита к катиониту 1:4, 1:2, 1:1, 2:1, 4:1. Исследования проводили на ионитах в Н- и ОН-формах с различным содержанием связанной воды, а также при совместном и последовательном вводе диспергированных анионита и катионита в раствор, при рН раствора от 2 до 14, солесодержании раствора от 0,01 М до 1 М, дозы и размеров анионита и катионита.

Показано, что наилучшие значения получаются при совместном вводе анионита и катионита взятых в соотношении 1:1 и размерах частиц ионитов менее 150 мкм. Доза, рН и солесодержание исходного раствора мало влияют на водоудерживающие свойства полученных агрегатов.

Установлено, что полученные агрегаты обладают невысокой удельной поверхностью 28–40 м²/г, однако достаточно высоким значением дзета-потенциала исходных компонентов, который достигает значений 100 мВ. Также определена удельная поверхность и сорбционная емкость по различным по размеру ионам. Проведенные исследования показали, что сорбционная емкость отработанных ионитов по красителям превышает сорбционную емкость почти в 40 раз по катионам металлов и анионам кислот.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что измельченные отработанные иониты, а также агрегаты, образованные на их основе представляют перспективный материал для использования в процессах очистки сточных вод от растворенных и взвешенных минеральных и органических соединений.

НОВЫЕ ПРОЗРАЧНЫЕ ПОРИСТЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

¹Губанова Н.Н., ²Баранчиков А.Е., ¹Копица Г.П., ²Иванов В.К., ³Феоктистов А.

¹ ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики» НИЦ КИ, Гатчина

² Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, Москва

³ Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich Centre for Neutron Science JCNS, Outstation at FRMII, 85747 Garching, Germany

Прозрачные пористые стёкла на основе аморфного диоксида циркония являются перспективными материалами для создания фотохромных устройств, а также катализаторов и химических сенсоров. Кроме того, эти материалы можно использовать в качестве матриц для термостойких люминесцентных нанокomпозитов и нелинейных оптических устройств.

В данной работе было впервые проведено исследование условий формирования прозрачных стёкол на основе гидратированного диоксида циркония, а также изучено влияние условий синтеза на структуру и физико-химические свойства полученных функциональных материалов. Был предложен новый золь-гель метод получения стекол на основе диоксида циркония, основанный на проведении гидролиза пропилата циркония (IV) в присутствии азотной кислоты. Данный метод позволяет получать макроскопические образцы монолитных оптически прозрачных стекол и не требует введения дополнительных стеклообразующих компонентов, например, кремнийсодержащих соединений.

Исследование физико-химических характеристик аморфных стекол на основе диоксида циркония осуществляли с помощью методов низкотемпературной адсорбции азота, растровой электронной микроскопии, термического анализа, рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния. В качестве основного метода изучения структуры данных объектов использовали метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН).

Измерения МУРН проводились на установке малоуглового рассеяния нейтронов KWS1 (реактор FRM II, Jülich Centre for Neutron Science, Гархинг, Германия), работающей на длине волны нейтронов $\lambda = 0.45$ нм ($\Delta\lambda/\lambda = 10\%$) в геометрии близкой к точечной. Использование трех дистанций образец-детектор SD

= 2, 8 и 20 м позволяло измерить сечение малоуглового рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $3 \cdot 10^{-2} < q < 4.3 \text{ нм}^{-1}$. Рассеянные нейтроны регистрировались двумерным позиционно-чувствительным ^3He детектором.

Комплексный анализ экспериментальных данных показал, что аморфные стекла ZrO_2 , полученные в рамках данной работы, состоят из крупномасштабных агрегатов с «диффузной» поверхностью, которые, в свою очередь, образованы первичными фрактальными частицами с радиусом гирации $r_g \approx 9 \div 20 \text{ нм}$. Выявлено существенное влияние условий синтеза на микро- и мезоструктуру стекол, в том числе на фрактальную размерность и размер первичных частиц. Показано, что получаемые рентгеноаморфные материалы на основе диоксида циркония характеризуются высокой удельной площадью поверхности (до $250 \text{ м}^2/\text{г}$).

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (№12-03-31627) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №24 «Фундаментальные основы технологии наноструктур и наноматериалов».

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО СТАБИЛЬНОГО ПЕНТАТОПА LiF-KF-KCl-KBr-K₂MoO₄ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li,K||F,Cl,Br,MoO₄

Демина М.А., Бехтерева Е.М., Гаркушин И.К.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»

masha.demina2010@yandex.ru

В современных технологических процессах непрерывно возрастает практическое использование расплавленных солевых смесей, которые представляют собой в большинстве случаев многокомпонентные системы. Соли s¹-элементов, содержащие сложные ионы, являются малоизученными и поэтому перспективны в плане получения новых солевых композиций.

Объектом исследования является стабильный пентатоп LiF-KF-KCl-KBr-K₂MoO₄ пятикомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,Br,MoO₄, развертка граневых элементов которого представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, все бинарные, за исключением системы KCl-KBr, квазибинарные и квазитройные системы, кроме LiF-KCl-KBr, KF-KCl-KBr, KCl-KBr-K₂MoO₄, характеризуются эвтектическим типом плавления. Образование устойчивых твердых растворов с минимумом на одной бинарной стороне (KCl-KBr) стабильного пентатопа позволило предположить, что количество кристаллизующихся фаз в системе будет меньше ее мерности на единицу, т.е. равно четырем [1].

Для экспериментального изучения стабильного пентатопа LiF-KF-KCl-KBr-K₂MoO₄ методом дифференциального термического анализа (ДТА) [2] выбрано трехмерное политермическое сечение A[LiF - 60%, KBr - 40%]-B[LiF - 60%, KF - 40%]-C[LiF - 60%, K₂MoO₄ - 40%]-F[LiF - 60%, KCl - 40%] в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [3]. Сечение ABCF расположено в объеме кристаллизации фторида лития.

Исходя из расположения проекций точек невариантного равновесия в трех- и четырехкомпонентных системах в области трехмерного сечения ABCF выбрано двумерное политермическое сечение g[LiF - 60%, KF - 36.8%, KBr - 3.2%]-h[LiF - 60%, KF - 36.8%, K₂MoO₄ - 3.2%]-l[LiF - 60%, KF - 36.8%, KCl - 3.2%] в поле

кристаллизации фторидов лития и калия. Затем в этом сечении выбран одномерный политермический разрез $K[\text{LiF} - 60\%, \text{KF} - 36.8\%, \text{KBr} - 2.9\%, \text{K}_2\text{MoO}_4 - 0.3\%]\text{-L}[\text{LiF} - 60\%, \text{KF} - 36.8\%, \text{KCl} - 2.9\%, \text{K}_2\text{MoO}_4 - 0.3\%]$. Из диаграммы состояния разреза KL установлено, что в стабильном пентагопе $\text{LiF-KF-KCl-KBr-K}_2\text{MoO}_4$ отсутствуют точки невариантного равновесия, т.е. сохраняется устойчивость твердых растворов на основе хлорида и бромида калия. Фазовая реакция, отвечающая моновариантной линии: $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KF} + \text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

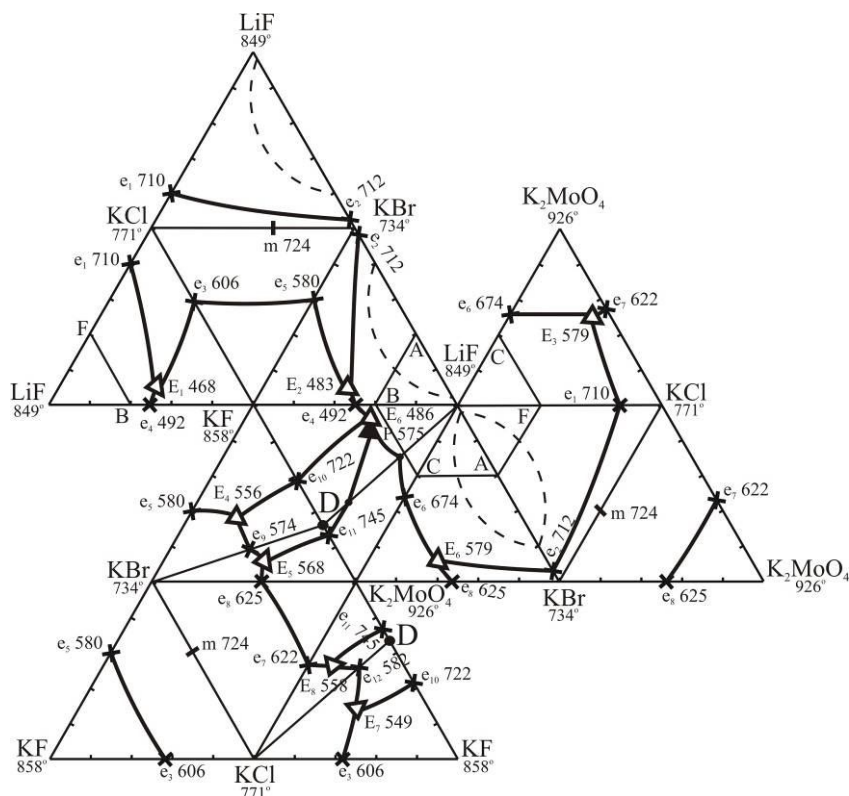


Рис. 1. Развертка граневых элементов стабильного пентагопа $\text{LiF-KF-KCl-KBr-K}_2\text{MoO}_4$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Гаркушин И.К., Чугунова М.В., Милов С.Н. Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 140 с.
- [2] Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
- [3] Трунин А.С., Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах // Куйбышев, 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77, № 1372-77.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА ПРИ СИНТЕЗЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Дербенёв А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория энергоёмких веществ и материалов ИОНХ РАН

alexander.derbenev@mail.ru

Несмотря на то, что диоксид кремния является на данный момент одним из наиболее изученных химических соединений, существует большая потребность в технологиях его контролируемого синтеза в высокодисперсном состоянии в виде порошков, тонких плёнок и матриц композиционных материалов с заданными характеристиками. Для этого необходимо подробное изучение процесса гелеобразования кремнийсодержащего раствора при гидролизе с выявлением зависимости его вязкости от времени при варьировании содержания катализатора гидролиза и гидролизующего компонента, а также температуры.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование процесса гелеобразования кремнийсодержащего раствора при золь-гель синтезе оксида кремния.

В качестве источника кремния использовался ТЭОС, муравьиная кислота применялась как катализатор гидролиза, растворителем служил ацетон, а для проведения гидролиза в последнюю очередь по каплям добавлялась дистиллированная вода. Для определения влияния количества катализатора гидролиза и гидролизующего компонента на процесс гелеобразования методом ротационной вискозиметрии определены зависимости динамической вязкости от времени при различных соотношениях муравьиной кислоты и воды, сохраняя концентрацию тетраэтоксисилана и температуру раствора в интервале $21 \pm 2^\circ$. В результате установлено, что увеличение содержания указанных компонентов приводит к сокращению времени гелеобразования более чем в 3 раза. Таким образом, время достижения динамической вязкости раствора тетраэтоксисилана значения 300 сП при температуре $21 \pm 2^\circ$ в зависимости от содержания муравьиной кислоты и воды стало возможно направленно варьировать от 75 до 240 минут.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ С УЛЬТРАМАЛЫМ РАЗМЕРОМ ЧАСТИЦ

Долгополова Е.А.

Лаборатория химической синергетики ИОНХ РАН

dolgopolova.e.a@gmail.com

Твердые растворы на основе диоксида церия характеризуются крайне высокой кислородной подвижностью и вследствие этого находят широкое практическое применение в составе катализаторов и твердых электролитов в твердооксидных топливных элементах. Наибольший интерес представляют материалы на основе диоксида церия, допированные другими редкоземельными элементами: такие твердые растворы могут быть получены в широком диапазоне концентраций допантов. В силу высокой кислородной нестехиометрии нанодисперсный диоксид церия, допированный РЗЭ, является также перспективным материалом для биомедицинских применений.

В данной работе были изучены возможности получения твердых растворов на основе диоксида церия, как в форме порошков, так и в форме золей. Для получения образцов допированного диоксида церия $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb$) был использован метод как гомогенного гидролиза в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА), в том числе в условиях последующей гидротермально-микроволновой обработки (ГТМВ). Были разработаны методы получения стабильных коллоидных растворов $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ ($R = Nd, Gd, Eu, Yb$), в том числе водных золей, стабилизированных полиакриловой кислотой (ПАК), и неводных золей, в которых в качестве дисперсионной среды выступают гликоли.

Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, лазерной масс-спектрометрии. Дополнительное подтверждение факта образования твердых растворов было получено на основании анализа данных КР-спектроскопии. Согласно результатам рентгенофазового анализа, все полученные образцы являются однофазными и обладают структурой флюорита. При уточнении параметров элементарной ячейки полученных образцов по методу Ритвельда было показано, что при увеличении концентрации допирующих

элементов от 0 до 20% параметр кристаллической решетки линейно увеличивается в соответствии с законом Vegarda. Для бидопированных твердых растворов увеличение содержания элемента с меньшим радиусом приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки твердых растворов. Анализ уширений дифракционного максимума (111) свидетельствует о том, что все полученные материалы характеризуются крайне малыми размерами частиц (2-7 нм). Показано, что ГТМВ обработка в присутствии ГМТА является эффективным экспрессным методом получения твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ с малым размером частиц. Проанализированы закономерности формирования $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ при высокотемпературном сольволизе гликолей. Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, все предложенные в работе методы синтеза позволяют получить твердофазные продукты, соотношение катионов в которых соответствует заложенным при синтезе. Результаты картирования свидетельствуют о равномерности распределения элементов по объему образцов.

С целью получения полифункциональных материалов, сочетающих люминесцентные и антиоксидантные свойства был предложен метод синтеза частиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}\backslash\text{YVO}_4:\text{Eu}$ в присутствии низкомолекулярной полиакриловой кислоты.

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОГО СЕКУЩЕГО ТЕТРАЭДРА LiF-KCl-KBr-KVO₃ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li, K|F, Cl, Br, VO₃

Дорошева Е.В., Губанова Т.В., Гаркушин И.К.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»

ekaterinadorosheva@bk.ru

Многокомпонентные солевые системы, являющиеся сложными физико-химическими системами, обладают множеством полезных свойств, такими, как высокая электрическая проводимость, теплопроводность, низкая плотность и др. [1]. Изучение физико-химического взаимодействия в многокомпонентных солевых системах позволяет создавать новые материалы с заданными свойствами. Важными материалами, применяющимися в современной энергетике, являются так называемые теплоаккумулирующие материалы (ТАМ), которые позволяют рационально использовать топливо и электроэнергию.

Исходной информацией для проведения исследований стабильного тетраэдра LiF-KCl-KBr-KVO₃ явилось разбиение пятикомпонентной взаимной системы Li, K|F, Cl, Br, VO₃ на симплексы с применением теории графов [2]. Дерево фаз системы линейное. Оно включает два тетраэдра LiF-KCl-KBr-KVO₃, LiF-LiVO₃-KCl-KBr, два пентатопы LiF-KF-KCl-KBr-KVO₃ и LiF-LiVO₃-KCl-KBr-KVO₃ и гексатоп LiF-LiCl-LiBr-LiVO₃-KCl-KBr. Стабильное сечение LiF-KCl-KBr-KVO₃ представляет собой тетраэдр, элементами ограничения которого являются тройная система KCl-KBr-KVO₃ и квазитройные системы LiF-KCl-KBr, LiF-KBr-KVO₃, LiVO₃-KCl-KVO₃. Все граневые элементы были изучены авторами ранее.

Система LiF-KCl-KBr-KVO₃ была исследована методом дифференциального термического анализа (ДТА) в диапазоне температур 350-800°C [3]. Датчиком температуры служила Pt - Pt/Rh (10 % Rh) термопара, в качестве регистрирующего прибора использовали автоматический потенциометр КСП-4. Индифферентным веществом служил свежепрокаленный Al₂O₃.

В результате экспериментальных исследований выявлен состав, отвечающий четверной эвтектике, а также определена температура плавления. Эвтектический состав может быть использован в качестве теплоаккумулирующего материала [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Делимарский Ю.К.* Пути практического использования ионных расплавов. // Ионные расплавы. 1975. Вып. 3. С. 3 - 22.
- [2] *Оре О.* Теория графов // М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1980. – 336 с.
- [3] *Егунов, В.П.* Введение в термический анализ // Самара, 1996. - 270 с.
- [4] *Кедринский И.А., Яковлев В.Г.* Li-ионные аккумуляторы // Саратов. ИПК "Платина", 2002. 268 с.

ВЛИЯНИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ $[Zn_2Ln]$ ($Ln = Eu, Tb$)

Егоров Е.Н., Кискин М.А., Козюхин С.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН

enegorov@mail.ru

Актуальной проблемой современной координационной химии является получение новых цинк-лантанидных комплексных соединений, обладающих люминесцентными свойствами, и их применение для создания люминесцентных сенсоров, люминофоров, органических светодиодов [1-3].

Нами были получены новые трехъядерные Zn-Ln гетерометаллические комплексы: $Zn_2Ln(\mu_2\text{-hbzo})_6(\text{NO}_3)(\text{lut})_2$ ($Ln = \text{Eu}$ (**1**), Tb (**2**); hbzo^- — анион 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты, 2,3-lut — 2,3-лутидин). Для выделенных соединений исследованы структура, фотолюминесцентные свойства, возможность генерирования радикала в органическом фрагменте hbzo комплекса в растворе и твердом состоянии и его влияние на фотолюминесцентные свойства.

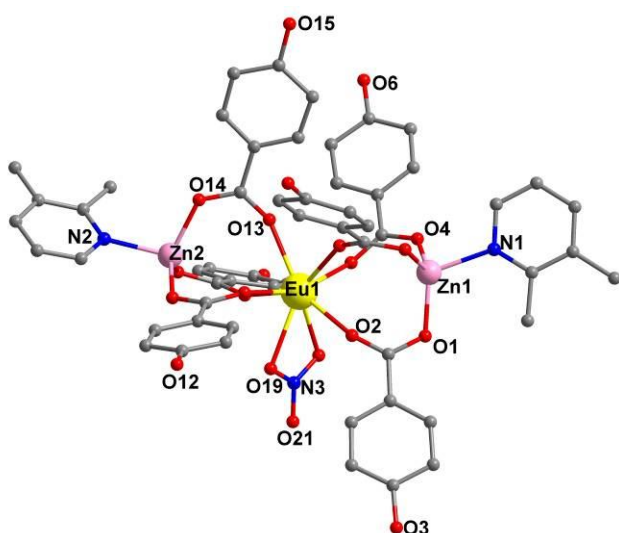


Рис. 1 Молекулярное строение комплекса **1**

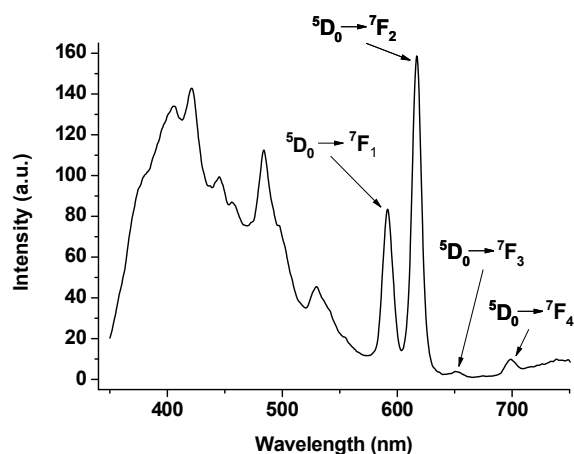


Рис. 2. Спектр эмиссии комплекса **1** при комнатной температуре ($\lambda_{\text{возб}} = 258 \text{ нм}$)

Согласно данным PCA в молекулах трехъядерных комплексов **1** и **2** атомы Ln^{III} связаны с атомами Zn^{II} мостиковыми карбоксилатными анионами. Атомы Zn^{II}

достраивают свое окружение до искаженного тетраэдра координацией атома N молекулы 2,3-lut (рис. 1).

В спектре испускания комплексов **1** и **2** присутствуют интенсивные полосы, соответствующие D→F переходам ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} , обуславливающие яркую красную в случае комплекса Eu^{III} и зеленую для комплекса Tb^{III} эмиссии (рис. 2).

Методом спектроскопии ЭПР зафиксировано образование радикала в комплексе **1** для его раствора в CH_2Cl_2 в присутствии PbO_2 (рис. 3) и для твердого образца под действием УФ-облучения.

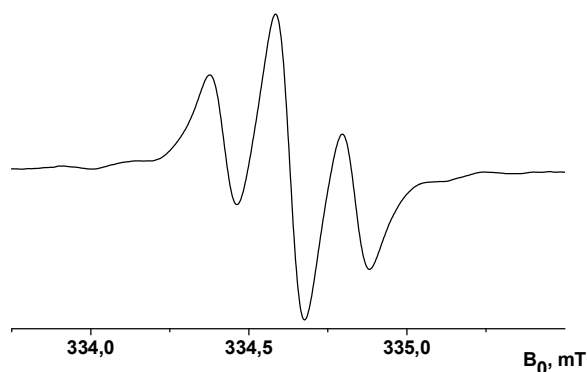


Рис. 3. Спектры ЭПР раствора комплекса **1** в CH_2Cl_2 при действии PbO_2 ($g = 2.0059$, $T = 297 \text{ K}$)

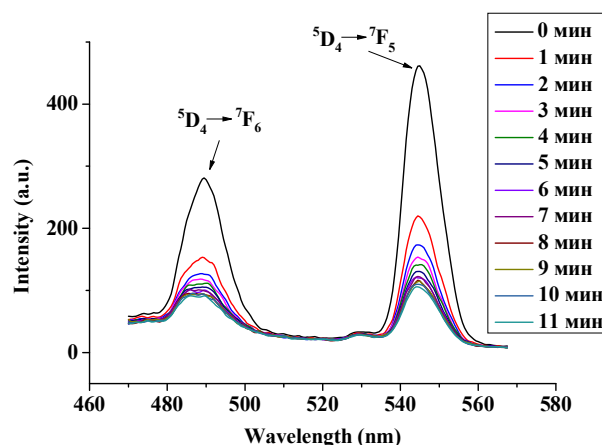


Рис. 4. Спектр эмиссии комплекса **2** при комнатной температуре до и после УФ-облучения

Исследование влияния образования радикалов при УФ-облучении на фотолюминесцентные свойства комплексов **1** и **2** показало, что относительная интенсивность люминесценции уменьшается в зависимости от времени облучения (рис. 4), а также обнаружено, что при нахождении образца вне источника облучения наблюдается постепенное «восстановление» интенсивности люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-90418) и Совета по грантам при Президенте РФ (НШ-2357.2012.3).

[1] Kido J., Okamoto Y. *Chem. Rev.*, 2002, 102, 2357-2368.

[2] Suh M.P., Cheon Y.E. and Lee E.Y. *Coord. Chem. Rev.*, 2008, 252, 1007-1026.

[3] Allendorf M.D., Bauer C.A., Bhakta R.K., Houk R.J.T. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1330-1352.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХ ВАРИАНТОВ КОЛОНОК ДЛЯ ПУЛЬСАЦИОННО-ЦИКЛИЧЕСКОГО ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОГО ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АППАРАТА

Ерастов А.А., Заходяева Ю.А., Кодин Н.В., Костанян А.Е.

Лаборатория химии благородных и цветных металлов ИОНХ РАН

kost@igic.ras.ru

Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой (в зарубежных изданиях ее называют противоточной или центробежной хроматографией) основывается на различном распределении компонентов в двух жидких фазах. Такие методы нашли применение как в аналитической химии, так и для очистки и разделения фармацевтических препаратов [1]. В ИОНХ РАН разработан новый, перспективный метод жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой без использования центрифуг [2, 3].

В данной работе проведен сравнительный анализ тех различных вариантов колонок (по размеру ячеек и наличию мешалок) для циклической экстракционно-хроматографического устройства. Были исследованы следующие виды колонок: колонка с большой высотой ячеек (35 мм), колонка с малой высотой ячеек (5 мм), а также колонка с принудительным перемешиванием фаз в ячейках. Перемешивание фаз в ячейках аппарата служит для повышения межфазного массообмена. Применение принудительного перемешивания фаз дает дополнительную степень свободы в управлении процессом, например при разделении компонентов, экстракция которых кинетически замедленна.

Для оценки эффективности колонок была выбрана модельная система образцов, состоящая из кофеина, кумарина, аспирина и салициловой кислоты. В качестве системы растворителей использовали гексан–изопропанол–воду в соотношении 1:1:1.

Среди исследуемых колонок, колонка с низкими ячейками показала наибольшую эффективность (измеренную как число теоретических тарелок N), что можно объяснить большим числом имеющихся в этой колонке ячеек. Однако, следует отметить, что уменьшение высоты ячейки вызывает проблемы, связанные

со смачиваемостью поверхностей ячейки и тарелок, и предъявляет высокие требования к более тщательному подбору параметров работы аппарата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-31398_мол_а).

[1]. *Костанян А.Е.* Общие закономерности процессов жидкостной хроматографии и противоточной экстракции // Теоретические основы химической технологии. 2006. Т. 40. №6. С. 1–7.

[2]. *Костанян А.Е., Вошкин А.А., Холькин А.И., Белова В.В.* Пульсационно-циклический способ экстракционного разделения смеси компонентов и устройство для его осуществления // Патент РФ № 2403949. 2010.

[3]. *Kostanyan A.E., Voshkin A.A., Kodin N.V.* Controlled-cycle pulsed liquid-liquid chromatography. A modified version of Craig's CCD // J. of Chromatography A. 2011. V. 1218. P. 6135–6143.

ЭПР И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ОКСОВАНАДИЯ(IV) С МОСТИКОВЫМИ СУЛЬФОГРУППАМИ

*Ефимов Н.Н., Бажина Е.С., Александров Г.Г., Еременко И.Л., Новоторцев В.М.,
Минин В.В.*

ИОНХ РАН

nnefimov@narod.ru, evgenia-vo@mail.ru

Дизайн и синтез соединений на основе солей переходных металлов и органических лигандов представляет огромный интерес в связи с их необычными структурными особенностями и возможностью применения в качестве катализаторов, биоактивных агентов, модельных систем в магнетохимии и материаловедении. В настоящей работе представлены исследования электронного строения нового комплекса оксованадия (IV) с 4,4'-ди-трет-бутил-2,2'-дипиридиллом (dtb-bpy) с применением магнетохимии и спектроскопии ЭПР.

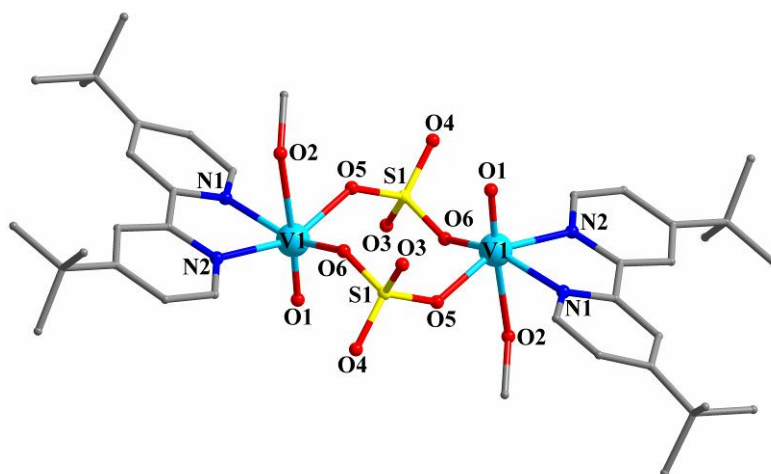
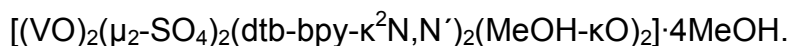


Рис. 1. Строение молекулы комплекса



Исследуемое соединение является центросимметричным биядерным комплексом, состоящим из двух моноядерных фрагментов $\{VO(dtbbpy-\kappa^2N,N')(CH_3OH-\kappa O)\}$, связанных двумя μ_2 -мостиковыми сульфат-анионами. Каждый атом ванадия находится в искаженно октаэдрическом окружении двух атомов N и четырех атомов O донорных лигандов (рис. 1).

Результаты магнетохимических исследований поликристаллического образца свидетельствуют о слабом антиферромагнитном взаимодействии ($J = -14.8 \text{ cm}^{-1}$). Спектр ЭПР поликристаллического образца при комнатной температуре состоит из одиночной симметричной линии ($g = 1.9753$).

Спектр ЭПР комплекса в растворе этанола при комнатной температуре (RT) разрешается на 8 компонент СТС от магнитного взаимодействия спина неспаренного электрона с одним ядром ванадия ($I_V = 7/2$), что свидетельствует о диссоциации биядерной молекулы в EtOH и образовании моноядерных частиц.

Спектр ЭПР комплекса в CH_2Cl_2 (RT) состоит из пятнадцати линий. При замораживании раствора (100 K) в «половинном» магнитном поле регистрируется хорошо разрешенная группа линий, отвечающая «запрещенным» переходам $\Delta m_s = \pm 2$ (рис. 2). Это свидетельствует об образовании «димеров», в которых парамагнитные центры связаны спин-спиновым обменным взаимодействием.

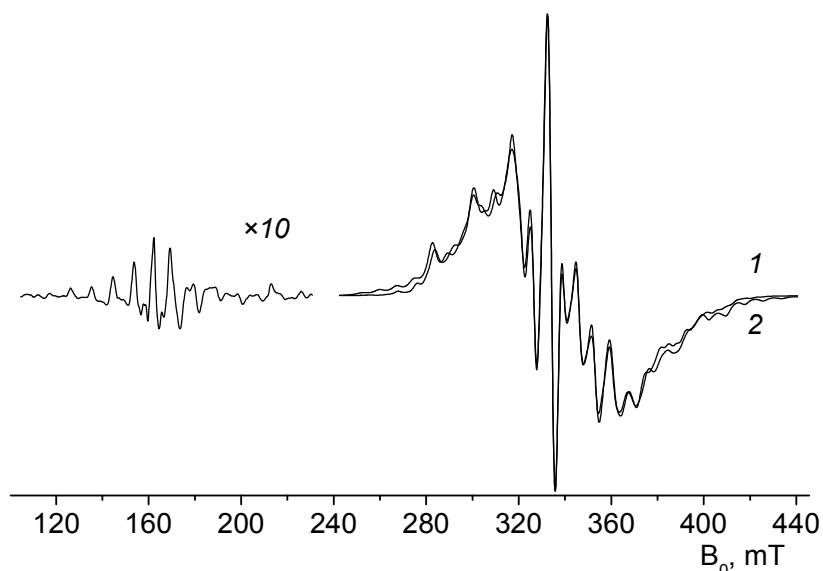


Рис. 2. Спектр ЭПР соединения $[(\text{VO})_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{dtb-}bpy\text{-}k^2\text{N,N}')_2(\text{MeOH-}k\text{O})_2] \cdot 4\text{MeOH}$ в CH_2Cl_2 при $T = 100 \text{ K}$ (1 – эксперимент, 2 – расчет).

Параметры СГ для «димера»: $g_{\parallel} = 1.9260$; $g_{\perp} = 1.9872$; $A = 152.5$, $B = 58.3 (\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$; $D = 0.0243 \text{ cm}^{-1}$, $R = 3.55 \text{ \AA}$, $\xi = 69.4$. Параметры СГ для «мономера»: $g_{\parallel} = 1.9426$; $g_{\perp} = 1.9758$; $A = 161.9$, $B = 55.3 (\times 10^{-4} \text{ cm}^{-1})$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-03-12109, 12-03-31395), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (НШ-2357.2012.3, СП-6585.2013.5), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363) и Российской академии наук.

НОВЫЙ МАГНИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (III)

Жарикова Е.Ф.¹, Очертянова Л.И.¹, Василенко И.В.², Богомяков А.С.³, Максимов Ю.В.⁴, Гришин М.В.⁴, Кискин М.А.¹, Еременко И.Л.¹

¹Лаборатория координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН

²ИФХ им. Л.В. Писаржевского НАН, Киев, Украина

³ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

⁴МТЦ СО РАН, Новосибирск, Россия

EvgeniyaZharikova@yandex.ru

Создание систем, сочетающих магнитные ионы (например, переходных элементов) каким либо образом связанные с УНТ, представляет собой определенный путь к получению магнитных материалов нового типа. В этом случае наиболее перспективными могут быть архитектуры проявляющие эффекты магнитного упорядочения, которые, в конечном счете, можно считать своеобразными молекулярными магнетиками, особенно, если источником магнетизма в них будут полиядерные фрагменты, содержащие высокоспиновые атомы металлов. Для достижения этой цели перспективно использование магнитных ионов переходных элементов, содержащих большое число неспаренных электронов, например, атомов Fe(III) ($S = 5/2$) в октаэдрическом или близком к нему окружении лигандов слабого поля, донорными атомами в которых являются атомы O, N, галогенов и т.п.

В данной работе представлены исследования полученных магнитоактивных продуктов взаимодействия модифицированных многослойных углеродных нанотрубок, МУНТ–СО–L (L = -3-NH-CH₂-C₅H₄N), и соединений, содержащих атомы Fe(III), FeCl₃·6H₂O (в том числе с изотопами ⁵⁷Fe) и гетерометаллического комплекса Fe₂NiO(Piv)₆(HPiv)₃ (HPiv = HO₂CCMe₃). Новые вещества охарактеризованы методами термогравиметрии совмещенной с масс-спектральным анализом, мессбауэровской спектроскопией, атомно–абсорбционной спектрофотометрией, электронной микроскопией (СЭМ, ТЭМ и АСМ) (рис.1.) и магнитными измерениями. На основании данных мессбауэровской спектроскопии и результатов магнитных

исследований предположено, что в синтезированных $\{Fe\}@MUNT-CO-L$, поверхность углеродных нанотрубок содержит наночастицы полиядерных производных железа(III).

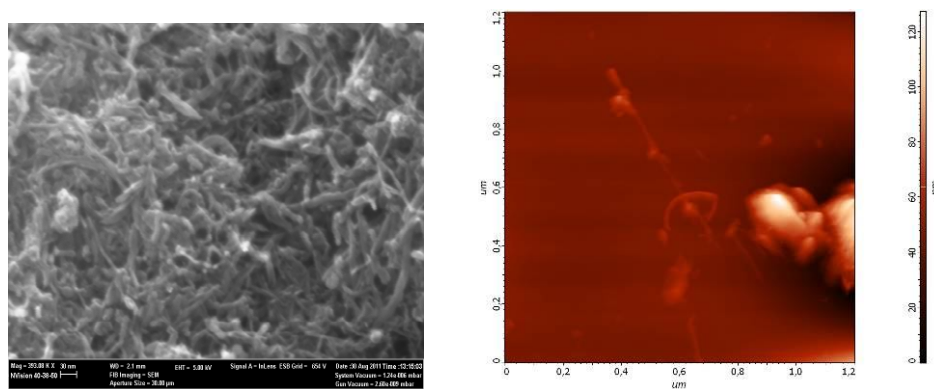


Рис. 1. Микрофотографии (данные СЭМ и АСМ) образца $\{^{57}Fe\}@MUNT-CO-L$.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОНА С ИОДИДАМИ ЦИНКА И КАДМИЯ

Замалютин В.В., Рукк Н.С., Грамма В.А., Скрябина А.Ю.

МИТХТ им. М. В. Ломоносова,
кафедра Неорганической химии им. А. Н. Реформатского

zamalyutin@mail.ru

Известно [1], что некоторые лекарственные препараты, входящие в состав координационных соединений, обладают синергетическим действием. В этой связи очень перспективными являются проводимые в последнее время исследования биологической активности комплексов *d*- и *f*-элементов с органическими лигандами, в том числе и с производными пиразолон-5 [2-5]. С другой стороны, как у элементов IIБ группы, так и у лантаноидов происходит заполнение внутреннего энергетического подуровня, причем элементы IIБ группы образуют естественную границу между секциями *p*- и *d*-элементов, тогда как элементы IIIБ группы – между секциями *s*- и *d*-элементов. Различное положение в Периодической системе элементов, атомы которых являются комплексообразователями в комплексных соединениях, будет обуславливать различный состав, строение и свойства соответствующих комплексов. Вот почему задачей настоящего исследования является изучение условий получения, строения и свойств комплексных соединений иодидов цинка и кадмия с антипирином (C₁₁H₁₂N₂O, антипирин, 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5, AP) и 4-аминоантипирином (C₁₁H₁₃N₃O, 4-AAP) с целью выяснения зависимости строения и свойств комплексов от природы комплексообразователя и лигандов.

Иодиды цинка и кадмия получали путем взаимодействия соответствующих карбонатов с концентрированной иодоводородной кислотой HI с последующим выпариванием полученных растворов до появления кристаллов. Комплексные соединения состава M₂·2AP (M = Zn (1), Cd (2)), и CdI₂·2(4-AAP) (3) были синтезированы из водных растворов при мольном отношении M₂:L = 1:2, где L = AP или 4-AAP. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и высушивали в вакуум-эксикаторе над NaOH. Все синтезированные соединения были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК – спектроскопии, рентгенофазового и термического анализов. Строение комплекса (1), полученного из водного раствора

методом изотермического испарения при комнатной температуре, было изучено методом РСА.

В ИК-спектрах полученных соединений полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям карбонильной группы антипирина или 4-аминоантипирина в области $\sim 1663 \text{ см}^{-1}$, смещена в сторону меньших частот, что обусловлено ослаблением связи C=O за счет координации комплексообразователем лигандов через атом кислорода карбонильной группы [5].

Бис(дидиодо)бис(антипирин)цинк (1) кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $P4_1/c$, $Z = 4$) и неизоструктурен бис(дихлоро)бис(антипирин)цинку (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$) [6]. В обоих случаях наблюдается координация центральным атомом галогенид-ионов, а также двух молекул антипирина (координационный полиэдр – тетраэдр, КЧ = 4). В отличие от ионных комплексов лантаноидов, комплексные соединения цинка с антипирином являются молекулярными. Различие в строении обсуждено с точки зрения теории ЖМКО.

Литература

- [1] Abdel-Latif S.A., Hassib H.B., Issa Y.M. Studies on some salicylaldehyde Schiff base derivatives and their complexes with Cr(III), Mn(II), Fe(III), Ni(II) and Cu(II)// Spectrochim. Acta 2007. V. 67. P. 950-957.
- [2] Madhu N.T., Radhakrishnan P.K., Grunert M., Weinberger P., Linert F. Antipyrine and its derivatives with first-row transition metals// Rev. Inorg. Chem. 2003. V. 23. P. 1-23.
- [3] Lenarcik B., Wisniewski M., Gabryszewski M.. Complexation capacity of some biologically active derivatives of 5-pyrazolone// Pol. J. Chem. 1980. V. 54. P. 1869-1874.
- [4] Nataliya S. Rukk, Dmitry V. Albov, Ravshan S. Shamsiev, Svetlana N. Mudretsova, Galina A. Davydova, Georgij G. Sadikov, Alla S. Antsyshkina, Valerij V. Kravchenko, Alena Yu. Skryabina, Galina N. Apyrshko, Vyacheslav V. Zamalyutin, Elena A. Mironova. Synthesis, X-ray crystal structure and cytotoxicity studies of lanthanide(III) iodide complexes with antipyrine// Polyhedron. 2012. V. 44. P. 124-132.
- [5] Cingi M. B., Guastini C., Musatti A., Nardelli M. The Crystal and Molecular Structure of Dichlorobis(antipyrine)zinc, $Zn(C_{11}H_{12}ON_2)_2Cl_2$ // Acta Crystallogr. 1972. V. B28. P. 667-672.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ С ВЫСОКОЙ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ И НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Запорожец М.А.^{1,2}, Шаляпина А.Я.², Небукина Е.Г.², Николайчик В.И.³, Волков В.В.¹,
Губин С.П.², Авилов А.С.¹*

¹ИК РАН, Москва

²Лаборатория химии наноматериалов ИОНХ РАН, Москва

³ИПТМ РАН, Черноголовка, Моск. обл.

zaporozhets_m.a@mail.ru

Полупроводниковые наночастицы привлекают значительное внимание в связи с ярко выраженными в них квантоворазмерными эффектами (квантовые точки). В данной работе получены следующие оптически активные наночастицы и наноматериалы на их основе: жидкофазные дисперсии наночастиц (НЧ) CdSe, ассоциатов НЧ CdSe и НЧ ZnO, твердотельный нанокompозит ZnO-ПЭВД (полиэтилен высокого давления), композит Г/НЧ ZnO (Г - графен). Полученные наночастицы и наноматериалы были охарактеризованы комплексом структурных (рентгеновская и электронная дифракция, просвечивающая электронная микроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние) и оптических (фотолюминесценция) методов.

Обнаружено, что при осаждении сферических НЧ CdSe размером 12 нм на углеродную подложку наблюдалась их самоорганизация в плотноупакованную 2D структуру с ярко выраженной текстурой, при которой все НЧ ориентированы направлением [001] перпендикулярно плоскости подложки. Ассоциаты НЧ CdSe представляют собой скопления нескольких НЧ размерами 4-6 нм. Средний размер ассоциатов равен 29 нм, форма ассоциатов близка к сферической. При осаждении ассоциатов на углеродную подложку наблюдалась их самоорганизация в плотноупакованную 2D структуру с наличием слабой текстурированности.

Установлено, что полученные образцы исходной жидкофазной дисперсии НЧ ZnO и внедренные в полиэтиленовую матрицу содержат НЧ сферической формы с узким распределением по размерам. Средний размер НЧ ZnO в исходной дисперсии равен 5 нм, а в полиэтиленовой матрице – 6 нм. Спектры фотолюминесценции двух

образцов повторяют друг друга. Результаты проведенных исследований показывают, что полученный наноккомпозит ZnO-ПЭВД может быть использован в целях создания излучательных стандартов видимого и УФ диапазонов спектра.

Согласно данным растровой микроскопии размер графеновых листов, на поверхности которых фиксировались НЧ ZnO, составлял до 40 мкм. Методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей установлено, что полученные образцы содержат НЧ сферической формы. Средний размер НЧ ZnO в дисперсии ГO/ZnO составил ≈ 6 нм, в дисперсии Г/ZnO частицы укрупнились до размера ≈ 17 нм. Анализ картин рентгеновской и электронной дифракции выявил, наличие двух фаз: ГО и ZnO в первом случае, Г и ZnO – во втором.

В спектре фотолюминесценции образца ГО/НЧ ZnO присутствует широкий пик с длиной волны $\approx 560 \pm 50$ нм (зеленый цвет видимого диапазона), соответствующий рекомбинационному свечению, обусловленному поверхностными дефектами нанокристаллов ZnO. В спектре образца Г/НЧ ZnO этот пик не наблюдается. Предположительно это происходит из-за того, что после высокотемпературной обработки, при восстановлении ГО до Г, НЧ ZnO значительно укрупнились, свечение у них ослабло, а восстановленный Г дополнительно экранирует свечение от НЧ ZnO.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (проект МК-7155.2013.3).

КЛЕТОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) С ИОНОГЕННЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

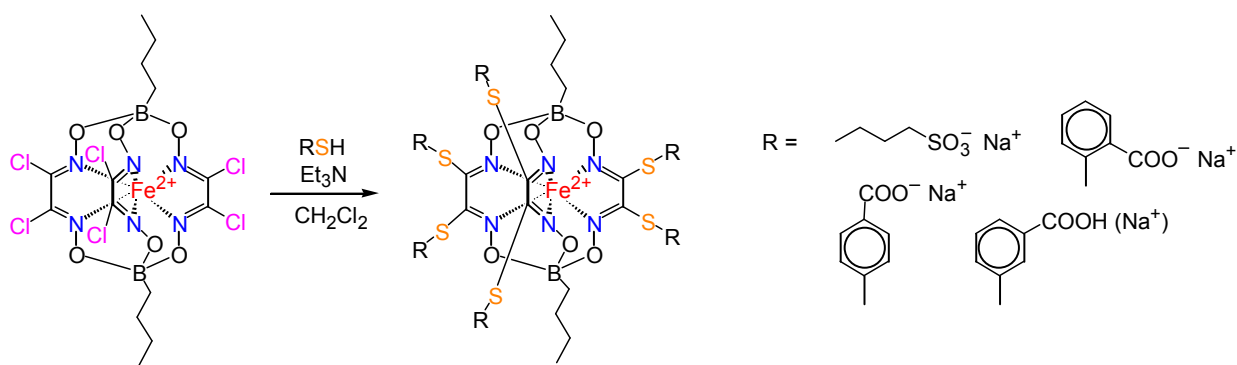
Зелинский Г.Е., Белая И.Г., Белов А.С., Волошин Я.З.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, Россия

voloshin@ineos.ac.ru

Макробициклические трис-диоксиматы (клатрохелаты) *d*-металлов являются молекулярной платформой для дизайна новых типов полифункциональных и политопных молекул. К настоящему времени известны различные подходы к химической модификации комплексов этого типа, использующие как апикальную, так и реберную функционализацию [1,2]. Нуклеофильное замещение реакционноспособных атомов галогенов в хелатирующих α -диоксиматных фрагментах клатрохелатных предшественников под действием тиолят-анионов является наиболее эффективным способом реберной функционализации клатрохелатных молекул, позволяя получить макробициклические комплексы с заданными химическими и физико-химическими свойствами (в частности, растворимые в ДМСО, воде и биологических жидкостях для изучения их биологической активности в качестве потенциальных предшественников лекарственных препаратов [3]).

Новые реберно-функционализованные клатрохелатные трис-диоксиматы железа(II) с терминальными ионо- и протоногенными группами (Схема) были получены взаимодействием *n*-бутилборатного гексахлорсодержащего макробициклического предшественника с генерированными *in situ* соответствующими тиолят-ионами.



Схема

Синтезированные комплексы охарактеризованы данными элементного анализа, ЭСП, ИК и мультитядерной ЯМР-спектроскопии, а также ESI масс-спектрометрии. Все полученные соединения растворимы в ДМСО и воде, что позволяет изучить их активность как лекарственных кандидатов для терапии ряда вирусных и онкологических заболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00986 и 12-03-90401) и РАН (программы ОХ-6, ОХ-7 и П-8).

[1] Y.Z. Voloshin, N. A. Kostromina, R. Krämer. *Clathrochelates: synthesis, structure and properties*, Elsevier, Amsterdam, 2002.

[2] Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, V.V. Novikov, N.G. Strizhakova, I.I. Vorontsov, A.V. Vologzhanina, K.A. Lyssenko, G.V. Romanenko, M.V. Fedin, V.I. Ovcharenko, Y.N. Bubnov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 5401-5415 and references therein.

[3] Y. Voloshin, O. Varzatskii, S. Shul'ga, V. Novikov, A. Belov, I. Makarenko, I. Dubey, D. Krivorotenko, V. Negrutcka, K. Zhizhin, N. Kuznetsov, Y. Bubnov. *Proceed. 10th EUROBIC*, 2010, 29-38.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГОЕМКИХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Зотова А.Е.

Лаборатория химической синергетики ИОНХ РАН

Sonho@inbox.ru

Приоритетным направлением в развитии литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является разработка материала положительного электрода (анода), который в основном определяет стоимость и рабочие характеристики ЛИА. Диффузия лития в матрицу электродного материала определяет максимально возможную скорость заряда–разряда и мощностные характеристики аккумулятора и зависит от многих параметров. Использование дефектных структур на межзеренных границах в существующих катодных материалах может существенно повысить диффузионную подвижность ионов лития и улучшить рабочие характеристики ЛИА.

Твердые растворы и композиты на основе электрохимически активных фаз известны как перспективные катодные материалы ЛИА. Для синтеза катодного материала выбрали путь формирования многокомпонентных композитов из известных электрохимически активных фаз с возможностью образования дефектных структур на границах зерен, для чего использовали механические (ультразвуковые) воздействия. Было установлено, что на основе фаз LiMn_2O_4 и LiFePO_4 вследствие близости структурных характеристик и возможности структурного фазового перехода шпинель-оливин возможно получение межзеренных дефектов структур срастания (неавтономных фаз) при УЗ воздействии на гомогенизированные ультрадисперсные смеси компонентов.

Исследована серия образцов с различным соотношением между компонентами (молярные соотношения $\text{LiFePO}_4:\text{LiMn}_2\text{O}_4$ составляли 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1) Исходные соединения предварительно исследованы различными методами, включая электрохимическое тестирование. Изучен эффект ультразвукового воздействия с различной плотностью УЗ поля в разных средах. Изменения поверхности межзеренных границ исследованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа, и сканирующей электронной микроскопии. Проведены электрохимические испытания полученных

материалов в лабораторных ячейках с литиевым анодом. Показано, что разрядные характеристики композитов на основе LiFePO_4 и LiMn_2O_4 эквимольного состава лучше, чем рассчитанные аддитивные значения для исходных композитов (рис. 1), наибольший эффект наблюдается для образцов с ультразвуковой обработкой наибольшей интенсивности.

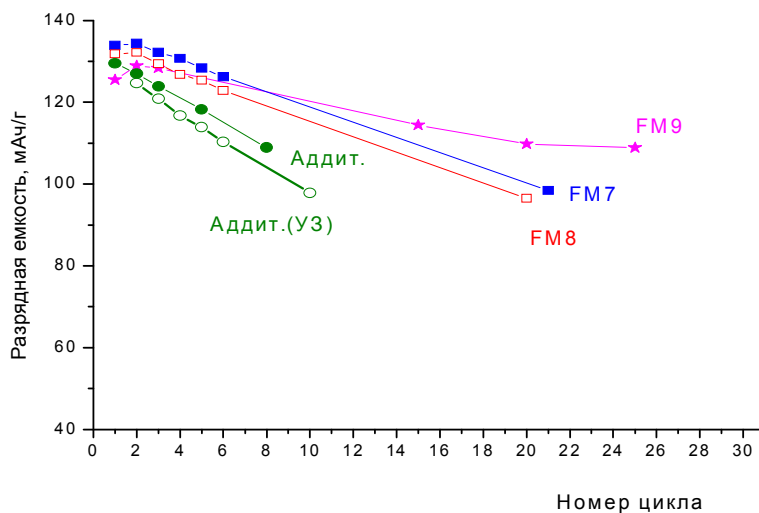


Рис. 1. Результаты гальваностатического циклирования композитов LiFePO_4 - iMn_2O_4 эквимольного состава после УЗ обработки в сравнении с аддитивными данными (скорость циклирования 0.1С, интервал напряжений 3–4.3 В).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты 12-03-00756 и 11-03-00412.

НАНЕСЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ РОДИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Иони Ю.В.¹, Любимов С.Е.², Даванков В.А.², Губин С.П.¹

¹Лаборатория Химии наноматериалов ИОНХ РАН

²ИНЭОС РАН, Москва, Россия

acidladi@mail.ru

Наночастицы родия используются в различных органических реакциях, особенно в реакциях гидрирования олефинов, что является важным процессом синтеза новых химических соединений. Синтез наночастиц на носителях различного типа позволяет достичь достаточного узкого распределения по размерам и их высокой дисперсности. Оксид графена, как это уже было показано ранее [1], может выступать в качестве эффективного носителя для наночастиц каталитически активных металлов. Однако наличие значительного количества кислородсодержащих групп на поверхности оксида графена может препятствовать протеканию некоторых процессов.

Помимо оксида графена, существуют продукты его ковалентной модификации [2], которые получили свое развитие в первую очередь для решения проблемы агломерации оксида графена в различных растворителях и дальнейшего улучшения его дисперсности и стабильности, а также увеличения совместимости с другими различными объектами. Ковалентно функционализированный оксид графена может в дальнейшем применяться в различных химических процессах, в которых немодифицированный оксид графена непригоден для использования.

В данной работе авторы произвели химическую модификацию оксида графена посредством двухстадийного метилирования. Полученный после химической модификации продукт был использован в качестве носителя для формирования на его поверхности наночастиц родия.

Оксид графена был получен по методу Хаммерса путем окисления природного графита до оксида графита с дальнейшей его обработкой под действием ультразвука. В качестве метилирующих агентов на первой стадии использовали триметил-орто-формиат, на второй – иодметан. Предполагаемая схема модификации приведены на рис. 1. По данным ИК спектроскопии в промежуточном и

конечном продуктах метилирования присутствуют интенсивные полосы в области 2900 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям CH₃ групп.

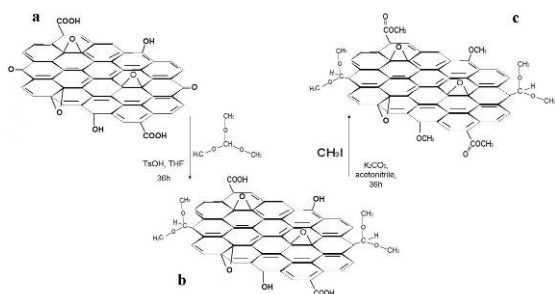


Рис. 1 Схема метилирования оксида графена

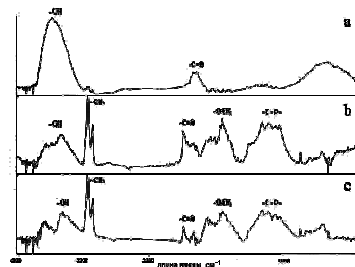


Рис. 2 ИК- спектры: а) исходного оксида графена; б) оксида графена после реакции с триметил- орто-формиатом; в) конечный продукт

Наночастицы родия на поверхности модифицированного оксида графена (композит НЧ Rh/ГОмод) получали путем восстановления соли родия (III) RhCl₃•4H₂O избытком NaBH₄. По данным просвечивающей электронной микроскопии на рис. 3 видно, что на поверхности модифицированного оксида графена находятся отдельные наночастицы родия размером 1,8-2,3 нм, а также кластеры наночастиц родия размером 9-13 нм.

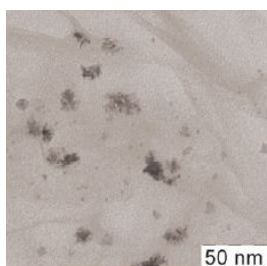


Рис. 3 ПЭМ композита НЧ Rh/ГОмод.

Таким образом, в настоящей работе разработан новый способ ковалентного модифицирования оксида графена посредством последовательного двухстадийного метилирования. Показано, что модифицированный оксид графена может являться двухмерным носителем для каталитически активных наночастиц родия. Модифицированный оксид графена, а также композит НЧ Rh/ГОмод охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа.

[1] Ю.В. Иони, С.Е. Любимов, А.А. Корлюков, М.Ю. Антипин, В.А. Даванков, С.П. Губин. Изв. Ак. наук. Серия химическая, 2012, № 9, 1810-1812.

[2] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff. Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 228–240.

БИЯДЕРНЫЕ ПИВАЛАТЫ САМАРИЯ(III) С ХЕЛАТНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Казак В.О., Ефимов Н.Н., Герасимова В.И., Доброхотова Ж.В., Фомина И.Г.

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН

vladislavkazak@gmail.com

Металл-органические координационные соединения лантаноидов(III) считают одним из наиболее перспективных классов химических соединений на основе которых могут быть созданы молекулярные материалы с широким диапазоном функциональных свойств – оптических, магнитных, электрических и т.д. Однако несмотря на прогресс в области химического конструирования такого рода молекул, вопрос об их направленном формировании далек от полного решения. Поэтому ведется интенсивный поиск и изучение новых комплексов лантаноидов с органическими лигандами и определение взаимосвязей между их составом, структурными особенностями и специфическими физическими характеристиками, в том числе магнитными и люминесцентными. В настоящей работе представлены результаты комплексного физико-химического исследования биядерных комплексов $(bpy)_2Sm_2(piv)_6$ (**1**) [1], $(phen)_2Sm_2(piv)_6$ (**2**) [1] и $(bath)_2Sm_2(piv)_6 \cdot 2EtOH$ (**3**).

Для вновь синтезированного **3** и известного **2** [1] разработаны методики выращивания соединений в виде монокристаллов и выполнен PCA (рис. 1).

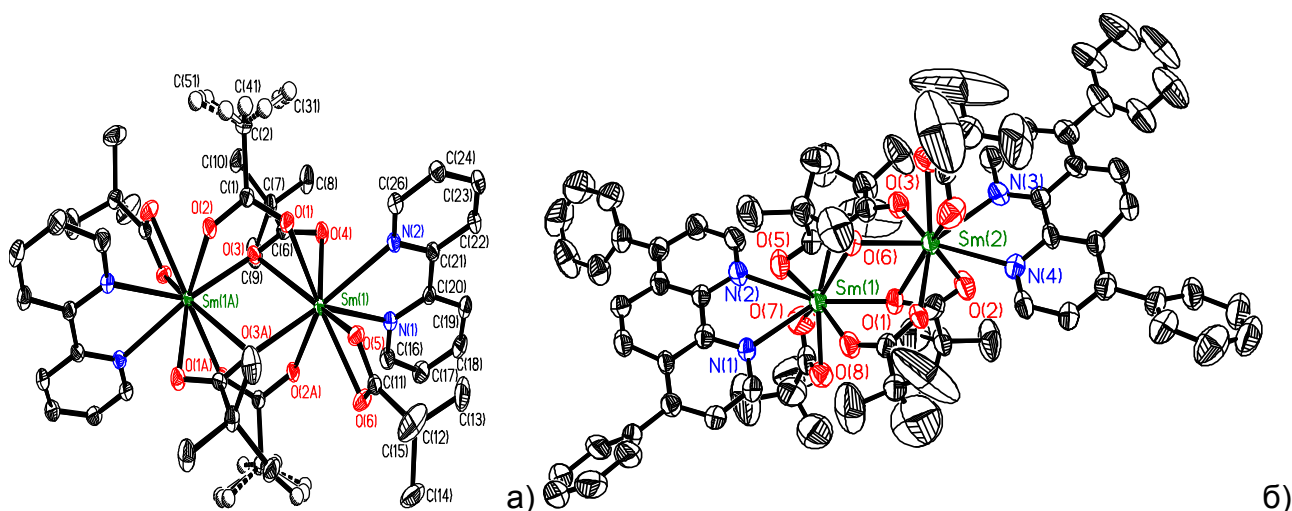


Рис. 1. Строение комплексов **2** (а) и **3** (б) и фрагмент упаковки в кристалле **1** (с).

Для соединения **3** исследовано термическое поведение методами ДСК и ТГА в инертной атмосфере. Показано, что термическая стабильность биядерных молекул **1-3**, содержащих гетероциклические диимины, повышается в ряду $\text{bpy} < \text{phen} < \text{bath}$. Общим свойством термораспада этих соединений является образование устойчивого полимерного *трис*-пивалата $\{\text{Ln}(\text{piv})_3\}_n$, переходящего затем в оксидные формы. Установлено, что в условиях масс-спектрометрического эксперимента происходит распад соединений **1-3** с удалением координированного гетероциклического лиганда, а *трис*-пивалаты в газовой фазе находятся в виде димеров $\text{Sm}_2(\text{piv})_6$. Для комплексов **1-3** изучено магнитное поведение в интервале температур 2-300 К и рассчитаны параметры спин орбитального взаимодействия λ . Вследствие наличия близкорасположенных уровней закон Кюри-Вейсса для соединений **1-3** не выполняется. Показано, что эффективность возбуждения ФЛ иона Sm^{3+} через полосы поглощения лигандов Bath, Phen и Bpy уменьшается в ряду комплексов **3**, **2** и **1** при 300 К и определяется поглощательной способностью гетероциклических дииминов и схемой энергетических уровней этих лигандов в соответствующих комплексах.

[1] Ж.В. Доброхотова, И.Г. Фомина, Г.Г. Александров, Ю.А. Великодный, А.С. Богомяков, Л.Н. Пунтус, В.Н. Икорский, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко, Журн. Неорган. хим., 2009, 54, №5, 727.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-00470) и Целевых программ научных исследований Президиума и ОХНМ РАН. Авторы благодарят Г. Г. Александрова, А. Б. Илюхина, А. Е. Гехмана, А. С. Богомякова за помощь в проведении физико-химических исследований.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$, $Mn_{1-x}Zn_xCr_2S_4$, $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ и $Cu_{0.5}Fe_{0.5-x}Ga_xCr_2S_4$

Кирдянкин Д.И., Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г.

Лаборатория Магнитных материалов ИОНХ РАН

kird.den@rambler.ru

Данная работа посвящена изучению поведения магнитных характеристик в зависимости от введенного немагнитного иона в различных твердых растворах халькогенидных шпинелей. Последовательное изменение магнитного упорядочения от ферро- или ферримагнетизма ($CdCr_2S_4$, $MnCr_2S_4$, $FeCr_2S_4$, $Cu_{0.5}Fe_{0.5}Cr_2S_4$) до геликоидального антиферромагнетизма ($ZnCr_2S_4$, $Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr_2S_4$) происходит затрагивая различные механизмы, следовательно может послужить отправной точкой в понимании процессов намагничивания шпинелей.

Измерения температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости измеряли на магнетометре PPMS-9 в широком интервале температур (2-300 К) и полей (100-50000 Э). В ходе которых были установлены температуры магнитных переходов (T_N , T_C , T_f) и их изменение в зависимости от состава, а так же параметры магнитных взаимодействий, такие как магнитный момент насыщения твердого раствора μ_s , парамагнитный эффективный момент $\mu_{эфф}$, парамагнитная температура Кюри Θ , параметры обменных взаимодействий J_1 , J_2 и пр. Впервые, отметим, были проведены изучения поведения магнитного момента насыщения в зависимости от состава твердого раствора, на основании которого была предложена модель внутренних взаимодействий на основе угловых конформаций магнитных спинов ионов, а так же изучалась парамагнитная область данных твердых растворов. Особенностью данной работы так же являются уникальные эксперименты на PPMS-9, выполненные в переменном магнитном поле 1 Э в интервале «мягких» частот 100 – 1000 Гц, что позволило заметить такие легко разрушаемые эффекты как спиновое стекло и проследить влияние частоты измерения на температуру замораживания магнитных кластеров спинового стекла. На основании этих данных можно судить о прецессии спина в «супер» слабом магнитном поле.

Магнитная фазовая диаграмма данных твердых растворов показывает различие в критических концентрациях переходов, что связано с тем, что в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ имеется только один магнитный ион Cr^{3+} и все магнитные изменения связаны с расстояниями между ними, В-В взаимодействие. Тогда как в остальных системах кроме Cr^{3+} в октаэдрической подрешетке существует и магнитный ион (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}) в тетраэдрической подрешетке шпинели, а значит, взаимодействие А-В вносит существенный вклад в магнитные свойства твердых растворов. К сожалению на данном этапе работы система MnCr_2S_4 - ZnCr_2S_4 изучена не полностью, что не позволит сделать выводы по ней. Критическая концентрация ферромагнетика в $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, по данным исследований по методу Белова-Аррота, составляет 28%, что в два раза ниже чем у $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ и $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ (63% и 58% соответственно) и вполне близки к теоретическому порогу протекания 68%. Однако известны случаи смещения порога при некоторых кристаллографических и магнитных особенностях соединений, которые имеют место при резком отличие параметров решетки.

И наконец, самая важная часть работы, изучение поведения магнитного момента насыщения от состава исследуемых образцов. Наличие непрерывного ряда твердых растворов и тот факт, что в ходе работы образовалось достаточное количество материала для необходимых статистических расчетов, позволило нам сделать выводы по поводу поведения магнитного момента насыщения при замещении ионов в одну из подрешеток шпинели. Нейтронографические и мессбауровские измерения в присутствии магнитного поля позволяют напрямую измерить средний угол отклонения магнитного момента иона. Измерения магнитного момента насыщения регистрируют следствие этого отклонения спина в единичном случае образца, если же мы имеем совокупность таких образцов с изменяющимися концентрациями магнитных ионов, то, вооружившись статистическим распределением ионов, мы можем рассчитать средние углы отклонения моментов в том или ином магнитном окружении. По концентрационным зависимостям магнитного момента насыщения рассчитывались углы отклонения магнитного спина, что является новым и скорее нестандартным решением для объяснения поведения намагниченности при разбавлении магнитной подрешетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-03-00550 и 12-03-31276), Фонда Президента Российской Федерации (НШ-1670.2012.3 и МК-2315.2013.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-8437).

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В РАСТВОРАХ HF-HNO₃-H₂O ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

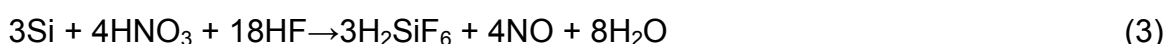
Конаков А.О.¹, Пацинко О.И.¹, Усенко А.Е.¹, Юхневич А.В.²

¹Белгосуниверситет, кафедра физической химии, Минск, Беларусь

²НИИ Физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь

artjom7777@rambler.ru

При изготовлении полупроводниковых микро- и нано-приборов широко используется травление маскированных и свободных поверхностей кремния в растворах HF-HNO₃-H₂O. Несмотря на кажущуюся изученность растворения кремния в травителях этой системы, четкого представления о механизме данной реакции не существует в силу сложности поверхностных реакций удаления атома кремния и превращения промежуточных продуктов окисления/восстановления в объеме раствора. Упрощенно травление кремния в этой системе описывают как двухступенчатый процесс: на первой стадии идет окисление кремния (1), а затем растворения SiO₂ при взаимодействии с HF (2), суммарно (3) [1, 2].



Однако авторы [3], проведя анализ поверхности образцов кремния XPS спектроскопией, не обнаружили образование на поверхности кремния SiO₂, что дает основание предполагать, что механизм реакции иной и, в частности, окисления Si до SiO₂ не происходит. Известно, что эта реакция имеет автокаталитическую природу, характеризуется высокой скоростью и трудностями контроля процесса растворения кристалла [1–3].

Задачей исследования было изучение кинетических и морфологических закономерностей в процессе растворения поверхности Si (001) в растворах HF-HNO₃-H₂O с целью поиска новых способов контроля микро- и нано-морфологии результирующих поверхностей путем понижения температуры и, как следствие, – уменьшения скорости растворения кристалла.

В опытах изучались образцы кремния типа КДБ-4,5 с поверхностями (001), подготовленными стандартными методами, принятыми в микроэлектронной

технологии. Травление образцов осуществляли в установке собственной конструкции, включающей фторопластовый реактор и микрохолодильник ТЛМ. Температура растворов контролировалась с помощью терморезистора КМТ-17 и устанавливалась в диапазоне $-5 - -25^{\circ}\text{C}$. Опыты проводили с составами, характеризующимися максимальной скоростью растворения при температуре 20°C , которые охлаждались до заданной температуры. Скорость травления определялась путем измерения глубины травления (с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 при маскировании части поверхности) и времени нахождения образца в растворе.

В серии опытов с раствором $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ с объемным отношением компонентов 2,5:1:1,5 было установлено, что понижение температуры в диапазоне $-8,5 - -20^{\circ}\text{C}$ изменяет интегральную скорость травления изучаемой поверхности с 16 до 4 мкм/мин.

В предварительных опытах нами было установлено, что уменьшение относительной концентрации HF в растворах приводит к дополнительному уменьшению скорости растворения поверхности Si(001). В серии опытов с таким изменением состава травителя (объемное соотношение компонентов 2,2:1:2,0) в том же интервале температур скорости травления изменялись в интервале значений 4 – 1 мкм/мин.

При растворении фиксировали изменение окраски раствора, которое подтверждает автокаталитичность изучаемой химической реакции и природу катализатора [3].

Результаты наших опытов по определению динамики развития процесса растворения свидетельствуют о том, что одной из основных причин уменьшения скорости растворения кристалла кремния при уменьшении температуры является увеличение времени индукционного периода изучаемой автокаталитической реакции.

Изучение микро-/нано-рельефа изучаемых поверхностей с помощью интерференционного микроскопа свидетельствует о возможности получения достаточно гладких поверхностей Si(001) путем обработки кристалла в растворах $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при пониженных температурах.

[1] В.П. Василевич, А. М. Кисель, А. Б. Медведева, В. И. Плебанович, Ю. А. Радионов Химическая обработка в технологии ИМС – Полоцк: ПГУ, 2001. – 260 с.

[2] Пичугин И. Г., Тауров Ю. М. Технология полупроводниковых приборов. — М.: Высшая школа, 1984. – 288 с.

[3] M. Steinert, J. Acker, S. Oswald, K. Wetzig Study on the mechanism of silicon etching in HNO_3 -rich HF/HNO_3 mixtures - The Journal of Physical Chemistry C - 01/2007.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ С ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННЫМИ Ge, Se, S.

Королева Л.А., Котерева Т.В.

ФГБУН ИХВВ РАН, Нижний Новгород

koroleva@ihps.nnov.ru

Халькогенидные стекла являются перспективными материалами для ИК-техники и волоконной оптики. Интерес к этим материалам обусловлен их уникальными свойствами - высокой прозрачностью в среднем ИК – диапазоне и нелинейностью оптических свойств [1]. В последние десятилетия в мире проявляется интерес к изотопно-чистым веществам. На данный момент известно много работ по изучению изотопных эффектов в элементарных полупроводниках [2], но работ по исследованию изотопных эффектов в стеклах крайне мало. Интерес к свойствам халькогенидных стекол на основе изотопно-обогащенных элементов вызван желанием получить новые сведения о структуре, характере межатомных связей сетки стекла и о механизмах встраивания примесей.

Целью данной работы являлось получение и исследование оптических свойств халькогенидных стекол систем As-S, Ge-Se на основе ^{32}S , ^{72}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge , ^{80}Se .

Впервые получены малые партии (10-15 грамм) стекол $\text{As}_{35,5}\text{S}_{64,5}$, $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, GeSe_4 с изотопно-обогащенными элементами плавлением смеси простых веществ в вакуумируемых кварцевых ампулах с последующим охлаждением расплава в определенных температурно-временных режимах. Изучено влияние условий получения на свойства стекол, определен макро- и химический состав образцов.

Метод ИК- спектроскопии был использован для изучения изотопно-обогащенных халькогенидных стекол, так как он является высокочувствительным, экспрессным и неразрушающим, что важно для исследования уникальных, дорогостоящих материалов. В области $4000\text{-}350\text{ см}^{-1}$ при комнатной и гелиевой температуре были сняты и исследованы ИК-спектры пропускания и поглощения стекол природного состава и изотопно-обогащенных. В ИК-спектрах стекол

$As_{35,5}S_{64,5}$, $As_{40}S_{60}$, $Ge_{20}Se_{80}$ идентифицированы примесные и собственные полосы поглощения, определены их спектральные характеристики. В спектрах изотопно-чистых стекол выявлен сдвиг собственных полос поглощения на $1-6 \text{ см}^{-1}$ по отношению к стеклам природного состава.

- [1] G. E. Snopatin, V. S. Shiryayev, V. G. Plotnichenko, E. M. Dianov and M. F. Churbanov *High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics // Inorganic Materials*, Vol. 45, No. 13, 2009, pp. 1439-1460;
- [2] E. E. Haller *Isotopically engineered semiconductors // J. Appl. Phys.* 77 (7), 1995, pp. 2857-2878.

СИНТЕЗ И КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ И ВАНАДАТОВ $M(\text{ЭO}_4)$ ($M = \text{Sc, Y, La}$; $\text{Э} = \text{P, V}$) С ЧАСТИЧНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ ИОНА МЕТАЛЛА НА Bi, Nd, Eu, Gd

Крицкая А.П.¹, Соловьев О.И.², Комиссарова Л.Н.³

¹Лаборатория Термического Анализа и Калориметрии ИОНХ РАН

²МГУ им. М. В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

³МГУ им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

4iteleport@gmail.com

Замещенные по аниону и по катиону сложные ванадаты и фосфаты Sc, Y, La могут быть использованы в качестве люминофоров или их матриц. Фосфаты РЗЭ со сложной катионной частью обладают такими важными физико-химическими свойствами, как химическая и термическая устойчивость. Они устойчивы под вакуумом и могут быть использованы для получения катодолюминофорных материалов. Соединения с катодолюминесцентными свойствами уже нашли широкое практическое применение при создании вакуумных люминесцентных индикаторов, электронно-лучевых трубок, экранов. Катодолюминофоры, излучающие в УФ-области, используются в качестве источников вторичного возбуждения лазеров и для дезинфекции.

До настоящего времени в литературе отсутствовали результаты систематического исследования в области синтеза и изучения свойств сложных фосфатов и ванадатов типа $M_xM_{1-x}'(\text{P,V})\text{O}_4$. Нами были изучены условия синтеза твердофазным методом и установлен оптимальный режим получения ванадатов (700°C, подъем от комнатной до температуры синтеза в течение 24 ч и отжиг при температуре синтеза в течение 24 ч) и фосфатов (900°C, 8ч, 24ч). Для идентификации и определения состава продуктов реакции были использованы методы РФА и РСМА. В результате выполненного исследования были синтезированы твердые растворы, состав которых отвечает формулам $M_xM_{1-x}(\text{PO}_4)$ и $M_xM_{1-x}(\text{VO}_4)$ ($M = \text{Sc, Y, La}$; M' (10-30 мол.%) = Bi, Nd, Eu, Gd). Образование твердых растворов на основе ScPO_4 и ScVO_4 с другими трехзарядными катионами не наблюдалось, вероятно, из-за большой разницы в размерах

центрального атома катиона. Было установлено, что можно получить твердые растворы с максимальным замещением 30 мол.% при условии сходства структур исходных фаз. В случае их различия замещение составляет до 10 мол.%. Осуществляя оптимальный режим твердофазного синтеза исследуемых сложных по катиону фосфатов и ванадатов Sc, Y, La, были синтезированы образцы заданного состава.

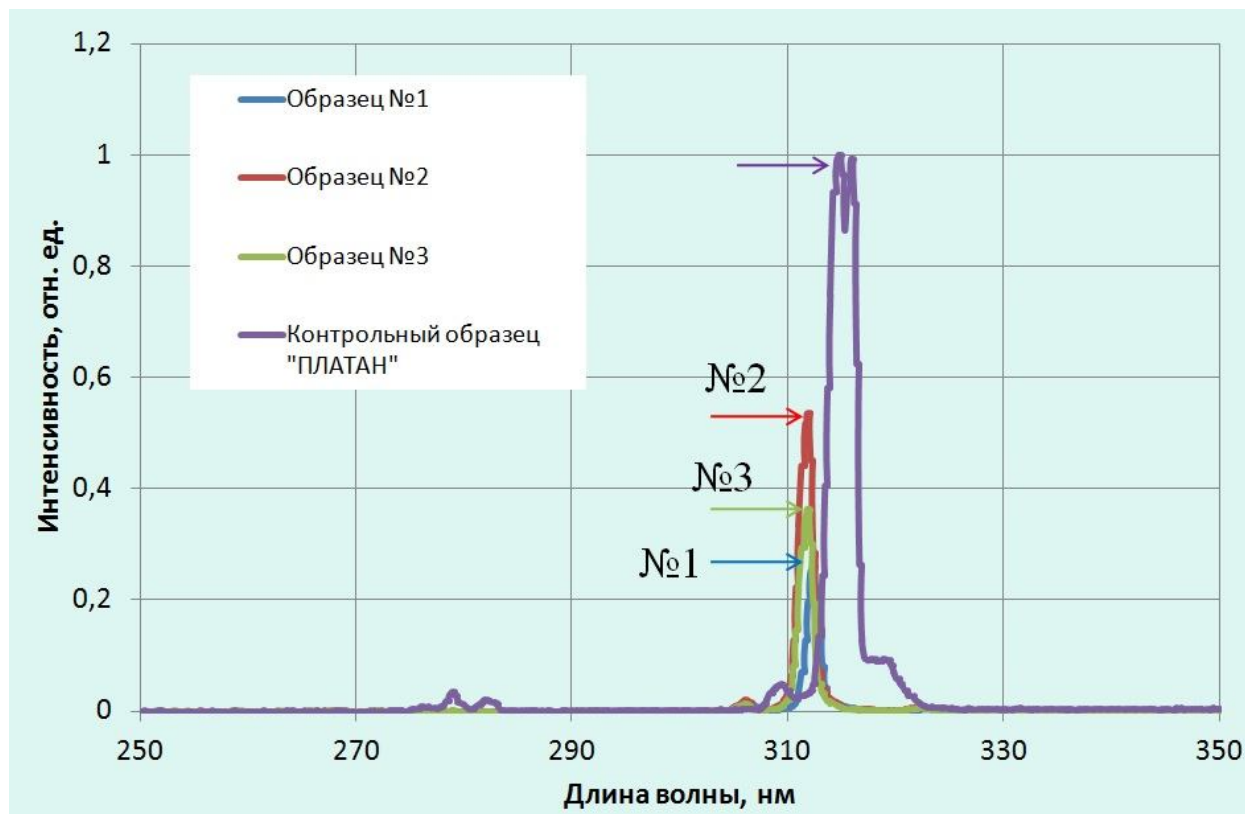


Рис. 1. Фрагмент спектров катодолюминесценции $Y_{0,9}Gd_{0,1}PO_4$ (Образец №1), $La_{0,85}Gd_{0,15}PO_4$ (Образец №2), $La_{0,8}Gd_{0,2}PO_4$ (Образец №3) и образца «ПЛАТАН» (УФ-область)

Для фосфатов иттрия и лантана с частичным замещением на гадолиний исследованы катодолюминесцентные свойства, проведено сравнение с промышленным катодолуминофором (максимум излучения на длине волны 315 нм). Из синтезированных образцов наибольшей интенсивностью обладает фосфат лантана с замещением на гадолиний 15%, но даже он уступает в пиковой интенсивности промышленному катодолуминофору примерно в два раза. Все образцы характеризуются гораздо меньшей дисперсностью излучения по сравнению с промышленным образцом. В случае $La_xGd_{1-x}PO_4$ было выявлено наличие концентрационного тушения.

СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ КАРБОНИЛЬНОГО РЕНИЙ-РУТЕНИЕВОГО КОМПЛЕКСА С ТИОЛАТНЫМИ МОСТИКАМИ

Криштоп Т.А., Шаповалов С.С., Скабицкий И.В., Пасынский А.А.

Лаборатория Магнитных материалов ИОНХ РАН

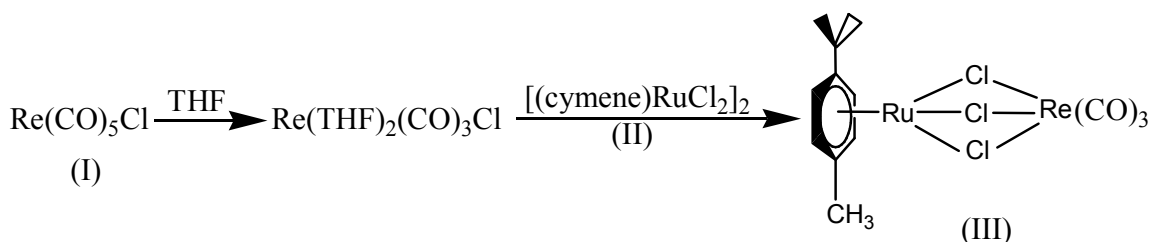
Сектор химии обменных кластеров

tatkakrishtop@mail.ru

Получение гетерометаллических комплексов переходных и непереходных элементов в строгом заданном соотношении и их использование в качестве прекурсоров неорганических материалов.

При кипячении $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (I) в тетрагидрофуране (THF) происходит замещение двух CO групп на две молекулы THF, затем при добавлении $[(\text{cymene})\text{RuCl}_2]_2$ (II) с последующим кипячением и экстракцией горячим бензолом были получены кристаллы желто-оранжевого цвета комплекса $(\text{cymene})\text{Ru}(\text{Cl})_3\text{Re}(\text{CO})_3$ (III), описанного ранее в [1]. При дальнейшей обработке комплекса III трет-бутилмеркаптаном и триэтиламино в хлористом метиле (CH_2Cl_2) и экстракции гептаном были получены монокристаллы комплекса $(\text{cymene})\text{Ru}(\text{SR})_3\text{Re}(\text{CO})_3$ (IV) ($\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Строение комплекса IV установлено методом РСА, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

По данным РСА расстояния Re-S составляют $\text{Re}(1)\text{-S}(5)$ 2.4964(5) Å, $\text{Re}(1)\text{-S}(3)$ 2.4974(6) Å, $\text{Re}(1)\text{-S}(4)$ 2.5031(6) Å, что соответствует ординарной связи, расстояния Ru-S составляют $\text{Ru}(1)\text{-S}(5)$ 2.4132(6) Å, $\text{Ru}(1)\text{-S}(3)$ 2.4322(6) Å, $\text{Ru}(1)\text{-S}(4)$ 2.4405(6) Å, что также соответствует ординарной связи.



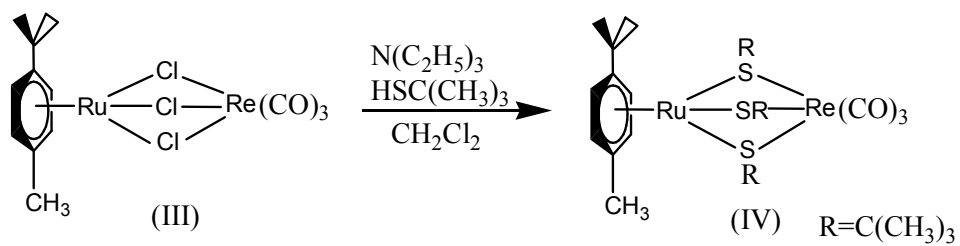


Схема 1. Образование комплексов III и IV

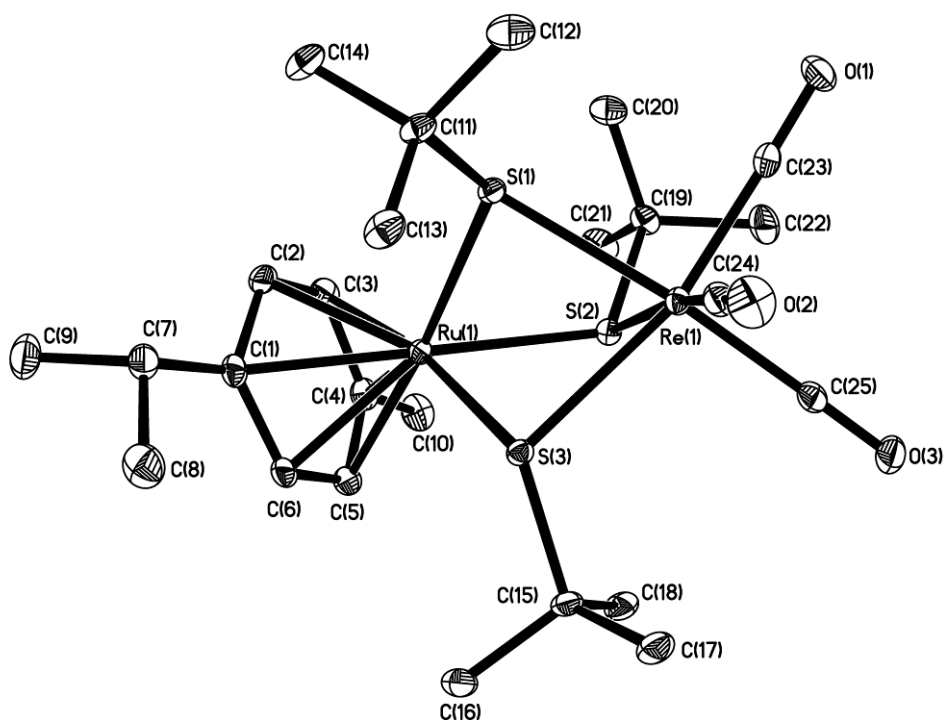


Рис. 1. Структура комплекса IV в кристалле. Атомы водорода не показаны.

[1] X. Wang, Sean W. Hunt, Michael G., *J Chem Crystallogr* (2009) 39:589–594

МЕТОД СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С НАСАДОЧНЫМИ КОЛОНКАМИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

Крутикова А.А., Покровский О.И., Паренаго О.О., Лунин В.В.

Научный сектор химических процессов в сверхкритических средах ИОНХ РАН

alla.sviridova@gmail.com, alla.krutikova@igic.ras.ru

Эфирные масла представляют собой смеси органических соединений, главные компоненты которых - терпены; возможно присутствие также алифатических и бензоидных соединений. Из различных частей одного и того же растения могут быть извлечены разные эфирные масла. Свойства эфирных масел зависят от вида растения, климата, почвы, времени и метода сбора, процессов выделения и хранения.

Традиционным методом получения эфирных масел считается гидродистилляция, но в последнее время развивается новый метод для извлечения биоактивных и полезных компонентов из растительного сырья - это сверхкритическая флюидная экстракция, а также сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ) [1-2]. Сверхкритическая флюидная экстракция в отличие от паровой дистилляции позволяет получать экстракт растений, богатый более высококипящими эфирными маслами. СФХ с насадочными колонками зарекомендовала себя как надежный и экспрессный метод выделения и разделения биологически активных веществ [2] и может служить хорошей альтернативой газовой хроматографии, которая обычно используется для разделения эфирных масел. Это особенно важно для препаративной хроматографии, поскольку дитерпены, тритерпены уже плохо испаряются.

Для изучения механизмов разделения эфирных масел методом СФХ в качестве модельного образца мы выбрали масло герани. В исследовании использовали образцы масла герани производства ООО «Дива+», также образцы масла герани, полученные в нашей лаборатории методом сверхкритической флюидной экстракции из растений герани, собранных в Абхазии. Для количественной оценки содержания гераниола в образцах сверхкритических экстрактов гераниевого масла в качестве стандартного вещества использовали

гераниол. Масло герани перед вколом разбавлялось в растворителе: 1) в гексане, и 2) в метаноле.

Скрининг разделения эфирного масла герани на различных неподвижных фазах проводили на следующих сорбентах: Luna® C18, Viridis® BEH 2Ethyl Pyridine, Viridis® CSH Fluoro Phenyl, Luna PehylHexyl, Kromasil® DIOL, Luna® Hilic, Luna® NH2. Размер колонки Нурегсарб был 150x4.6 mm; 5 µm. Все остальные колонки имели геометрию 250x4.6 mm, 5 µm. В качестве соразтворителя использовали элюент MeOH, изопропанол iPrOH. Элюирование проводили в режиме градиента растворителя от 2 % до 25% в течение 10 минут. Наилучший результат был получен на графитовом сорбенте Нурегсарб, а также на фторфенильном сорбенте Viridis® CSH Fluoro Phenyl. Хроматограммы приведены на рис. 1

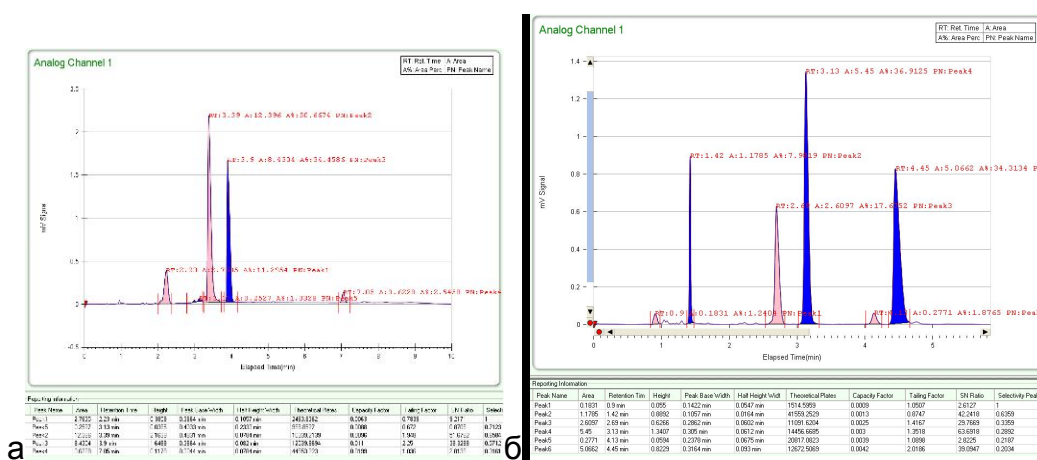


Рис.1 Разделение эфирного масла герани на а) Нурегсарб (150x4.6 mm, 5µm), 100 bar, 25°C, 210 нм, 2%-25%MeOH б) Viridis® CSH Fluoro Phenyl (250x4.6 mm, 5µm, 100 bar, 25°C, 210 нм, 1% iPrOH

Было отмечено влияние способа пробоподготовки на эффективность разделения гераниевого масла на разных неподвижных фазах. Наилучшим растворителем для пробоподготовки эфирного масла герани является гексан. Образцы масла герани, растворенные в метаноле плохо элюируются и разделение идет очень неэффективно. Предположительно - это связано с тем, что молекулы гераниевого масла в метаноле образуют мицеллы.

Литература

[1] H. Masida, M. Takesue, R.L.Smith Jr. Green Chemical processes with supercritical fluids: Properties, materials, separations and energy, J. of Supercritical Fluids 60 (2011) 2-15
 [2] E. Lesellier. Supercritical fluid chromatography for bioanalysis: practical and theoretical considerations, Bioanalysis (2011), 3(2), p. 125-131

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Крышилович Е.В., Курило И.И., Жарский И.М.

Учреждение образования «Белорусский Государственный
Технологический Университет», Минск, Беларусь

helb@yandex.ru

Дефицит ванадиевой продукции как одного из основных элементов легирования стали, сырья для изготовления катализаторов, пигментов, цветных эмалей, глазурей и стекол оценивается десятками тонн. Среди источников вторичного ванадиевого сырья важное место занимают твердые отходы сжигания мазутов на энергетических установках теплоэлектростанций (ТЭС), а также отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) сернокислотного производства. Содержание соединений ванадия в промышленных отходах в пересчете на V_2O_5 в среднем составляет 5–10% (мас.) в составе ОВК и 5–15% (мас.) в составе отходов ТЭС. Суммарный объем ОВК, накопленных на предприятиях Республики Беларусь на начало 2012 года составляет 453,16 тонн, а ванадийсодержащего шлама – 10391,26 тонн.

Для исследований были выбраны ванадийсодержащие зольные остатки, образующиеся при сжигании мазута и содержащие 4,56 мас.% ванадия в пересчете на V_2O_5 . Существенное различие растворимости в воде основных компонентов зольных остатков ТЭС обуславливает возможность использования гидрометаллургических и комбинированных способов их переработки. Основными стадиями гидрометаллургического способа переработки ванадийсодержащих промышленных отходов являются выщелачивание основных компонентов шламов и выделение ванадийсодержащих соединений из полученных растворов.

Для оптимизации стадии выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ванадийсодержащих зольных остатков определены особенности процесса их растворения в воде и в водных растворах H_2SO_4 , HCl , $NH_3 \cdot H_2O$, KOH , а также в растворах соляной или серной кислот, содержащих окислитель (H_2O_2 или $(NH_4)_2S_2O_8$). Установлено, что наиболее предпочтительным растворителем являются растворы соляной кислоты. При увеличении концентрации соляной кислоты от 0,1 до 6,0 моль/дм³ общая потеря массы золы увеличивается на 41%, а степень выделения

ванадийсодержащих компонентов из них – на 47%, что связано с хорошей растворимостью образующихся хлоридов металлов.

Установлено, что существенное влияние на величину общей потери массы зольных остатков отношение жидкой (Ж) и твердой (Т) фаз оказывает только до значений равных пяти, а их максимальная растворимость достигается уже в течение первых 10 мин. Увеличение времени выщелачивания более 60 мин. и отношения Ж : Т более 12 приводят к некоторому уменьшению потери массы золы и степени выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из них, что, вероятно, обусловлено усилением процессов гидролиза.

С целью интенсификации стадии выщелачивания, увеличения степени выделения ванадийсодержащих компонентов из перерабатываемых отходов, уменьшения расхода реагентов, оптимизации водопотребления была изучена возможность использования электрохимических методов в процессе переработки ванадийсодержащих шламов ТЭС.

Установлено, что при анодной поляризации зольных остатков в 0,1 М растворах HCl с увеличением плотности тока от 0,6 до 2,5 А/дм² общая потеря массы ванадийсодержащих шламов ТЭС уменьшается. Это можно объяснить тем, что с увеличением плотности тока увеличивается выход по току водорода. Подщелачивание в прикатодной области приводит к усилению процессов гидролиза и формированию на катоде дендридообразных осадков гидроксидов и основных солей металлов, присутствующих в электролите. Степень выделения ванадийсодержащих компонентов в процессе электрохимического выщелачивания с ростом анодной плотности тока от 0,6 до 2,5 А/дм² увеличивается более чем на 30% и достигает 40–50%. Установлено, что проведение процесса окислительного выщелачивания при анодной плотности тока 4 А/дм² позволяет увеличить степень выделения ванадия до 60%, что на 10–15% больше по сравнению с химическим выщелачиванием в растворах соляной кислоты.

При нагревании полученных растворов выщелачивания соединения ванадия подвергаются гидролизу. При этом наблюдается процесс термогидролитического осаждения V₂O₅. Установлено, что степень выделения ванадийсодержащих компонентов из растворов выщелачивания существенно зависит от подготовки предгидролизных растворов и условий проведения процесса. Анализ элементных составов, установленный методом EDX, показал, что содержание ванадия в выделенном из предварительно окисленных растворов выщелачивания продукте превышало 40% в пересчете на V₂O₅.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИОНА $[B_{10}H_9O_2C_4H_8]^-$ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ АМИНАМИ И СПИРТАМИ

Кубасов А.С.^{1,2}, Акимов С.С.², Матвеев Е.Ю.^{1,2}

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, Россия

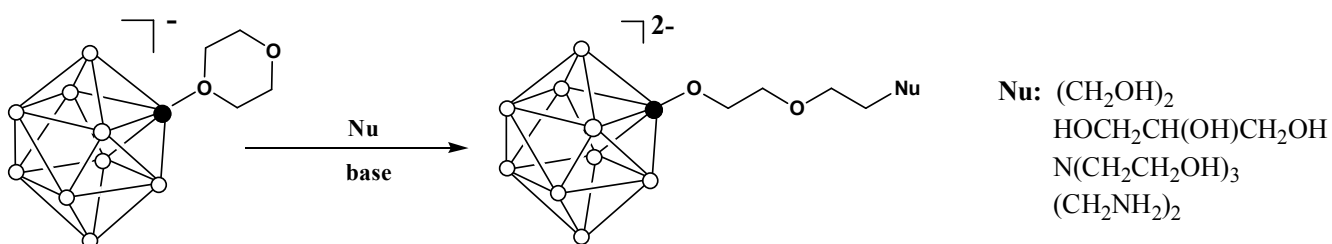
² Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

fobosax@mail.ru

В настоящее время интенсивно развивается направление по синтезу соединений на базе кластерных анионов бора и исследованию их свойств. На основе этих производных могут быть получены бионеорганические системы, перспективные для нейтроно-захватной терапии [1].

Для получения подобных соединений необходима разработка эффективных методов функционализации анионов $[B_nH_n]^{2-}$, позволяющих присоединять биологически активные группы к борному кластеру.

Удобным методом функционализации кластерных анионов бора является раскрытие циклического заместителя в диоксановом производном аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ [2-6]. В результате подобных процессов происходит образование производных с пendantsными функциональными группами. Нами было изучено взаимодействие аниона $[B_{10}H_9O_2C_4H_8]^-$ с полифункциональными аминами и спиртами. Раскрытие циклического заместителя в этих процессах происходит только одной функциональной группой, в то время как остальные остаются доступными для дальнейшей модификации за счет тривиальных органических реакций:



Состав и строение полученных соединений установлены на основании данных элементного анализа, ИК-, ^1H , ^{13}C и ^{11}B ЯМР-спектроскопии, ESI масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 11-03-00904.

- [1] N. T. Kuznetsov, I.G. Belaya (Makarenko), A.V. Dolganov, G.E. Zelinskii, E.Yu. Matveev, K.Yu. Zhizhin, Ya.Z. Voloshin, Yu.N. Bubnov, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, 2011, 60, 12, 2518-2521
- [2] T. Peymann, Kiick K., D. Gabel. *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 5138.
- [3] B. Sivaev, A. A. Semioshkin, B. Brellochs, S. Sjoberg, V. I. Bregadze. *Polyhedron*, 2000, 19, 627.
- [4] К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.А. Малинина, Е.Ю. Матвеев, Л.В. Гоева, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов. *Ж. неорг. хим.*, 2005, 50, 2, 243-249.
- [5] Е.Ю. Матвеев, Г.А. Разгоняева, В.Н. Мустяца, Н.А. Вотинова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2010, 3, 544-547.
- [6] E. Yu. Matveev, V. M. Retivov, G. A. Razgonyaeva, K. Yu. Zhizhin, and N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, 56, 10, 1549.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК YSZ В КАЧЕСТВЕ БУФЕРНОГО СЛОЯ ДЛЯ ВТСП-ПРОВОДОВ 2-ГО ПОКОЛЕНИЯ

Лелюк Д.П.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Лаборатория Химии Координационных Соединений

Химическое осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений (MOCVD) – одна из многих доступных в настоящее время технологий получения сверхпроводников состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) и буферных слоев для них. Физические методы осаждения пленок (лазерная абляция, молекулярно-лучевая эпитаксия и магнетронное распыление) характеризуются низкой скоростью осаждения, требуют высоковакуумных условий, накладывают некоторые ограничения на размеры и обеспечивают рост пленки лишь на одной стороне подложки. Эти ограничения делают дорогостоящим использование этих методов для промышленного получения пленок YBCO в виде длинных лент и проводов.

Весьма перспективным оксидным материалом, способным выступать в качестве буферного слоя, является YSZ (ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3), способный образовывать эпитаксиальные пленки на текстурированных подложках. Его кубическая элементарная ячейка имеет хорошее эпитаксиальное соотношение с Y_2O_3 , на котором, в свою очередь, в дальнейшем образует эпитаксиальные пленки сверхпроводник YBCO.

Нанесение YSZ непосредственно на ленту из сплава Ni(Cr,W) представляется невозможным по причине окисления поверхности ленты, приводящего к нарушению текстуры пленки. Для решения этой проблемы использовался затравочный буферный слой MgO, защищающий подложку от окисления. Ленты же из сплава Hastelloy не являются текстурированными, и слой MgO в данном случае играет роль слоя, в котором формируется текстура в процессе его осаждения по технологии IBAD. На таких гетероструктурах были получены текстурированные пленки YSZ.

В ходе работы были проведены осаждения тонких пленок YSZ на металлические ленты на основе сплава Ni(Cr,W) и сплава Hastelloy с нанесенным слоем MgO. В качестве прекурсора использовалась смесь $Zr(thd)_4$ и $Y(thd)_3$ в соотношении 85:15

(мол.). Полученные образцы пленок YSZ были проанализированы с помощью рентгено-дифракционного анализа ($2\theta/\omega$ -сканирование, φ -сканирование, ω -сканирование).

Особенностью применяемой для осаждения буферных слоев установки является нагрев лент пропускаемым через них током. При одном и том же токе ленты разного состава, толщины, ширины и цвета будут нагреваться до разных температур. В рамках данной работы была выявлена зависимость температуры, до которой нагревается лента в установке для MOCVD, от величины подводимого к ленте тока для лент на основе разных сплавов: Ni(Cr,W) (ширина 10 мм) и Hastelloy (ширина 12 мм), что позволяет сопоставить условия нанесений и отжига для обеих лент.

Была исследована зависимость текстуры получаемых пленок YSZ от температуры отжига ленты со слоем MgO (для удаления $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$, образующихся на поверхности MgO при хранении лент-подложек). Выяснено, что при увеличении температуры такого отжига возрастает доля (002)-ориентации YSZ при последующем нанесении этого слоя, а доля примесной (111)-ориентации YSZ уменьшается. Экспериментально установлено, что ток 20 - 21,2 А ($T \approx 800^\circ\text{C}$, 15 минут) является наиболее оптимальным для отжига ленты Hastelloy со слоем IBAD MgO. Для ленты Ni(Cr,W) наиболее эффективным является отжиг при токе 20 А ($T \approx 800^\circ\text{C}$, 15 минут).

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА ИЗ ХЛОРИДОВ, НИТРАТОВ ЛИТИЯ И ЦЕЗИЯ

Мальцева А.В., Губанова Т.В., Гаркушин И.К.

Самарский государственный технический университет,
Кафедра общей и неорганической химии.

samara200687@mail.ru

В настоящее время изучение систем с участием нитратов и галогенидов щелочных металлов является актуальным, поскольку смеси на их основе отличаются широким спектром практического применения – в качестве теплоаккумулирующих веществ, сред для проведения реакций или растворителей в технологических процессах.

Успешное практическое применение композиций на основе нитратов и галогенидов щелочных металлов требует детального экспериментального исследования их фазовых t - x диаграмм. В качестве объекта исследования была изучена трехкомпонентная взаимная система $\text{Li,Cs} \parallel \text{Cl,NO}_3$

Изучение фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Li,Cs} \parallel \text{Cl,NO}_3$ проведено с использованием дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) [1] в платиновых микротиглях с использованием в качестве датчика температуры хромель-константановой термопары. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный Al_2O_3 «хч». Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 8...10 К/мин. Система исследована в интервале температур от 50 до 450 °С. Все составы выражены в мольных процентах, а температуры – в градусах Цельсия. Масса навесок 0.1 г (точность взвешивания ± 0.0002 г).

Исходные реактивы квалификаций "хч" (LiCl , CsCl , LiNO_3), и "ч" (CsNO_3) были предварительно обезвожены. Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ взяты из [2, 3]. Планирование эксперимента в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Li,Cs} \parallel \text{Cl,NO}_3$ проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [4]. Двойные системы, ограничивающие квадрат составов системы $\text{Li,Cs} \parallel \text{Cl,NO}_3$ исследованы в работах [5–6].

Экспериментальным исследованием диагонали $\text{CsNO}_3 - \text{LiCl}$, подтверждено разбиение квадрата составов на два фазовых треугольника: $\text{CsNO}_3 - \text{LiNO}_3 - \text{LiCl}$ и $\text{CsCl} - \text{CsNO}_3 - \text{LiCl}$. Наличие соединения D_1 ($\text{LiCs}(\text{NO}_3)_2$) в двойной системе $\text{LiNO}_3 -$

CsNO_3 и соединения D_2 (LiCsCl_2) в двойной системе $\text{CsCl} - \text{LiCl}$, а также неустойчивость соединения инконгруэнтного плавления D_3 (LiCs_2Cl_3), способного образовать точку выклинивания предполагает разбиение квадрата составов на четыре симплекса. Исследование секущей $D_1 - \text{LiCl}$ позволило определить температуру плавления квазидвойной эвтектики e_7 115°C и ее состав: 10.0% LiCl , 90% $\text{LiCs}(\text{NO}_3)_2$. Сечение $\text{CsNO}_3 - D_2$ (LiCsCl_2) не является квазибинарным.

Для построения проекции поверхности ликвидуса системы $\text{Li,Cs} \parallel \text{Cl,NO}_3$ были экспериментально изучены политермические разрезы AB ($A - 35.0\% \text{LiCl}$, $65.0\% \text{CsNO}_3$; $B - 35.0\% \text{LiCl}$, $65.0\% \text{LiNO}_3$) и CF ($C - 70.0\% \text{LiCl}$, $30.0\% \text{CsCl}$; $F - 70.0\% \text{CsNO}_3$, $30.0\% \text{LiCl}$). По отсутствию на кривых охлаждения составов тепловых эффектов, отвечающих совместной кристаллизации фаз $-\text{LiNO}_3$, D_1 ($\text{LiCs}(\text{NO}_3)_2$) и D_1 ($\text{LiCs}(\text{NO}_3)_2$), CsNO_3 в системе $\text{CsNO}_3 - \text{LiNO}_3 - \text{LiCl}$, а также CsNO_3 и CsCl в $\text{CsNO}_3 - \text{CsCl} - \text{LiCl}$, определены проекции тройных эвтектических точек на разрезы AB и CF . Последовательным изучением невариантных разрезов $\text{LiCl} - \bar{E}_1 - E_1$, $\text{LiCl} - \bar{E}_2 - E_2$ и $\text{LiCl} - \bar{E}_3 - E_3$ определены температуры плавления составов сплавов, отвечающих тройным эвтектикам системы E_1 95°C ; E_2 108°C и E_3 180°C .

Список литературы

- [1] Хемменгер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика: Пер. с англ. – М.: Химия, 1990. – Пер. изд.: ФРГ, 1984. – с.176.
- [2] Термические константы веществ // Под ред. Глушко В.П. Вып. X, Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. – 300 с.
- [3] Термические константы веществ // Под ред. Глушко В.П. Вып. X, Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1981. – 441 с.
- [4] Трунин А.С., Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. - 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77 г. № 1372–77.

ВЛИЯНИЕ АНТИСКАЛАНТА МАРКИ АГАС НА КИНЕТИКУ СНЯТИЯ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ CaSO_4 ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ.

Малютина Е.М.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,

lenamaluitna@yandex.ru

Состав воды природных водоемов обусловлен объективными параметрами: географическим положением, природой происхождения, временем года и субъективными обстоятельствами: близостью к промышленным предприятиям и другим источникам загрязнения. Труднорастворимые соли, присутствующие в воде, при ее техническом использовании откладываются на рабочих поверхностях теплообменного оборудования, коммуникаций, фильтров и мембран, что сокращает срок их службы, увеличивает энергозатраты. Поэтому актуальным является знание данных по солевым равновесиям и кинетике растворения и кристаллизации таких солей. Технология водоподготовки, включающая реагентную обработку – введение в водный раствор ингибиторов кристаллизации – антискалантов (А), направлена на решение задач, связанных с подавлением кристаллизации труднорастворимых солей [1]. Для этого применяются соли фосфоновых кислот, в частности, исследуемый нами А марки АГАС [1].

Кинетику снятия пересыщения CaSO_4 (СК), характеризующегося низкой растворимостью в воде, исследовали на модельных водных системах с различным мольным соотношением CaSO_4 :АГАС. Опираясь на данные химической энциклопедии, задавались концентрацией исследуемой соли ($\text{CaSO}_4 = 1,495 \cdot 10^{-2}$ М), равной ее растворимости при $T=20$ °С, и сливали растворы исходных реагентов Na_2SO_4 и CaCl_2 в эквимольных соотношениях в соответствии с уравнением реакции: $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{NaCl}$ (1)

Во избежание влияния ионной силы на растворимость СК исходные растворы CaCl_2 и Na_2SO_4 ($C=1$ М) готовили на фоне NaCl , значение которого (0,02 М) выбрано на основе литературных [2] и экспериментальных данных.

Условия эксперимента: $t=(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, $[\text{CaSO}_4] \cdot 10^2=(2,99; 5,98; 8,97)\text{M}$, $\tau=70$ суток. Пробу, отобранную из реакционного сосуда, центрифугировали, фугат

подвергали химическому и инструментальному анализам: $[Ca^{2+}]$ определяли комплексонометрическим методом, [АГАС] (в пересчете на I степень диссоциации H_3PO_4) - кислотнo-основным титрованием и фотометрическим методом (P_2O_5).

По полученным данным в координатах $C(Ca^{2+})=f(t)$ построены кинетические зависимости спонтанного снятия пересыщения в концентрированных растворах. Увеличение начальной концентрации СК в растворе способствует сокращению индукционного периода и интенсификации процесса снятия пересыщения.

Введение АГАС в систему приводит к увеличению индукционного периода и торможению процесса активной кристаллизации СК. Это объясняется тем, что при введении оргонофосфоновых кислот или их солей в водную фазу происходит их ионизация с образованием оргонофосфонатных ионов, определенное взаимодействие которых, с присутствующими в воде ионами Ca^{2+} , приводит к торможению процесса кристаллизации СК.

Усиление ингибирующего эффекта АГАС проявляется в увеличении индукционного периода по сравнению с растворами без А: для раствора СК 4-кратного пересыщения индукционный период увеличился на 26%, а для 6-кратного пересыщения – на 58%. Наблюдаемый пороговый эффект достигается при соотношении АГАС: $CaSO_4=1:600$, увеличение соотношения неэффективно, что позволяет минимизировать дозу АГАС в процессе водоподготовки.

В условиях эксперимента заданная равновесная концентрация СК не была достигнута. $[CaSO_4]=1,98 \cdot 10^{-2}M$, соответствующая 1,5-кратному пересыщению раствора, была стабильна в течение длительного времени. Это объясняется влиянием ионной силы, создаваемой вводимым в раствор NaCl, которая увеличивает растворимость СК, что подтверждается литературными данными. Согласно работам Миронов В.Е., содержание компонентов в растворе может значительно превышать их равновесные концентрации в условиях метастабильного равновесия. Особенность кристаллизации СК заключается в образовании метастабильных комплексных соединений, по мнению Дятловой Н. М. и др. в присутствии NaCl образуется комплекс $Na_2[Ca(SO_4)_2]$.

[1] М.Ю. Львов, А.Г. Тумановский, В.А. Купченко. Методические рекомендации по применению антинакипинов и ингибиторов коррозии, сертифицированных в РАО "ЕЭС РОССИИ". М.: Российское акционерное общество энергетики и электрофикации "ЕЭС РОССИИ" ОАО РАО "ЕЭС РОССИИ", 2004–31 с.

[2] W.L. Marshall and R. Slusher, Thermodynamics of calcium sulfate dihydrate in aqueous sodium chloride solution, 0-110°C, J. Phys, Chem., 70, 1966.

ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПСЕВДОБЕМИТА

Махрова Е.В., Ещенко Л.С.

БГТУ, г. Минск, кафедра ТНВ и ОХТ

elochka21@tut.by

В последнее время для получения композиционных материалов большой интерес представляет метод интеркаляции. Согласно [1], суть метода интеркаляции заключается во внедрении ионов либо нейтральных молекул (гостей) в соединения со слоистой структурой (матрицу). В качестве матриц слоистого типа, возможно использование гидратированных оксидов поливалентных металлов, металлофосфатов, силикатов. Согласно [2], гидратированные оксиды алюминия со структурой байерита, гиббсита и бемита имеют плотную упаковку слоев структуры, а псевдобемит – более рыхлую, вследствие чего в межслоевом пространстве возможна локализация молекул воды. Значение межслоевого расстояния для псевдобемита составляет 6,1–6,2 Å [3]. Это позволяет предположить, что псевдобемит способен интеркалировать небольшие ионы и молекулы, без существенной деформации структуры. Интерес представляет интеркаляция хромофоров, в частности, катиона кобальта, поскольку его размер составляет 0,49 Å, что позволит получать сложные кобальтсодержащие соединения, которые могут найти применение в качестве пигментных материалов. Исходя из этого, целью данной работы явилось получение интеркаляционных кобальтсодержащих соединений на основе псевдобемита.

Образцы псевдобемита получали непрерывным способом осаждения при значении pH реакционной среды 8,0–8,5 из растворов алюмината натрия с соотношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ равным 1,93 и нитрата алюминия. В качестве осадителей использовали растворы азотной кислоты или щелочи. Образовавшуюся суспензию подвергали старению при температуре 100°C в течение 12 ч., затем фильтрации. Полученные осадки смешивали с 2,0 и 4,5 М растворами нитрата кобальта и выдерживали в течение 8–10 ч. при температурах 100, 20 и -20°C, после чего суспензию подвергали фильтрации, осадок отмывали от нитрат-ионов и ионов

кобальта, а затем сушили при температуре 50°C до постоянной массы и термообработывали.

Установлено, что основными факторами, влияющими на протекание процесса интеркаляции, являются условия получения псевдобемита как слоистой матрицы и температура интеркаляции. Показано, что, после интеркаляции псевдобемита, полученного из растворов алюмината натрия, содержание катиона кобальта в пересчете на CoO составило 3,2–3,5, а в образцах, полученных из раствора нитрата алюминия, – 4,2–4,8 мас %, независимо от концентрации раствора нитрата кобальта. При этом псевдобемит изменяет окраску от белой до розовой. Показано, что при температуре интеркаляции 100°C, установлено образование основных нитратов кобальта, разложение которых при температурах 600–700°C приводит к переходу Co(II) в Co (III) за счет протекания окислительно-восстановительной реакции между соединениями кобальта и оксидами азота. В этой связи, цвет интеркалированного образца изменяется от розового до черного за счет образования оксида кобальта (III) Co₂O₃.

Отмечено, что максимальное содержание CoO (4,8 мас %) наблюдается для образца интеркалированного при температуре –20°C. Показано, что при его термообработке в интервале температур 50–300°C в результате отщепления молекул неструктурной воды (адсорбированной, локализованной в межслоевом пространстве) интеркалят приобретает ярко розовый цвет, повышение температуры термообработки до 600°C и удаления при этом структурных OH-групп приводит к окрашиванию продуктов термообработки в насыщенно-синий цвет, что объясняется изменением координационного состояния катиона кобальта.

Согласно экспериментальным данным, интеркалированные кобальтсодержащие соединения могут представить интерес как пигментные материалы с низкой себестоимостью.

Литература

- [1] Исупов, В. П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия./ В. П. Исупов // Журнал структурной химии. – 1999. – № 5. – С. 832–848.
- [2] Немудрый А. П. Интеркаляция солей лития в гидраргиллит: Дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: Новосибирск: ИХТТИМС, 1987.
- [3] Шефер, К. И. Анализ дефектов в структурах гидроксидов и оксидов алюминия на основе рентгенографических данных; автореф. канд. дис./ Новосибирск, 2008. – 19 с.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСНОВНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ.

Минязева З.Р., Хаддаж М.Х.

Лаборатория химии наноматериалов ИОНХ РАН

zarochka77@yandex.ru

Основной причиной развития интереса к полимерным композиционным материалам (ПКМ) является то, что традиционные «чистые» полимеры в значительной степени исчерпали свои возможности, а научно-технический прогресс требует материалы с новыми свойствами. Главное из преимуществ ПКМ по сравнению с традиционными материалами – это уникальное сочетание свойств.

Различными группами авторов разработаны следующие методы получения ПКМ: в процессе синтеза полимера, в расплаве и в растворе. Метод интеркаляции полимера из раствора довольно простой, состоит из трех этапов: диспергирование в подходящем растворителе, добавление полимера и удаление растворителя выпариванием или перегонкой. Метод интеркаляции полимера из расплава является наиболее привлекательным в промышленных масштабах, так как и включение раствора и полимеризация в момент образования менее практичны и экологически чистые. Интеркаляция расплава включает прямое включение наполнителя в расплавленный полимер с использованием двухшнекового экструдера. Более эффективным процессом, чем смесь расплава, является полимеризация на месте (in situ polymerization). Суть данного метода состоит в смешивании наполнителя с мономерами или преполимерами (иногда в присутствии растворителя), за которым следует реакция полимеризации.

В последнее время широкое распространение получил новый класс полимерных композиционных материалов, в полимерной матрице которых распределены различные наполнители (нанонаполнители), образующие области размером менее 100 нм. Эти материалы получили название полимерные нанокомпозиты. В различных исследованиях в качестве нанонаполнителей были использованы углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, графен, оксид графена, наносиликаты, наноглина и другие нанодобавки.

Использование нанонаполнителей позволяет уменьшить вес и стоимость продуктов в сравнении с более тяжелыми традиционными наполнителями. К преимуществам относятся улучшенные механические, тепловые, электрические, барьерные и огнезащитные свойства, а также устойчивость против царапин, ускорение экструзии и формования.

Диапазон применений полимерных нанокомпозитов достаточно широк. Они используются в качестве электронных устройств памяти, антистатических и антикоррозионных покрытий, самовосстанавливающихся материалов и накопителей энергии, в аэрокосмической и автомобильной промышленности, в медицине.

ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ КРЕМНИЯ И ЦИРКОНИЯ

Михеев А.Г., Сафронова Е.Ю.

Сектор химии редких элементов и неорганических полимеров ИОНХ РАН.

miheevalge@gmail.com

В последнее время возрос интерес к ионообменным мембранным материалам, занимающим важнейшее место в современных технологиях. Одним из способов улучшения их свойств является модификация наноразмерными присадками, например, наночастицами гидратированного SiO_2 или ZrO_2 , внедренными в систему пор и каналов мембраны. Особый интерес представляют материалы с градиентным распределением допанта по толщине образца, которые могут характеризоваться асимметрией ионного транспорта. Изменение донорно-акцепторных свойств поверхности внедренных частиц оказывает существенное влияние процессы ионного транспорта в материалах.

В данной работе изучены свойства гибридных материалов на основе перфторированной сульфокатионитной мембраны МФ-4СК и гидратированного SiO_2 в том числе с поверхностью, модифицированной фрагментами, содержащими аминогруппы (3-аминопропил-(\mathbf{R}_1), 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил-(\mathbf{R}_2)), а также SiO_2 и ZrO_2 с неоднородным распределением по толщине мембраны.

Привитие амин-содержащих фрагментов приводит к уменьшению влагосодержания, что можно объяснить тем, что при модификации поверхности SiO_2 объемными азотсодержащими фрагментами размер частиц может несколько увеличиваться, что согласно модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны приводит к вытеснению ими части воды из системы пор и каналов. Проводимость мембран, содержащих SiO_2 с модифицированной поверхностью, несмотря на меньшее влагосодержание, оказывается выше, чем проводимость исходной мембраны МФ-4СК, и даже выше, чем проводимость мембраны, содержащей немодифицированный SiO_2 . Полученные данные можно объяснить тем, что привитие к поверхности SiO_2 аминогрупп приводит к увеличению количества центров

переноса протонов, а именно протонированных аминогрупп.

В результате внедрения частиц SiO_2 в матрицу МФ-4СК величина коэффициентов диффузионной проницаемости увеличивается по сравнению с чистой мембраной. Диффузионная проницаемость катионообменных мембран лимитируется существенно более медленным переносом анионов. Для мембран, содержащих SiO_2 с поверхностью, модифицированной 5 мольн.% \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 , величины коэффициентов диффузионной проницаемости несколько уменьшаются относительно тех же величин для мембран, содержащих немодифицированный SiO_2 , а для 10 мольн.% азотсодержащих фрагментов величины коэффициентов диффузионной проницаемости резко увеличиваются. Уменьшение диффузионной проницаемости в гибридных мембранах, содержащих SiO_2 с поверхностью, модифицированной небольшими количествами протоноакцепторных групп, по сравнению с мембранами МФ-4СК и МФ-4СК+3% SiO_2 связано с уменьшением объема внутривещного раствора. При более высокой степени модификации поверхности SiO_2 (10 мольн.%) резко возрастают значения, как коэффициентов диффузионной проницаемости, так и взаимной диффузии. Так как проводимость при этом практически не меняется, можно предположить, что в мембране возникают сквозные поры или каверны, через которые легко диффундируют ионы. Эти поры могут образоваться из-за формирования крупных ассоциатов прекурсора для дальнейшего получения частиц допанта при его высокой концентрации. При этом в процессе его гидролиза в матрице уже сформированной мембраны происходит существенное уменьшение объема с образованием объемных пористых структур или выведение части продуктов.

Для мембран МФ-4СК, допированных SiO_2 и ZrO_2 с анизотропным распределением по толщине образца, скорость диффузии при ориентации модифицированной поверхности к H_2O выше, чем при ориентации к растворам HCl или NaCl . Также можно заметить, что коэффициент асимметрии в среднем увеличивается при увеличении содержания допанта в модифицированном слое (достигает 38% для МФ-4СК + 10% ZrO_2 в 0.1 М HCl).

Таким образом, получены и исследованы свойства гибридных материалов на основе мембраны МФ-4СК и частиц SiO_2 , с модифицированной поверхностью и частиц SiO_2 и ZrO_2 с анизотропным распределением по толщине мембраны. Показано, что модификация мембраны МФ-4СК в целом приводит к улучшению ее транспортных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-08-93105).

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ – ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАЗООЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ

Мосалкова А.П.

НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, Минск, Беларусь

a.mosalkova@gmail.com

Прямой синтез координационных соединений подразумевает получение комплексов, исходя из металлов в нулевой степени окисления или их оксидов и лигандов. В результате исследования различных систем окислительного растворения нульвалентных металлов обнаружено, что тетразол (HCN_4H) и его 5-замещенные производные (RCN_4H , где $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, 2\text{-Py}, 4\text{-Py}$) ведут себя как протоно- и анионодонорные агенты в реакциях растворения порошков меди и оксида цинка в присутствии хелатообразующего этилендиамина (система **1**) [1, 2]. При использовании N-монозамещенных 1-этил- и 1-(2-гидроксиэтил) тетразолов (L) для растворения нульвалентных металлов (Co, Ni, Cu) функцию протоно- и анионодонорного агента выполняет неорганическая кислота (система **2**) [3], а для растворения порошка меди в случае C,N-дизамещенного 2-*трет*-бутил-5-(2-пиридил)тетразола (2-ТБПТ) – соль аммония (NH_4X , $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}, \text{ClO}_4, \text{OAc}$; системы **3** и **4**) [4]. Для всех случаев установлены оптимальные препаративные параметры процесса растворения (присутствие кислорода воздуха, соотношение исходных реагентов, растворитель, температура реакции).



На основании спектроскопических данных, а также результатов РСА показано, что прямой метод синтеза представляет новую возможность в дизайне полядерных 5-R-тетразолатов меди(II) и цинка(II) $[\text{Cu}(\text{en})(\text{HCN}_4)_2]_n$,

$[\text{Cu}_2(\text{PhCN}_4)_4(\text{en})_2] \cdot 2\text{DMCO}$, $\{[\text{Cu}(4\text{-PyCN}_4)_2(\text{DMCO})_2] \cdot 4\text{DMCO}\}_n$ и $[\text{Zn}_2(\text{MeCN}_4)_4(\text{DMCO})_2]_n$, а также первого гетеробиметаллического Cu(II)/Zn(II) тетразолатата $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Zn}(\text{HCN}_4)_4]_n$, многомерные (0D–3D) структуры которых образованы только за счет 5-R-тетразолатных мостиков (R = H, Me, Ph, 4-Py), где координационное поведение последних зависит от природы и величины заместителя. В то же время при наличии у заместителя донорного атома в *орто*-положении относительно тетразольного цикла прямой метод синтеза позволяет в рамках одного эксперимента получать различные по составу 5-R-тетразолаты меди(II) $\text{Cu}(2\text{-PyCN}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Cu}(2\text{-PyCN}_4)_2(\text{en})$, а также моноядерные комплексы меди(II) на основе хелатообразующего 2-ТБПТ состава $\text{Cu}(2\text{-ТБПТ})_2\text{X}_2$ (X = Cl, SCN), $\text{Cu}(2\text{-ТБПТ})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2$ и первые трехъядерные гетеробиметаллические Cu(II)/Mn(II) комплексы $\text{Cu}_2\text{Mn}(2\text{-ТБПТ})_2(\text{OAc})_6 \cdot 2\text{DMCO}$, $\text{Cu}_2\text{Mn}(2\text{-ТБПТ})_2(\text{OAc})_6$ молекулярного строения. В случае N-монозамещенных тетразолов прямой синтез является селективным методом получения комплексов меди(II) CuL_2Cl_2 слоисто-полимерного строения и молекулярных комплексов кобальта(II) и никеля(II) ML_4Cl_2 (M = Co, Ni).

Все вышеизложенное позволяет говорить об универсальном характере прямого метода синтеза. Он удобен для получения комплексных соединений с тетразолом и его основными типами C- и N-моно-, а также C,N-дизамещенных производных, однако при распространении метода на новые тетразолсодержащие лиганды, особенно функциональнозамещенные, необходимо учитывать природу, основность и координирующие возможности последних.

[1] Mosalkova A.P. [et al] Direct synthesis and characterization of novel homo- and heterometallic mixed-ligand tetrazolate complexes, $\text{Cu}(\text{en})(\text{tz})_2$ and $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Zn}(\text{tz})_4$ [en = ethylenediamine, tz = tetrazolate] // Inorg. Chem. Comm. 2009. Vol. 12. P. 998.

[2] Mosalkova A.P. [et al] Direct synthesis and characterization of new copper(II) and zinc(II) 5-R-tetrazolato complexes [R = Me, Ph, 4-Py] with ethylenediamine and DMSO as coligands // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. Vol. 638. P. 103.

[3] Дегтярик М.М. и др. Прямой синтез, строение и свойства комплексных соединений меди(II), кобальта(II) и никеля(II) с монозамещенными тетразолами // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2009. № 2. С. 6.

[4] Mosalkova A.P. [et al] 2-tert-Butyl-5-(2-pyridyl)-2H-tetrazole as chelating ligand in the direct synthesis of novel Cu(II) and heterobimetallic Cu(II)/Mn(II) complexes // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. P. 2985.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ



Никитина А.А.¹, Соловьев О.И.^{1,2}, Комиссарова Л.Н.²

¹Факультет наук о материалах МГУ, Москва

²Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ, Москва

ananik@list.ru

Индивидуальные соединения и твердые растворы со структурой типа NASICON (Na Super Ionic CONductor) широко исследуются с момента их открытия. Они представляют интерес в качестве ионных проводников или твердых электролитов и относятся к широко востребованным материалам, применяемым в различных областях. Особенно широко исследованы двойные фосфаты типа $A^I_3B^{III}_2(\text{PO}_4)_3$ и различные замещенные производные на их основе, гораздо меньше изучены арсенаты такого состава и крайне мало изучены ванадаты. Двойной ванадат состава $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ оказался первым известным представителем соединений со структурой типа NASICON среди двойных ванадатов [1]. В настоящей работе представлены результаты исследований твердых растворов замещения состава.

Синтез образцов осуществлялся твердофазным методом из стехиометрических смесей AgNO_3 , Sc_2O_3 , V_2O_5 и MoO_3 квалификации не ниже ч. д. а. в двухступенчатом температурно-временном режиме. На первом этапе синтеза гомогенизированные смеси исходных реагентов отжигали при 400°C в течение 24 часов, затем после остывания снова измельчали и гомогенизировали, на втором этапе синтеза проводили отжиг смесей при 650°C в течение 24 часов. Массу образцов контролировали на всех этапах синтеза, её изменения соответствовали расчетным. Полученные продукты реакции представляли собой слегка спекшиеся порошки желтого цвета, их исследовали методом рентгеновской дифракции, а полученные из них керамические «таблетки» - методом спектроскопии импеданса. Керамику получали методом холодного прессования с последующим отжигом цилиндрических заготовок при температуре синтеза, затем на их плоские

поверхности наносили серебряную пасту и снова отжигали при тех же условиях для образования электрических контактов.

Установлено, что максимальная степень замещения VO_4^{3-} на MoO_4^{2-} -анион в твердых растворах $\text{Ag}_{3-x}\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$ по схеме $\text{Ag}^+ + \text{VO}_4^{3-} \rightarrow \square + \text{MoO}_4^{2-}$ составляет около $2/3$, то есть $x = 2$. Все образцы в интервале $0 \leq x \leq 2$ кристаллизуются в тригональной разновидности структурного типа NASICON, при этом отмечается линейное изменение параметров элементарных ячеек согласно закону Vegarda. Объем элементарных ячеек в точности следует этому правилу (рис. 1), а параметры «а» и «с» имеют разнонаправленное отклонение от линейности.

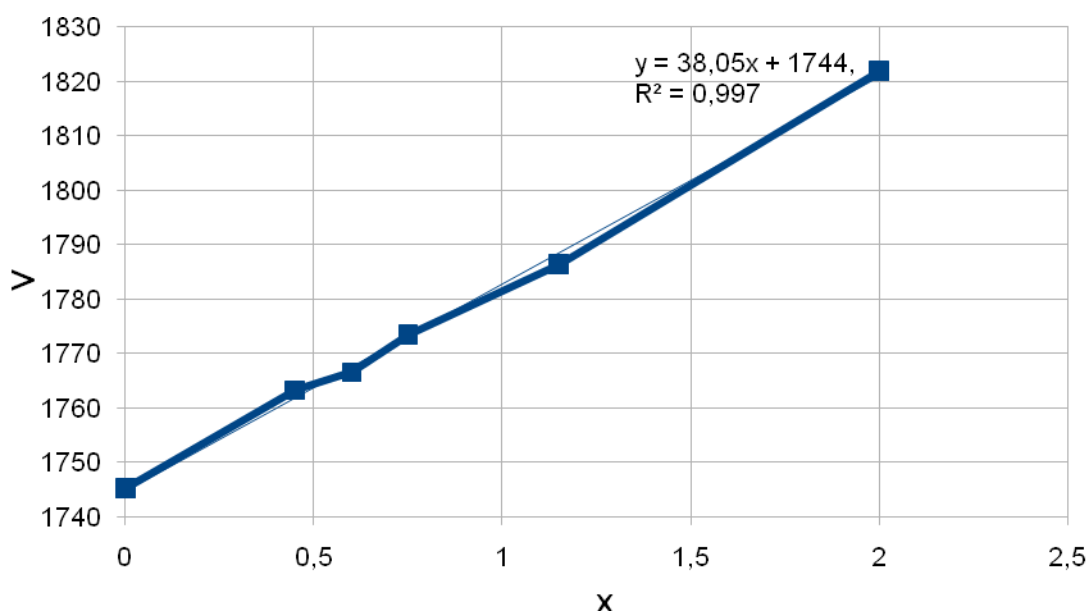


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки от степени замещения

Измерения методом спектроскопии импеданса показали наличие существенной ионной проводимости у всех исследуемых образцов при 25°C , составлявшей $1-5 \cdot 10^{-5}$ См/см с максимумом при степени замещения около $x = 1.2$, что хорошо согласуется с литературными сведениями о родственных фазах.

Таким образом, можно заключить, что полученные нами твердые растворы со структурой NASICON обладают высокой ионной проводимостью уже при комнатной температуре и могут быть отнесены к классу суперионных проводников (СИП).

[1] О. И. Соловьев. Д. А. Русаков. А. А. Филаретов. Л. Н. Комиссарова. Новые сложные ванадаты серебра-скандия.// Изв. РАН. Сер. химическая. № 10. с. 1862-1866. 2012 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ТИТАНА

Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория энергоёмких веществ и материалов ИОНХ РАН

vitnik68@mail.ru

В настоящее время в связи с растущими темпами развития химической промышленности существует большая потребность в современных термостойких материалах, в том числе обладающих каталитическими и оптическими свойствами. Как известно, диоксид титана обладает фотокаталитическими свойствами и высокой температурой плавления, что позволяет считать его перспективным термостойким катализатором. Кроме того, данное вещество обладает полезными оптическими свойствами, что используется также в косметике. При этом существует потребность в современных технологиях синтеза диоксида титана в виде высокодисперсного порошка, наноструктурированных плёнок и матриц композиционных материалов с заданными свойствами. Решить данную задачу возможно с использованием золь-гель метода при подробном исследовании стадии гелеобразования и выявлении факторов, определяющих кинетические параметры процесса гидролиза титансодержащего прекурсора и характеристики синтезируемого при этом диоксида титана.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование процесса гелеобразования при золь-гель синтезе нанокристаллического диоксида титана.

В качестве титансодержащего реагента в работе использовался тетрабутоксититан. К его раствору в н-бутаноле для снижения гидролитической активности добавлялся хелатирующий агент – ацетилацетон. Гидролизующим компонентом служил этанольный раствор воды. В результате работы определено влияние содержания ацетилацетона и гидролизующего компонента на скорость гелеобразования раствора. При этом повышение концентрации первого компонента и снижение концентрации второго приводит к замедлению процесса гидролиза и позволяет варьировать время гелеобразования от 10 до 60 минут.

СОНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРТОВАНАДАТА ВИСМУТА

Оскирко О.В., Курило И.И., Жарский И.М.

Учреждение образования «Белорусский Государственный
Технологический Университет», Минск, Беларусь

oliaoskirko@mail.ru

В настоящее время в качестве желтых пигментов для лакокрасочной промышленности широко используют пигменты на основе оксидов, хроматов, сульфатов и молибдатов свинца. Альтернативой этим пигментам может служить нетоксичный ортованадат висмута, интерес к которому в мире в последнее время постоянно возрастает. Несмотря на то, что это соединение является более дорогим продуктом, чем соединения свинца, ортованадат висмута имеет значительно более высокую красящую силу и намного более чистый оттенок.

Для синтеза ортованадата висмута перспективным является применение сольвотермического метода с использованием в качестве прекурсоров водных растворов электролитов. Данный метод позволяет управлять свойствами получаемой дисперсной фазы за счет варьирования условий синтеза, прост и доступен в реализации, позволяет проводить процесс при атмосферном давлении и достаточно низких (не более 100°C) температурах, не требует специального оборудования.

Целью представленной работы было изучение возможности сонохимической интенсификации процесса синтеза ортованадата висмута, пригодного для использования в качестве антикоррозионного пигмента в лакокрасочной промышленности.

Синтез ортованадата висмута осуществляли сольвотермическим методом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов ванадата натрия ($\text{pH} \approx 13$) и нитрата висмута ($\text{pH} \approx 0$). Общая продолжительность синтеза без учета времени сушки составила 9 часов.

По данным РФА полученный образец является однофазным и имеет структуру ванадата висмута. Полученное соединение BiVO_4 характеризуется тетрагональной сингонией со следующими параметрами объемно-центрированной решётки: $a = 0,5138 \pm 0,0002$ нм, $c = 1,1709 \pm 0,0005$ нм, межосевое расстояние $c/a = 2,2788$,

объем (V) элементарной ячейки составляет $309,1 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$. Данные сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что сформированные предложенным сольвотермическим методом пигмент характеризуется низкой степенью полидисперсности и состоит из сферических частиц. Общий размер частиц составляет от 0,1 до 7 мкм. Основной фракцией являются частицы размером от 0,1 до 2 мкм (56,91%). Изучение физико-химических свойств синтезированного пигмента показало, что значение pH 10%-ной водной суспензии BiVO_4 близко к нейтральной. Истинная плотность порошка BiVO_4 , установленная пикнометрическим методом, составляет 6720 кг/м^3 . Маслоёмкость полученного образца сравнима с маслоёмкостью высокоосновных хроматов цинка (30–35 г/100 г пигмента). В полученном пигменте преобладает ярко-желтый цвет, он характеризуется высокой насыщенностью, термостабильностью, высокой красящей силой.

Установлено, что сонохимическая обработка в течение 7 мин. водной суспензии ортованадата висмута, полученной при сливании прекурсоров, способствует интенсификации процесса фазообразования в системе в пять раз. В результате был получен пигмент с размером частиц от 0,1 до 70 мкм. Основными фракциями являются частицы размером от 0,1 до 1 мкм (42,71%) и от 20 до 50 мкм (48,44%). Согласно данным РФА полученное соединение BiVO_4 характеризуется тетрагональной сингонией со следующими параметрами объемно-центрированной решётки: $a = 0,7290 \pm 0,0002 \text{ нм}$, $c = 0,6455 \pm 0,0002 \text{ нм}$, межосевое расстояние $c/a = 0,8855$, объем (V) элементарной ячейки составляет $343 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$. Для образцов, полученных сонохимическим способом, маслоёмкость I и II рода на 73–40%, а истинная плотность на 10 % меньше соответствующих характеристик для пигментов, полученных в отсутствие УЗ обработки.

Экспрессную оценку антикоррозионных свойств синтезированных пигментов проводили путем снятия анодных потенциодинамических кривых на стали марки 08кп в 0,1н. растворе Na_2SO_4 при температуре 20°C и скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Проведенные исследования показали, что в электролитах с добавлением пигментов бестоковый потенциал смещается на 130 мВ в анодную область. Ход потенциодинамических кривых в растворах, содержащих пигменты, синтезированные различными способами, практически совпадает, что может быть обусловлено схожим размером частиц. Таким образом, образцы, полученные сонохимическим методом, не уступают по своим ингибирующим свойствам пигментам, полученным без наложения УЗ поля.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕН-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА И ЕГО ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

Очилова Н.Ш., Рустамова Е.Г., Губин С.П.

Лаборатория химии наноматериалов ИОНХ РАН

nevigirl@mail.ru

Одним из путей модификации свойств полимерных материалов является создание на их основе композитов, представляющих собой полисистему, сочетающую в себе основные свойства входящих в её состав компонентов. В связи с особыми свойствами наноразмерных наполнителей наибольшее внимание ученых сосредоточено на разработке полимерных наноконпозиционных материалов.

Одним из перспективных нанонаполнителей является графен, поскольку он обладает уникальными свойствами (модуль упругости ~ 1 ТПа, теоретическая прочность ~ 130 ГПа). В свою очередь полиэтилен высокого давления (ПЭВД) является одним из наиболее распространенных, доступных и дешевых полимеров. Таким образом, расширение областей применения полиэтилена за счет модификации его свойств является актуальным направлением. В связи с этим цель данной работы заключалась в исследовании возможности получения композита графен-ПЭВД.

Синтез графен-полимерного композита был проведен следующим образом: навеску графена диспергировали в изопропиловом спирте в соотношении 1мг/1мл в течение 1 ч путем ультразвуковой обработки. Затем полученную дисперсию вводили в раствор-расплав ПЭВД – масло VM1 в атмосфере Ar при температуре 200 °С и интенсивном перемешивании (1200 об./мин).

По окончании синтеза, реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и очищали от масла путем 16 ч экстракции гексаном в аппарате Сокслета. Вид полученного порошкообразного образца после сушки на воздухе представлен на рис. 1.

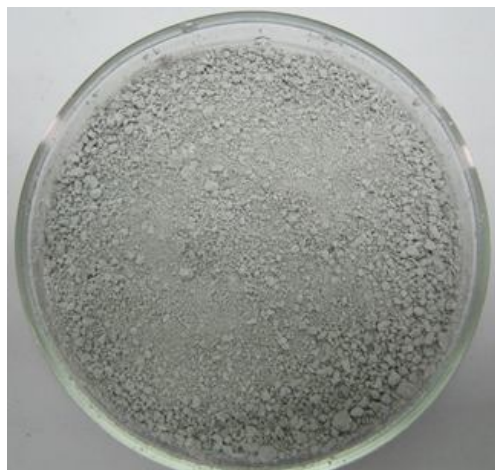


Рисунок 1.- Изображение образца графен – ПЭВД

Результаты исследования композита методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что графеновые слои хаотично распределены по объему полимерной матрицы. На рис. 2 представлена микрофотография ПЭМ графенового листа внедренного в полиэтилен.

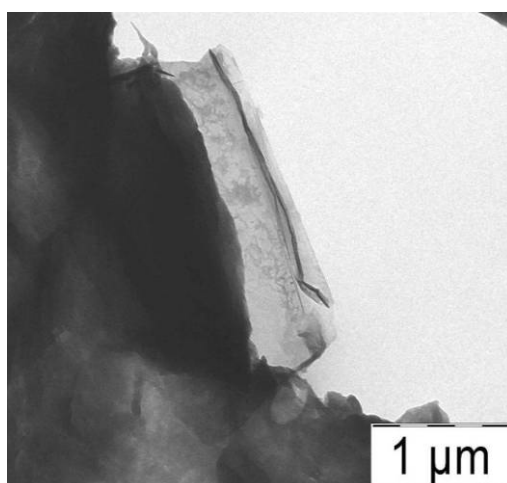


Рисунок 2.- ПЭМ- изображение образца графен – ПЭВД

Исследование методом КР-спектроскопии образца графен-ПЭВД позволило выявить две уширенные полосы: G-линия (1591 см^{-1}) и 2 D (2721 см^{-1}) отвечающих за наличие разупорядоченных sp^2 -гибридизированных структур графена с малым количеством слоев (до 10).

Таким образом, в ходе проведенной научно-исследовательской работы была подтверждена возможность получения графен-полимерного композита.

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДОВ И ИХ ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Павлова А.В., Торубаев Ю.В., Скабицкий И.В.

Сектор химии обменных кластеров (лаборатория магнитных материалов) ИОНХ РАН

alinca.star@gmail.com

В данной работе были синтезированы и структурно охарактеризованы (РСА) 6 новых органо-халькогалогенидов переходных металлов. В частности, при изучении реакционной способности органо-халько-галогенидов по отношению к карбонилам металлов было показано, что в случае карбонила железа:

1. образуются комплексы (I, III), в которых координация органотеллур-галогенидного лиганда осуществляется только за счет атома халькогена, связь халькоген-халькоген сохраняется, но происходит увеличение расстояния халькоген-халькоген по сравнению со свободной молекулой дифенилдихалькогена и, одновременно, происходит укорочение расстояния халькоген-переходный металл по сравнению с суммой соответствующих ковалентных радиусов.[1]

2. было установлено, что при взаимодействии [PhTeX] [2,3] с избытком $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на первой стадии образуется вышеописанный комплекс (III), а на второй стадии происходит разрыв связи Te-Te с образованием димерного комплекса (IV) с двумя теллурфинильными мостиками и двумя концевыми атомами галогена при атомах Fe. В комплексе III так же наблюдается укорочение расстояния Fe-Te по сравнению с суммой ковалентных радиусов [Ошибка! Закладка не определена].

В аналогичной реакции избытка $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с [PhSeI] [4] образование подобного III димерного селенидного комплекса не наблюдается, а одновременно с комплексом (I) кристаллизуется биядерный железный катионный комплекс (II) с тремя селенофинильными мостами и гипервалентным анионом $(\text{I}_5)^-$ на внешней сфере.

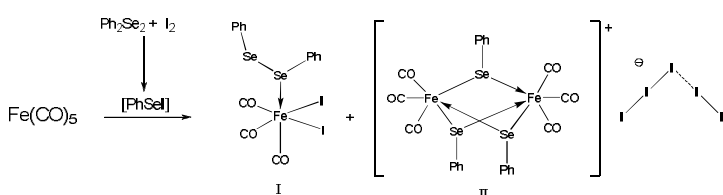


Схема 1

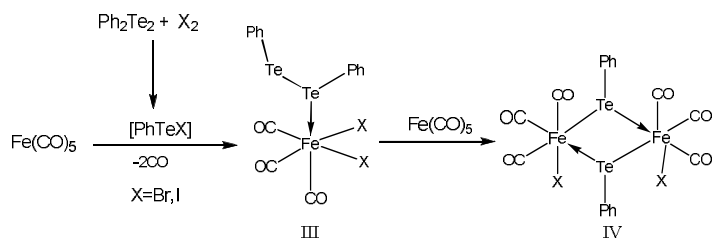


Схема 2

Так же в ходе работы было установлено, что комплекс $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ может выступать как лиганд в реакциях с $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ (Схема 3) и $\text{ClRe}(\text{CO})_5$ (Схема 4) являясь аналогом $[\text{PhTeI}]$ фрагмента.

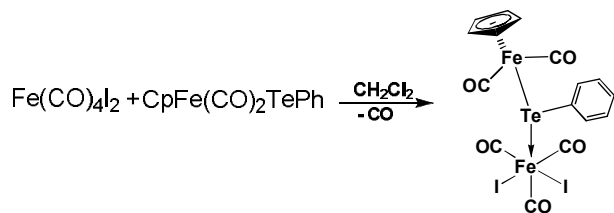


Схема 3

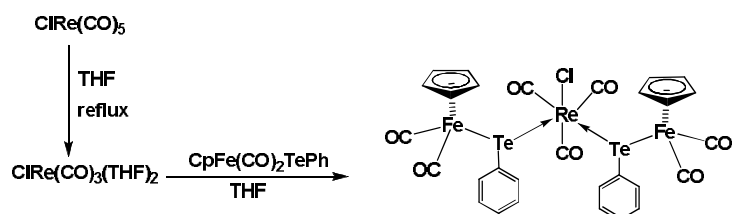


Схема 4

- [1] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats et al., Dalton Trans. (2008) 2832.
 [2] E. S. Lang; R. M. Fernandes Jr; E.T. Silveira, U. Abram, E. M. Vazquez-Lopez, Z. Anorg. Allg. Chem. 625(8) (1999) 1401-1404.
 [3] J. Beckmann, M. Hesse, H. Poleschner, K. Seppelt, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 8277 –8280
 [4] S.Kubiniok, W.-W.du Mont, S.Pohl, W.Saak ,Angew.Chem.,Int.Ed. (1988), 27, 431

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В РАСТВОРАХ HF-CrO₃-H₂O ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Пацинко О.И.¹, Конаков А.О.¹, Усенко А.Е.¹, Юхневич А.В.²

¹Белгосуниверситет, кафедра физической химии, Минск, Беларусь

²НИИ Физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь

patsinko.olga@yandex.by

Травление монокристаллов Si в растворах HF–CrO₃–H₂O широко применяется в технологии изготовления полупроводниковых микро- и наноприборов, в частности, при обнаружении ростовых и технологических дефектов объема и поверхности кристалла [1]. Настоящее исследование является продолжением цикла работ по изучению особенностей растворения монокристаллов кремния в данных растворах в различных экспериментальных условиях [2]. Цель данной работы – исследовать влияние понижения температуры на кинетические и морфологические закономерности травления технологически важной поверхности монокристаллов Si (001) в системе растворов HF–CrO₃–H₂O в области концентраций окислителя 8,0 – 54 масс. %, или мольном отношении [HF]/[Cr⁺⁶] от 0,7 до 41.

Объекты исследования в данной работе – образцы Si (001) марки КДБ-4,5. Растворение образцов проводили в установке собственной конструкции, включающей фторопластовый реактор и микрохолодильник ТЛМ, температура которого контролировалась с помощью терморезистора КМТ-17. Температуру травления образцов Si в растворах с повышенным содержанием окислителя (мольное отношение [HF]/[Cr⁺⁶] от 0,7 до 3,0) изменяли от +15 до 0 °С (при более низких температурах происходила кристаллизация CrO₃, приводящая к артефактам травления). В области меньшего содержания окислителя – от +15 до -20 °С. Поверхность травленных образцов исследовали методами оптической (микроскопы МИИ-4, ММР 2Р) и сканирующей электронной микроскопии (LEO-1420). Процедура исследования рельефа, связанного с наличием микродефектов в объеме и на поверхности образцов, описана в работе [2].

Микроскопические исследования поверхности Si (001), травленной в растворах с повышенным содержанием окислителя показали, что в отмеченном выше диапазоне температур эти составы сохраняют способность выявлять дефекты. Поэтапное

травление образцов в данных составах с последующим микроскопическим исследованием рельефа позволило установить, что во всем изучаемом диапазоне температур избирательное растворение монокристаллов сопровождалось увеличением размера индивидуального следа с увеличением времени растворения, что подтверждает наличие эффектов увеличения и памяти формы следа. Эти эффекты, как было показано ранее, проявляются при температурах и выше 15 °С [2] и обеспечивают высокую чувствительность и разрешающую способность металлографического метода оценки совершенства монокристаллов Si.

Установлено, что в растворах с пониженным содержанием окислителя ($[HF]/[Cr^{+6}] = 7 - 40$) при температурах +15 – -20 °С на поверхности формируется сложный микрорельеф с элементами различной формы и высоты, уменьшающий дефектовыявляющую способность растворов. Общая скорость растворения уменьшается с понижением температуры раствора.

Оценка эффективных энергий активации травления поверхности Si (001) в отмеченных выше экспериментальных условиях позволила судить о характере процессов, лимитирующих скорость растворения при использовании составов, имеющих граничные значения в изученном диапазоне концентраций окислителя. Установлено, что в области повышенных концентраций окислителя энергия активации находится в пределах 65 – 80 кДж/моль, а при низких концентрациях – в пределах 20 – 40 кДж/моль. Это дает основание полагать, что процесс растворения монокристалла в первом случае лимитируется химической реакцией – растворением продуктов реакции окисления Si, а во втором – процессами массопереноса вблизи границы раздела полупроводник-раствор. Этот вывод не противоречит результатам анализа особенностей процесса растворения поверхности Si (111), содержащегося в работе [3].

[1] *Lehmann V.* Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.

[2] *Усенко А. Е., Юхневич А. В.* Выявление микродефектов в совершенных монокристаллах кремния методом селективного растворения // Изв. Высш. уч. зав. Материалы электронной техники. 2009. № 2. С. 38.

[3] *Heimann R. B.* Kinetic of dissolution of silicon in CrO_3-HF-H_2O solutions // J. Mat. Sci. 1984. Vol. 19. P. 1314.

СТАБИЛИЗАЦИЯ СПИНОВЫХ СКРМИОНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ ДЗЯЛОШИНСКОГО-МОРИА И ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ В АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ.

Поляков А.Е., Калинин А.Н.

Лаборатория физико-химического анализа оксидов ИОНХ РАН

В 1989 г. в работах Богданова и др.[1] было предсказано существование в магнетиках спиновых вихревых состояний-скирмионов, стабилизация которых обеспечивается взаимодействием Дзялошинского-Мория (ДМ). В последнее время с помощью нейтронографии с рассеянием на малые углы (SANS) была обнаружена, так называемая, А-фаза в магнитном металле MnSi при T=26 К и магнитном поле B=0.164 Т[2]. Эта фаза была интерпретирована как гексагональная решетка магнитных вихрей-скирмионов. Затем с помощью лоренцевой просвечивающей электронной спектроскопии (LTEM) была обнаружена скирмионная решетка с размером вихрей ~ 90 нм в магнитном кристалле Fe_{1-x}Co_xSi при x=0.5 и T=25 К. Впоследствии, с помощью того же метода подобные решетки были обнаружены в FeGe. Совсем недавно скирмионные решетки были впервые обнаружены в мультиферроике Cu₂OSeO₃ при T=60 К. Отдельные спиновые вихри-скирмионы были обнаружены экспериментально в двухслойных структурах NiO/Fe, CoO/Fe, где NiO, CoO –антиферромагнетики, см.Рис.1.

В данной работе выполнен расчет спинового вихря-скирмиона в нанодиске антиферромагнетика с учетом взаимодействия Дзялошинского-Мория dm и диполь-дипольного взаимодействия. Уравнение Эйлера для магнетика с таким нелокальным взаимодействием имеет вид интегро-дифференциального уравнения с граничными условиями $\theta(r)=0$ (r=0) и $\theta(r) = \pi/2$ (r=1) (в безразмерном виде):

$$d^2 \theta/dr^2 + (1/r) d \theta/dr - (1/r^2) \sin \theta \cos \theta + dm \sin^2 \theta/r + \sin \theta \int_0^1 dr' r' \cos \theta(r') D(r, r') = 0$$

θ -полярный угол между плоскостью “легкой намагниченности” (x-y) и осью отдельного спина в скирмионе (в радианах). Ядро интегральной части имеет вид:

$$D(r, r') = \int_0^\infty dx [1 - \exp(-px)] J_0(rx) J_0(r'x) / px = (1/r) \delta(r-r') - [k_0 \mathbf{K}(k_0) - k \mathbf{K}(k)] / (\pi r \sqrt{r'}) = D_0(r, r') + D_1(r, r').$$

$J_0(x)$ -функции Бесселя 0 порядка, $\mathbf{K}(k)$ -эллиптический интеграл 1 рода, $k=2\sqrt{r r' / (p^2 + (r+r')^2)}$, $k_0 = k(p=0)$, $p=H/R$, H-толщина диска, R-его радиус.

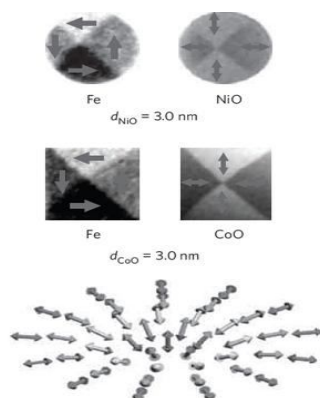


Рис.1

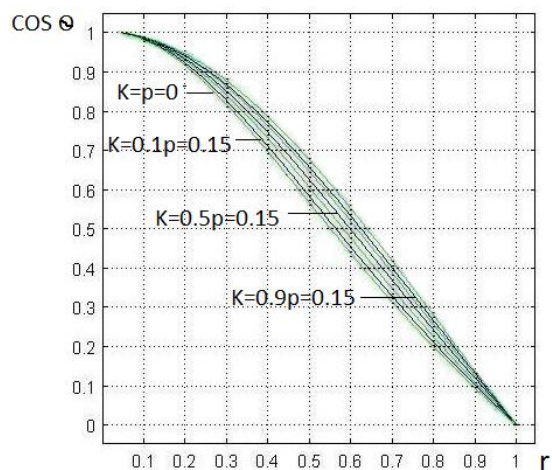


Рис.2

Расчет интегро-дифференциального уравнения был выполнен численно с помощью пакета программ для расчета методом конечных элементов. Результаты расчета приведены на Рис.2 с $p=0.15$, $d_m=0.1(2), 0.5(3), 0.9(4)$. Для сравнения приведен расчет без взаимодействий, но с «легкоплоскостной» анизотропией (1). Видно, что для «легкоплоскостного» антиферромагнетика нелокальное магнитостатическое диполь-дипольное взаимодействие приводит к делокализации спинового скирмиона. Т.о., взаимодействие ДМ и диполь-дипольное взаимодействие стабилизируют скирмион, увеличивая его радиус. Напомним, что решение Белавина-Полякова для изотропного магнетика является нестабильным относительно коллапса вихря. В случае одноосного антиферромагнетика взаимодействие ДМ также стабилизирует спиновый скирмион и скирмионную решетку [3]. Отметим, что в случае мультифероирика BiFeO_3 (BFO), обладающего слабым антиферромагнетизмом также имеется возможность возникновения похожих спиновых скирмионов, стабилизированных этими взаимодействиями. В отличие от упомянутых соединений BFO обладает высокими критическими температурами перехода Нееля и Кюри: $T_N = 643 \text{ K}$, $T_C = 1103 \text{ K}$. Это важно при создании памяти на спиновых вихрях (VRAM), а также для интеграции в существующие твердотельные технологии, учитывая, что BFO обладает также и полупроводниковыми свойствами.

[1]. Богданов А.Н., Яблонский Д.А. //ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 1. С. 178-182.

[2]. Muhlbauer S., Binz B., Joinetz F., et al. //Science. 2009. V. 323. P. 915.

[3]. Калинин А.Н., Скориков В.М. //Неорг.матер. 2011. Т. 47. С. 69-73.

СИНТЕЗ МАГНИТНОЙ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Zn_xCd_{1-x}GeAs_2 - MnAs$

Потапов И.А.¹, Аронов А.Н.², Федорченко И.В.²

¹группа ТЭМ-08, кафедра технологии материалов электроники, НИТУ МИСиС

²Сектор анизотропных полупроводников ИОНХ РАН

unclepotap@gmail.com

Открытие эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМС) положило начало развитию нового направления электроники — спинтроники. На основе этого эффекта созданы современные устройства для записи, считывания и хранения информации. ГМС возникает в наноферромагнитных смежных слоях, разделённых немагнитными прослойками. Этот эффект может возникать и в однослойных наногранулированных структурах. Суть явления заключается в резком изменении сопротивления структуры при приложении внешнего магнитного поля. В отсутствие поля угол между ферромагнитными кластерами случаен. При приложении внешнего магнитного поля, кластеры выстраиваются вдоль линий его напряженности, что изменяет сопротивление структуры. Основным требованием при создании магнитной гранулированной структуры является резкая граница раздела между немагнетиком и ферромагнитными нанокластерами. Таким требованиям могут удовлетворять системы полупроводник-ферромагнетик, в частности система $Zn_xCd_{1-x}GeAs_2 - MnAs$. Согласно исследованиям комплексом методов физико-химического анализа система $Zn_xCd_{1-x}GeAs_2 - MnAs$ представляет собой непрерывный ряд твердых растворов при температурах выше 870 К. При синтезе $Zn_xCd_{1-x}GeAs_2$ с $MnAs$ был получен новый ферромагнитный материал с температурой Кюри выше комнатной, что представляет практический интерес для устройств спинтроники [1]. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 12-03-31203 мол_а.

[1] В.М. Новоторцев, С.Ф. Маренкин, И.В. Федорченко, А.В. Кочура, Физико-химические основы синтеза новых ферромагнетиков из халькопиритов $A^{II}B^{IV}C^V_2$ //ЖНХ, 2010, Т.55, №11, с.1868-1880.

ВОЗМОЖНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Радченко С.Л., Шатило В.И.

Учреждение образования «Белорусский государственный
технологический университет», Минск, Республика Беларусь

ysrad@mail.ru

На кафедре общей и неорганической химии БГТУ в течение ряда лет ведутся исследования по разработке технологии извлечения соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства [1]. Разработан гидролитический способ, позволяющий получать оксид ванадия (V) с содержанием основного компонента – 95-98%. Побочным продуктом является твердый остаток после выщелачивания.

Целью данной работы является определение возможных направлений использования продуктов гидролитической переработки отработанных ванадиевых катализаторов.

Так как ванадий относится к d-элементам, то его соединения в зависимости от степени окисления элемента, входящего в их состав, имеют различную окраску. Это обуславливает применение соединений ванадия в составе цветных стекол, глазурей и пигментов для декорирования керамических изделий, а интенсивная оранжевая окраска оксида ванадия (V) позволяет применять его в качестве пигмента в составе масляных художественных красок.

Установлена возможность использования выделенного оксида ванадия (V) в качестве пигмента для лакокрасочных материалов. Оксид вводили в состав алкидной эмали вместо традиционного пигмента (свинцового крона). Приготовление эмали осуществлялось в лабораторных условиях на бисерной мельнице с последующим нанесением пигментированного лакокрасочного материала на стандартные стальные пластины методом пневматического распыления. После высыхания эмали получено гладкое, однородное, полуматовое лакокрасочное покрытие золотисто-желтого цвета (по каталогу расцветок на эмали ОАО

"Лакокраска", г.Лида). Полученный лакокрасочный материал характеризуется хорошей укрывистостью (75 г/м^2), степень перетира по гриндометру – 30 мкм. Определены основные физико-механические показатели полученного покрытия: прочность пленки при ударе – 30 см; эластичность при изгибе – 2 мм; твердость "по стеклу" – 0,22 у.е.; адгезия покрытия к стали – 1 балл. Таким образом, полученная эмаль не уступает по своим декоративным и физико-механическим свойствам эмали, в состав которой входит свинцовый крон.

Определена возможность получения цветных стекол и глазурей на основе твердого остатка (ТО) после выщелачивания. В пересчете на оксиды химический состав ТО представлен следующими компонентами, % (здесь и далее по тексту масс.%): SiO_2 – 88,68; SO_3 – 4,93; K_2O – 2,13; V_2O_5 – 3,65; Al_2O_3 – 0,61. Оксид кремния в ТО находится в рентгеноаморфном состоянии, что положительно влияет на процессы стеклообразования: понижается температура синтеза стекловидных материалов и вязкость силикатных расплавов. Наличие соединений ванадия (3,84%, в пересчете на V_2O_5) в составе ТО обуславливает возможность синтеза окрашенных стекол и глазурей на его основе. Синтез стекол осуществлялся в боросиликатной системе: $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (где $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, $\text{RO} = \text{MgO}+\text{CaO}$). Количество вводимого ТО составляло 60-65%. Шихты сплавляли в фарфоровых тиглях в пламенной газовой печи при температуре $1400 \pm 20^\circ\text{C}$. Синтезированные стекла характеризовались прозрачностью, имели черную окраску и блестящую поверхность. Кристаллизующих и опалесцирующих стекол при выработке не обнаружено, что свидетельствует о возможности получения на их основе качественных окрашенных глазурных покрытий.

Приготовление исследуемых глазурей осуществляли методом мокрого помола с последующим нанесением шликера на обожженную на утиль керамическую подложку. Обжиг опытных образцов с глазурным покрытием проводили в электрических лабораторных печах типа СНОЛ. Температурный интервал обжига – $950-1000^\circ\text{C}$. Глазурные покрытия, полученные на основе опытных стекол, характеризовались хорошей кроющей способностью. Цветовая гамма глазурей представлена различными оттенками серого тона. Фактура покрытий – блестящая и полуматовая. Твердость по Моосу составила 5-6.

[1] *Жарский И.М., Орехова С.Е., Курило И.И., Жукова И.Л.* Регенерация V_2O_5 из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов // Свиридовские чтения. Минск. 2008. вып. IV. С. 55–60.

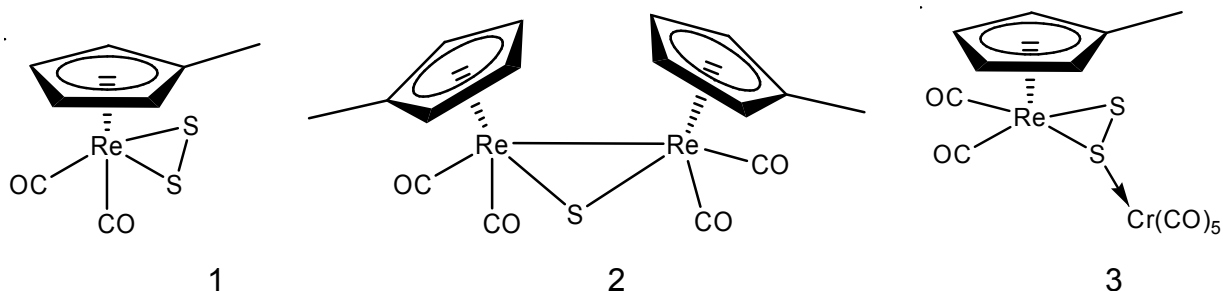
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РЕНИЙ-СУЛЬФИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ.

Ромадина Е.И., Скабицкий И.В.

Сектор химии обменных кластеров, лаборатория магнитных материалов ИОНХ РАН

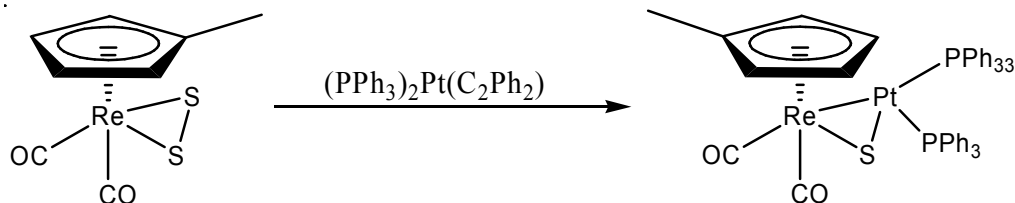
Romadina-Lena@mail.ru

По аналогии с известными $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2$ и $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{S}_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) [1], реакцией генерируемого фотохимически $\text{Cp}'\text{Re}(\text{CO})_2\text{THF}$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) с серой был получен рений-дисульфидный комплекс $\text{Cp}'\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2$ (**1**). Также в этой реакции происходило образование незначительного количества биядерного комплекса ($\text{Cp}'\text{Re}(\text{CO})_2$)₂S (**2**)



При действии $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ на **1** был получен новый гетерометаллический комплекс $\text{Cp}'\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**3**). При этом координация $\text{Cr}(\text{CO})_5$ фрагмента происходит практически без изменения геометрии ReS_2 остова.

Реакция **1** с комплексом нульвалентной платины $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ в бензоле приводит к новому неустойчивому интермедиату, дальнейшее разложение которого приводит к рений-платина-сульфидному комплексу $\text{Cp}'\text{Re}(\text{CO})_2\text{S}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ в качестве одного из продуктов:



[1] Herberhold M., Schmidkonz B. J. Organomet. Chem. 1988. V. 358. P. 301.

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ ЭФФЕКТИВНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Садовников А.А.¹, Баранчиков А.Е.²

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва

²ИОНХ РАН, Москва

trinki13@gmail.com

Нанокристаллический диоксид титана является полифункциональным материалом, находящим в настоящее время применение в составе УФ-фильтров, самоочищающихся покрытий, фотокатализаторов для очистки сточных вод от органических загрязнений и т.д. Функциональные свойства наноматериалов на основе диоксида титана определяются его физико-химическими характеристиками, в том числе фазовым составом, размером частиц, состоянием поверхности. В работе [1] для синтеза нанокристаллического диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью было предложено использовать метод гидротермальной обработки растворов сульфата титанила в присутствии фторид ионов.

Целью настоящей работы является установление состояния фторид-ионов в нанокристаллическом диоксиде титана, получаемом гидротермально-микроволновой обработкой растворов сульфата титанила, а также ксерогелей гидратированного диоксида титана в присутствии фторида аммония.

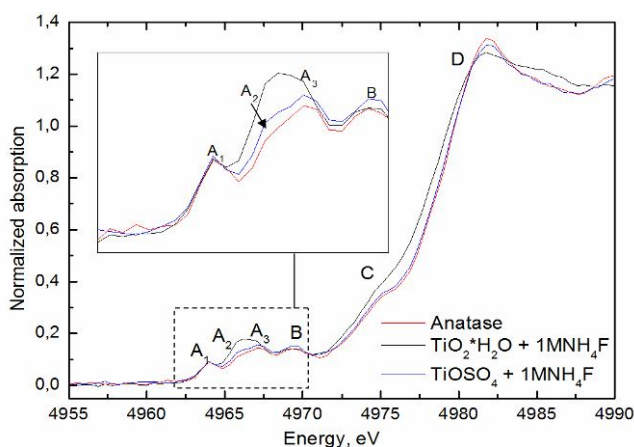


Рис.1. Спектр XANES образца $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 1\text{M NH}_4\text{F}$; $\text{TiOSO}_4 + 0,25\text{M NH}_4\text{F}$

По данным XPS поверхность образцов в обоих случаях содержит фтор в нескольких состояниях. Для анализа химического окружения ионов титана приготовленные образцы были также охарактеризованы с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS). На рис.1 представлена околокраевая тонкая структура (XANES) К-края Ti. Различие

в A1, A2, A3 особенностях спектра, отвечающих за определенные дипольные переходы [2], а именно исчезновение A2, связанное с наличием поверхностных 5-скоординированных атомов титана [3] свидетельствует об изменении симметрии окружения атома титана по сравнению с его окружением в анатазе.

Образцы диоксида титана, синтезированного таким образом, характеризуются высокой фотокаталитической активностью в реакции разложения красителя кристаллического фиолетового. Для наиболее фотоактивных образцов константа скорости реакции фотодеградациии красителя составила 0,9–1,0%/мин, что превысило значение аналогичной величины для коммерческого образца диоксида титана Evonik Aeroxide P 25 в ~2-2,5 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №12-03-12002.

Авторы благодарны Яну Витаутасовичу Зубавичусу и Черниковой Валерии Сергеевне за проведение анализа образцов методом XAS

Литература

- [1] J. Yu, Q. Xiang, J. Ran, S. Mann J. CrystEngComm., 2010,12, 872–879.
- [2] F. Farges, G.E. Brown, J.J. Rehr J PhysRevB, 1997, 56, 1809-1819.
- [3] M. Ceotto, L.L. Presti, G. Cappelletti, J PhysChemC, 2012, 116, 1764-1771.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Na,Rb//F,CrO₄

Саламаткина А.А., Бехтерева Е.М., Гаркушин И.К.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», Самара

nesteamd@mail.ru

Изучение многокомпонентных конденсированных систем из солей щелочных металлов является на сегодняшний день актуальным, поскольку смеси на их основе используются в разных областях промышленности: металлургия; пирометаллургия; создание перспективных флюсов для сварки и пайки металлов; гальванические покрытия из ионных расплавов; машиностроение; ядерная энергетика [1-3].

Целью настоящей работы являлось экспериментальное изучение фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе Na,Rb||F,CrO₄ и определение составов сплавов, отвечающих точкам неинвариантного равновесия. Исследование проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении [4]. Индивидуальные соли были предварительно обезвожены прокаливанием или переплавлены. Температуры плавления индивидуальных солей соответствовали справочным данным [5]. Все составы выражены в экв. %.

Т-х диаграмма стабильной диагонали Rb₂CrO₄-NaF подтверждает ее квазибинарный характер. Найдена перевальная точка – эвтектика: $t = 758^{\circ}\text{C}$, 29 % NaF.

Для определения характеристик (температура плавления и состав) трехкомпонентных эвтектик в стабильных треугольниках Rb₂CrO₄-RbF-NaF и Rb₂CrO₄-Na₂CrO₄-NaF в соответствии с правилами ПТГМ выбраны политермические разрезы: MN и RS, из которых найдены направления на эвтектики.

Проекция ликвидуса системы Na,Rb||F,CrO₄ на квадрат составов представлена на рис. 1

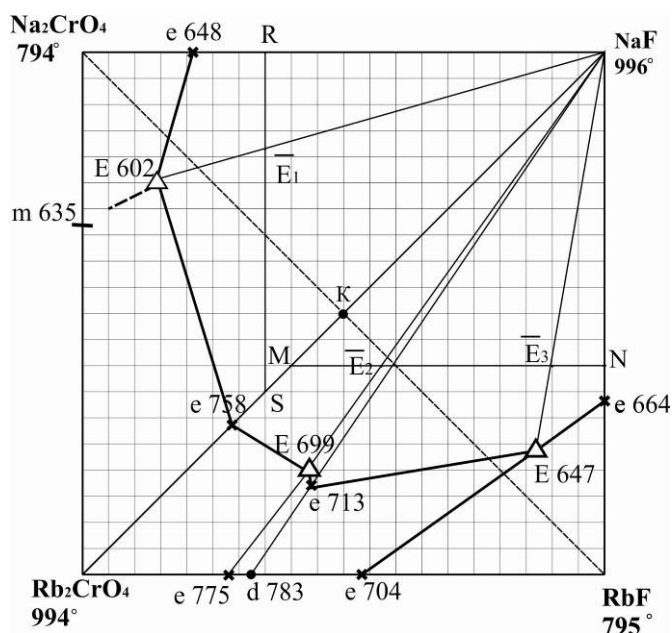


Рис. 1 Проекция ликвидуса системы Na,Rb||F,CrO₄ на квадрат составов

Наличие на бинарной стороне двойного соединения Rb₃FCrO₄ (D) разбивает стабильный треугольник NaF-RbF-Rb₂CrO₄ на два симплекса Rb₂CrO₄-D-NaF и D-RbF-NaF, в каждом из которых образуется тройная эвтектика. На секущей NaF-D определены характеристики двойной эвтектики: e 713 °C, NaF – 20%.

Дальнейшим изучением политермических разрезов, выходящих из вершины NaF и проходящих через направления на эвтектики \bar{E}_1 , \bar{E}_2 и \bar{E}_3 , определены характеристики трехкомпонентных эвтектик: E₁ 602 °C, NaF-14%, Rb₂CrO₄-25%, Na₂CrO₄-61%; E₂ 699 °C, NaF-20%, Rb₂CrO₄-56%, RbF-24%; E₃ 647°C, NaF-24.5%, Rb₂CrO₄-14%, RbF-61.5%.

Литература:

- [1] Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
- [2] Термические константы веществ: Справочник // Под ред. Глушко В.П., М.: ВИНТИ. Вып. X, Ч. 2, 1981. 440 с.
- [3] Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей // Н.К. Воскресенская и др. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т.1. 845с.
- [4] Игнатьева Е.О., Дворянова Е.М, Гаркушин И.К. Исследование двухкомпонентных систем Na₂CrO₄-NaI и K₂CrO₄-KI. Матер. VI междунар. конф. «Стратегия и качество в промышленности и образовании» Днепропетровск-Варна, 2010. 168-170 с.
- [5] Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. Справочник. М.: «Металлургия». 1979. 204 с.

МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА Zn_3P_2+MnP

Салов М.А.¹, Федорченко И.В.²

¹группа ТЭМ-08, кафедра технологии материалов электроники, НИТУ МИСиС

²Сектор анизотропных полупроводников ИОНХ РАН

xEnslaveRx@gmail.com

Для развития спиновой электроники необходимо создание новых композитных материалов. На основе таких материалов изготавливают устройства магнитной памяти, в частности, спиновые вентили и MRAM. Эти устройства основаны на структурах, состоящих из нанослоев, два из которых являются ферромагнитными, а третий, разделяющий их, представляет немагнитную прослойку. Создание таких многослойных структур связано с определенными технологическими трудностями. Поэтому существенный интерес представляют однослойные композитные материалы, в которых ферромагнитные нанокластеры располагаются в немагнитной матрице [1,2]. Синтезирован ферромагнитный композит Zn_3P_2+MnP . Магнитные свойства, которого определял фосфид марганца. Для композита характерен металлический тип проводимости и температура Кюри 290К [3]. Сопротивление композита падало с ростом магнитного поля, что указывало на спин-зависимый характер. Величина магнитосопротивления составляла выше 9% в магнитном поле 14Тл и подтверждало возможность возникновения эффекта GMR в гранулированных структурах [3].

[1] *L. Kilanski, W. Dobrowolski, E. Dynowska, and et., Colossal linear magnetoresistance in a CdGeAs₂:MnAs micro-composite ferromagnet // Solid State Communications 151 (2011) 870–873*

[2] *Новоторцев В.М., Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Кочура А.В., Физико-химические основы синтеза ферромагнетиков из халькопиритов $A^IVB^IVC^V_2$ // Ж.неорг. материалы, 2010, Т. 55, No. 11, СС. 1868–1880.*

[3] *С. Ф. Маренкин, В. М. Трухан, И. В. Федорченко и др., Магнитные и электрические свойства композита Zn_3P_2+MnP // Неорг. мат., 2013, т.49, №4, с 420.*

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА
(2 – X) MgO·X(MnO, FeO, CuO, ZnO)·2Al₂O₃·5SiO₂ (X = 0–2)**

Салычиц О.И.

Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Республика Беларусь

[oliSa @list.ru](mailto:oliSa@list.ru)

К материалам, получаемым из неорганических веществ и используемым в промышленности, относится керамика, в том числе керамика специального назначения – магниевый алюмосиликат Mg₂Al₄Si₅O₁₈ (кордиерит), обладающий термостойкостью и электроизоляционными свойствами. Повышенная пористость, невысокие механическая прочность и плотность кордиеритовой керамики в сочетании с высокой энергоемкостью производства (температуры синтеза кордиерита 1350–1450°С) приводят к ограничению ее применения.

Проведен синтез магниевых алюмосиликатных систем (2–X)MgO·XRO·2Al₂O₃·5SiO₂ (X = 0; 0,5; 1; 1,5), полученных в результате постепенной эквимолекулярной замены MgO в составе Mg₂Al₄Si₅O₁₈ на оксиды переходных металлов RO (R–Mn (II), Fe (II), Cu (II) и Zn) вплоть до полного замещения MgO в магниевом алюмосиликатной системе.

Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии с использованием данных EDX химического анализа системы JED–2201 JEOL установлены закономерности процессов фазообразования, происходящих при обжиге реакционных смесей (2–X)MgO·XRO·2Al₂O₃·5SiO₂, в зависимости от природы модифицирующих (замещающих) оксидов. В системах модифицированных оксидами элементов основной природы (MnO и FeO), образуются твердые растворы алюмосиликатного ряда Mg_{2–y}R_yAl₄Si₅O₁₈ (0,5 < y < 1,5) с кольцевым строением кремнийкислородного радикала, рентгенографически близкие высоко- и низкотемпературным модификациям алюмосиликата магния Mg₂Al₄Si₅O₁₈. Качественный фазовый состав исследуемых материалов, модифицированных оксидами амфотерной природы (ZnO и CuO), характеризуется присутствием силикатов и твердых растворов алюминатов Mg_{1–x}R_xAl₂O₄ (0,25 < x < 0,75).

Определены константы скоростей и энергии активации процессов образования $Mg_{1-x}R_xAl_2O_4$ и $Mg_{2-y}R_yAl_4Si_5O_{18}$ [1, 2]. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены тепловые эффекты (ΔH°_T) процессов фазообразования $Mg_{1-x}R_xAl_2O_4$ и $Mg_{2-y}R_yAl_4Si_5O_{18}$. На основании величин ΔH°_T рассчитаны отсутствующие в литературных источниках стандартные теплоты образования ($\Delta H^\circ_{f, 298}$) твердых растворов $Mg_{1-x}R_xAl_2O_4$ и $Mg_{2-y}R_yAl_4Si_5O_{18}$ [1, 2].

Установлено улучшение физико-химических, тепло- и электрофизических (температурный коэффициент линейного расширения $(0,7-2,2) \cdot 10^{-6} K^{-1}$; удельное объемное электросопротивление $(0,3-3,5) \cdot 10^{11}$ Ом·см) свойств керамических материалов состава $(2-x)MgO \cdot xRO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (R – Mn (II), Fe (II), Zn) по сравнению с используемым в настоящее время аналогом $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (кордиерит). Все исследуемые материалы, полученные в интервале температур обжига ($1050-1200^\circ C$) имеют механическую прочность на изгиб $60,0-91,5$ МПа, что в $1,2-2,1$ раза превышает механическую прочность алюмосиликата магнезия.

Проведенные комплексные исследования позволили установить интенсифицирующее действие модифицирующих оксидов на процессы фазообразования в системах $MgO - RO - Al_2O_3 - SiO_2$ (R – Mn (II), Fe (II) и Zn), приводящее к снижению температуры синтеза керамических материалов на $100-250^\circ C$. Анализ основных характеристик исследованных процессов (энергий активации процессов образования и стандартных теплот образования $\Delta H^\circ_{f, 298}$ твердых растворов $Mg_{1-x}R_xAl_2O_4$ и $Mg_{2-y}R_yAl_4Si_5O_{18}$), а также установленное улучшение свойств синтезированных материалов в сочетании с уменьшением энергоемкости их производства позволяют сделать вывод о целесообразности использования оксидов ZnO, FeO, MnO [3] для модифицирования системы $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ с целью получения термостойкой электроизоляционной керамики.

[1] *Salychits O.I., Orekhova S.E.* $(2-x)MgO \cdot x(MnO, FeO) \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ($x = 0-2$) ceramic materials and heat effects of their formation // *Inorg. Mater.* 2011. Vol. 47, № 8. P. 899–905.

[2] *Салычиц О.И., Орехова С.Е.* Комплексное исследование процессов образования керамических материалов состава $1.5MgO \cdot 0.5RO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ [R = Mn(II), Fe(II), Cu(II), Zn] // *Журн. общ. химии.* 2011. Т. 81, Вып. 5. С. 711–718.

[3] *Орехова С.Е., Дятлова Е.М., Салычиц О.И.* Термостойкая электроизоляционная керамика: Патент РБ № 12848 // *Б.И.* № 1. 2010. С. 88.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН МФ-4СК+МО₂ (M=SI, ZR)

Сафронова Е.Ю.

Сектор химии редких элементов и неорганических полимеров ИОНХ РАН

safroнова@igic.ras.ru

Протекание сорбционно-обменных процессов на границе раздела фаз твердый электролит–допант вносит значимый вклад в изменение свойств композиционных материалов. Эти процессы определяются развитостью и природой поверхности допантов: сорбционной способностью, гидрофильностью и др. Гибридные материалы на основе перфторированных сульфосодержащих катионообменных мембран типа Нафион или их российского аналога мембраны МФ-4СК, содержащие различные гидратированные оксиды обладают более высокими значениями влагосодержания, ионной проводимости, а также являются более термостабильными по сравнению с немодифицированной мембраной. В данной работе исследовано влияние изменения свойств поверхности гидратированных оксидов кремния и циркония на ионный транспорт гибридных мембранных материалов на основе перфторированного сульфосодержащего полимера МФ-4СК и оксидов с модифицированной поверхностью. Модификацию поверхности оксидов осуществляли путем изменения соотношения кислых и щелочных групп на поверхности (осаждением при разных pH) и химическим привитием различных групп: гидрофильных с различной кислотностью (сульфогрупп SO₃H-; амино-групп: аминопропил, 3-(2-имидазолин-1-ил)-пропил) и гидрофобных (1H,1H,2H,2H-перфтордодецил, ПФД) групп. Изучено влияние концентрации модифицирующих групп на свойства материалов.

Модификация поверхности оксидов ПФД группами приводит к увеличению ионной проводимости. В то время, как модификация поверхности сульфо- и амино-группами, напротив, приводит к понижению ее значений по сравнению с образцом, содержащим оксид с немодифицированной поверхностью. Это связано как с особенностями синтеза (в случае внедрения в матрицу мембраны частиц с

сульфированной поверхностью их размер составляет около 150 нм, в то время как размер пор исходной мембраны около 5 нм), так и с природой допанта (амино-группы сорбируют часть протонов, препятствуя их переносу).

Согласно данным по диффузионной проницаемости, модификация поверхности оксидов всеми предложенными способами позволяет добиться уменьшения скорости диффузии анионов через мембрану и сделать ее более селективной.

Предложены объяснения полученным эффектам на основании модели строения гибридных ионообменных мембран и химической природы модификантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума фундаментальных исследований РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» (проект 8П39).

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ЦИРКОНАТА ЛАНТАНА ГЛИКОЛЬ-ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ

Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория энергоёмких веществ и материалов ИОНХ РАН

saharoff05@mail.ru

В настоящее время в науке и промышленности остро стоит задача получения термостабильных и устойчивых к окислению материалов. Цирконат лантана обладает сочетанием таких полезных свойств как высокая температура плавления и фазовая стабильность в широком температурном интервале, а потому является одним из наиболее перспективных компонентов высокотемпературных композитов и термобарьерных покрытий [1].

Целью данной работы являлся синтез высокодисперсного цирконата лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ гликоль-цитратным методом и исследование процесса укрупнения его частиц при различных условиях термообработки.

В качестве стартовых реагентов использовались оксихлорид циркония, оксид лантана, лимонная кислота, этиленгликоль, азотная кислота и водный раствор гидрата аммиака. При этом варьировалось соотношение лимонной кислоты, образующей мостиковые лиганды и связывающей ионы металлов, и этиленгликоля, выполняющего роль восстановителя при синтезе целевого оксида.

При загрузке реакционной системы оксихлорид циркония и оксид лантана растворялись в воде при добавлении азотной кислоты. При последующем введении в смесь раствора гидрата аммиака происходило образование нитрата аммония, выполняющего роль окислителя при последующем синтезе оксида. Далее в различных соотношениях добавлялись лимонная кислота и этиленгликоль, после чего раствор упаривался до вязкого состояния и при последующем его нагреве до температуры около 250°C происходило инициирование окислительно-восстановительной реакции между компонентами и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза оксида. При этом образовывался порошок, обладающий низкой насыпной плотностью ($0,02 \text{ г/см}^3$) и содержащий некоторое количество углерода, полученного в ходе карбонизации органических компонентов. Удаление углерода происходило при дополнительной термической обработке

продукта при температуре 700°C на воздухе в течение 2 часов. На каждом этапе добавления компонентов и после проведения синтеза процесс контролировался с помощью ИК-спектроскопии, что позволило изучить химические превращения в реакционной системе. По данным рентгенофазового анализа, вне зависимости от соотношения лимонной кислоты и этиленгликоля, были получены оксиды с кубической кристаллической решёткой и обладающие средним размером кристаллитов менее 10 нм. Увеличение количества восстановителя – этиленгликоля – в реакционной системе привело к снижению интенсивности самораспространяющегося синтеза и образованию продукта в виде плёнок большей толщины, что согласуется с результатами сканирующей электронной микроскопии. Заданное соотношение металлов в оксидных порошках подтверждено методом лазерного масс-спектрального элементного анализа.

Также исследован процесс синтеза цирконата лантана при упаривании реакционной смеси до твёрдого состояния с последующим её прокаливанием до различных температур от 300 до 900°C. Анализ ИК-спектров полученных при этом продуктов позволил определить температурные интервалы разложения органических компонентов, начала синтеза и удаления углерода.

Кроме того, исследован процесс укрупнения частиц синтезированного высокодисперсного цирконата лантана при его термической обработке в виде порошка и таблеток. Установлено, что при температуре выше 1000°C происходит более полное структурирование вещества, о чем свидетельствует появление характеристичных для оксидов со структурой пирохлора полос поглощения на ИК-спектрах. Результаты рентгенофазового анализа также подтверждают укрупнение кристаллитов вещества при повышении температуры и увеличении времени выдержки.

С использованием исходного раствора также исследован процесс синтеза наноструктурированных оксидных плёнок $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ на поверхности полированных Si-подложек, морфология которых изучена методами сканирующей электронной и зондовой микроскопии.

[1] *Vladimir G. Sevast'yanov, Elizaveta P. Simonenko, Nikolai P. Simonenko, Konstantin A. Sakharov and Nikolai T. Kuznetsov. Synthesis of finely dispersed $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ oxides // Mendeleev Communications. 2013. Vol. 23. №1. P. 17-18.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ АЭРОГЕЛЕЙ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Световидов А.А.², Кутаевой П.В.², Козерожец И.В.¹

¹ ИОНХ РАН, Москва

² ФГБОУ ВПО "МГСУ", Москва

Irina135714@yandex.ru

Актуальность работы связана с возросшим в настоящее время интересом к производству неагломерированных нанопорошков оксидов металлов с заданными свойствами. К таким материалам относятся порошки аэрогелей, которые обладают стабильностью при высоких температурах, низким значением коэффициента теплопроводности, низким насыпным весом, высоким значением удельной поверхности.

Сущность метода, позволяющего получать частицы аэрогелей оксидов металлов с заданными свойствами (высокая пористость, низкая теплопроводность, высокий коэффициент звукоизоляции) заключается в последовательном прогреве на воздухе при 100°C и 800°C солей металлов, растворенных в горячем водном растворе полисахаридов с добавлением активатора. Полученный предложенным методом неагломерированный нанопорошок аэрогеля γ – Al_2O_3 отличается низкой насыпной плотностью ($d=0,018$ г/см³), пористостью выше 99,73%, сравнительно высоким значением удельной поверхности ($S=160$ м²/г), низким значением теплопроводности при комнатной температуре (0,03 Вт/(м·К)). По техническим характеристикам с данным материалом сравним только пенополистирол с пористостью 96% и теплопроводностью 0,03 Вт/(м·К). Полученный материал может иметь широкое техническое применение, в частности при создании теплоизолирующих строительных панелей и красок, как компонент порошкового огнетушителя, в криогенной технике.

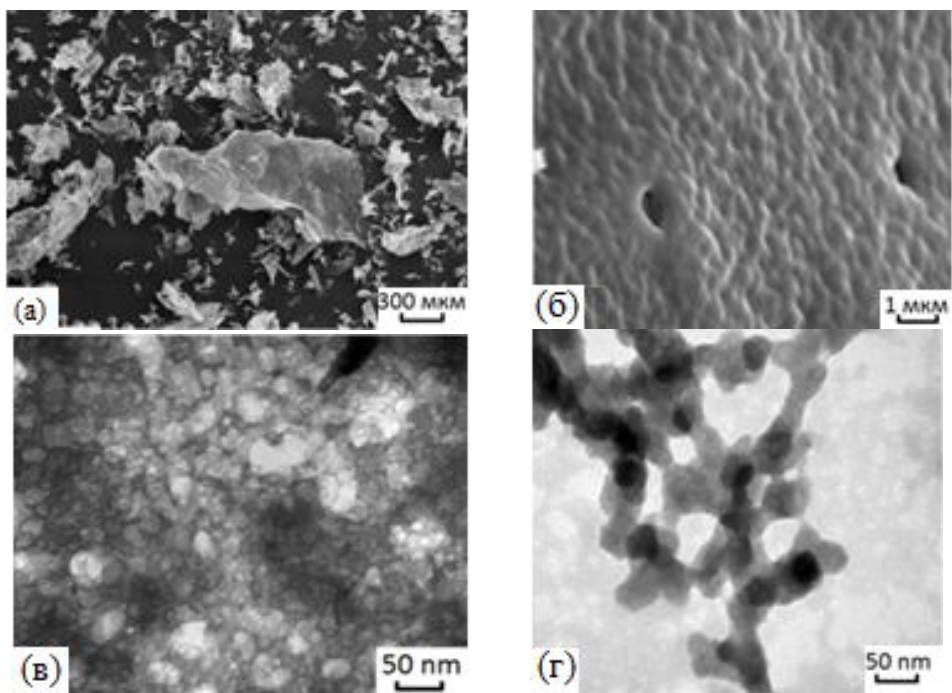


Рис. 1. ПЭМ – (а, б) и СЭМ – изображения (в, г) γ – Al_2O_3 , полученного при последовательном прогреве на воздухе при 100°C и 800°C оксихлорида алюминия растворенного в горячем водном растворе, содержащем сахарозу с добавлением к этому раствору нитрата алюминия.

СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЖЕЛЕЗА С МОСТИКОВЫМИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Сидоренков А.С., Криштоп Т.А., Шаповалов С.С., Скабицкий И.В., Пасынский А.А.

Лаборатория Магнитных материалов ИОНХ РАН

Сектор химии обменных кластеров

sialse@yandex.ru

Возможность комбинировать в одном кластере разные переходные и непереходные элементы в строгом заданном соотношении важна с точки зрения использования гетерометаллических комплексов как прекурсоров неорганических материалов.

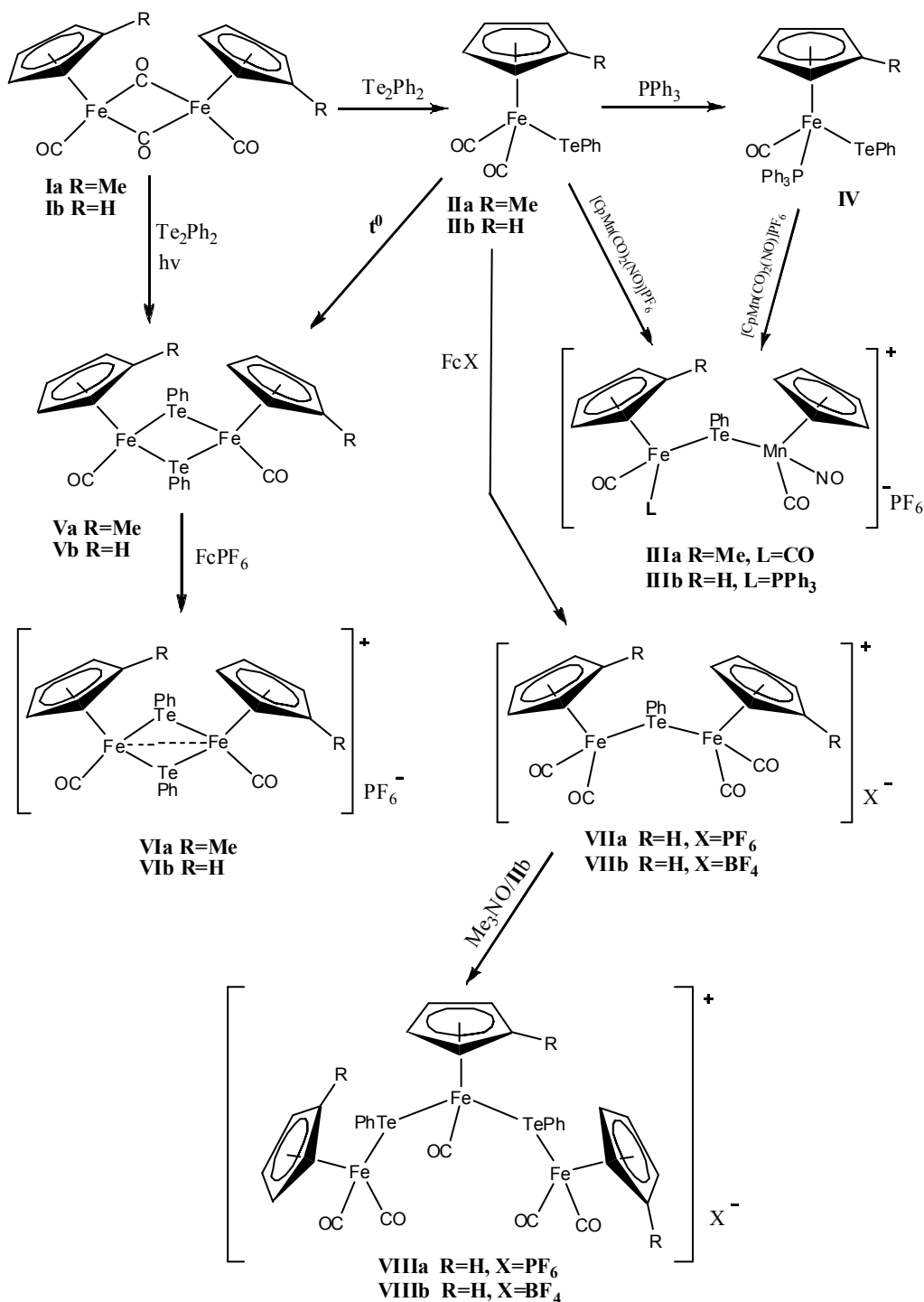
Нагреванием $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\text{Ia})$ с Te_2Ph_2 в бензоле без кипячения получено темно-зеленое масло комплекса $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}(\text{IIa})$, который при реакции с $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{PF}_6$ в MeCN дает коричневые кристаллы $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]\text{PF}_6(\text{IIIa})$. Также при нагревании $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\text{Ib})$ с Te_2Ph_2 в бензоле без кипячения были получены темно-зеленые кристаллы $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}(\text{IIb})$

Реакцией $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}(\text{IIb})$ с PPh_3 в толуоле при кипячении получены коричневые кристаллы комплекса $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{TePh}(\text{IV})$, который при обработке $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{PF}_6$ в MeCN дает $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{TePh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]\text{PF}_6(\text{IIIb})$. Строение **IIIb** установлено методом РСА.

Связи Fe–Te и Mn–Te в **IIIb**, заметно укорочены по сравнению с суммой ковалентных радиусов, вероятно, вследствие дополнительного дативного взаимодействия d-электронов железа с вакантными d-орбиталями теллура.

При длительном кипячении **IIa** и **IIb** в гептане, а также при фотохимической реакции соединений **Ia** и **Ib** с Te_2Ph_2 в бензоле были получены комплексы $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))\text{Fe}(\text{CO})\text{TePh}]_2(\text{Va})$ и $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})\text{TePh}]_2(\text{Vb})$, которые затем были окислены гексафторфосфатом феррициния с получением соединений $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))\text{Fe}(\text{CO})\text{TePh}]_2\text{PF}_6(\text{VIa})$ и $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})\text{TePh}]_2\text{PF}_6(\text{VIb})$, строение **Va**, **Vb**, **VIa** и **VIb** установлено при помощи РСА.

При окислении ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe(CO)₂TePh (**IIb**) гексафторфосфатом и тетрафторборатом феррициния были получены соединения $[[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{TePh}]\text{PF}_6$ (**VIIa**) и $[[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{TePh}]\text{BF}_4$ (**VIIb**) соответственно, которые затем при реакции с Me₃NO и еще одним эквивалентом ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe(CO)₂TePh (**IIb**) в хлористом метилена дали трехъядерные комплексы $[[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})](\text{TePh})_2]\text{PF}_6$ (**VIIIa**) и $[[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})](\text{TePh})_2]\text{BF}_4$ (**VIIIb**). Структура **VIIIa** и **VIIIb** была установлена при помощи РСА.



**СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ:
ZrO₂, Y₂O₃-ZrO₂, Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂, Al₅Y₃O₁₂, Fe₅Y₃O₁₂**

Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Лаборатория энергоёмких веществ и материалов ИОНХ РАН

n_simonenko@mail.ru

В связи с растущими темпами развития в нашей стране авиа-, ракето- и реакторостроения остро стоит задача получения новых термостойких материалов, а также разработки простых и универсальных способов синтеза компонентов для их изготовления.

Разработанный в лаборатории энергоёмких веществ и материалов ИОНХ РАН способ направленного золь-гель синтеза оксидов металлов, в том числе сложного состава, позволяет получать их в виде высокодисперсных порошков, нанокристаллических покрытий и плёнок, нанотрубок, а также матриц высокотемпературных композиционных материалов [1-4]. При этом в качестве стартовых реагентов используются стабильные в стандартных условиях β-дикетонаты металлов, спиртовые растворы которых подвергаются термической обработке с образованием гидролитически активных алкоксо-β-дикетонатов с заданной степенью экранирования центральных атомов. Далее проводится гидролиз получаемых таким образом смешаннолигандных координационных соединений с формированием гелей. В результате сушки полученных гелей при 70°C до прекращения потери массы образуются ксерогели, дальнейшее прокалывание которых в интервале температур 350÷800°C приводит, в зависимости от состава гидролитически активного раствора, к кристаллизации оксида циркония, иттрий-стабилизированного оксида циркония, иттрий-стабилизированного оксида циркония-гафния, иттрий-алюминиевого и железойттриевого граната. Нанесение тонкой плёнки раствора алкоксо-β-дикетонатов металлов на поверхность подложки после проведения гидролиза, сушки плёнки геля и последующего прокалывания позволяет синтезировать указанные тугоплавкие оксиды в виде тонких наноструктурированных покрытий. Актуальная задача объёмной модификации материалов

высокодисперсной оксидной матрицей, которая приводит к повышению их прочностных и защитных характеристик, решается путём заполнения получаемыми гидролитически активными растворами пористых каркасов с последующим синтезом в их объёме оксида заданного состава. При этом характер распределения матрицы в объёме получаемого материала – равномерно по всему объёму или на необходимую глубину в приповерхностном слое – определяется составом и структурой алкоксо- β -дикетонатов металлов в используемых растворах.

Исследование микроструктуры синтезированных оксидов в виде порошков и тонких покрытий методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1а,б), а полученного композиционного материала $\text{SiC}/(0,15\text{Y}_2\text{O}_3-0,60\text{ZrO}_2-0,25\text{HfO}_2)$ методом рентгеновской компьютерной микротомографии (рис. 1в) свидетельствует о нанокристаллическом состоянии полученных веществ.

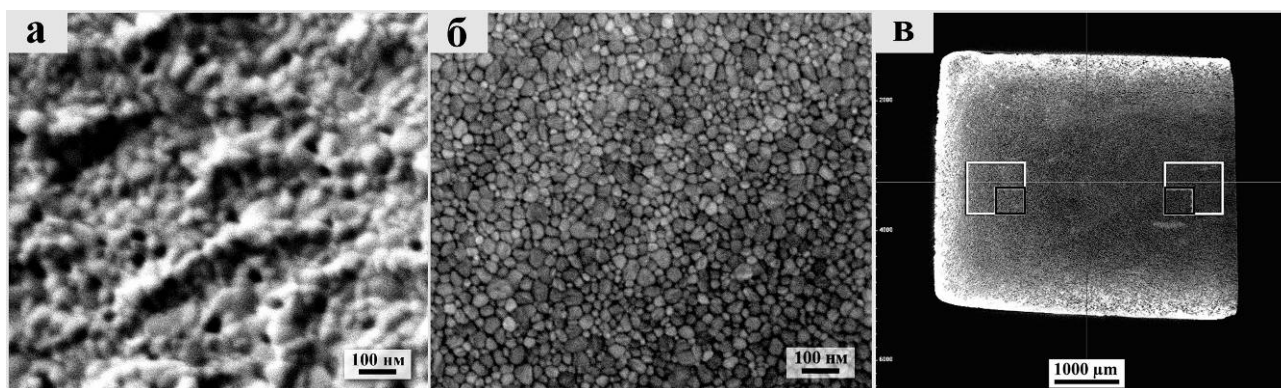


Рис. 1. Микроструктура оксида $0,15\text{Y}_2\text{O}_3-0,60\text{ZrO}_2-0,25\text{HfO}_2$, синтезированного в виде порошка (а), наноструктурированного покрытия (б) и высокодисперсной матрицы функционально-градиентного композиционного материала (в)

- [1] *Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов.* Способ получения нанодисперсных оксидов металлов. Пат. РФ №2407705. 2010.
- [2] *В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов.* Синтез высокодисперсного тугоплавкого оксида циркония-гафния-иттрия с использованием золь-гель техники // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. №3. С. 355-361.
- [3] *Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов.* Синтез высокодисперсного иттрийалюминиевого граната с использованием золь-гель техники // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. №12. С. 1619-1626.
- [4] *Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Д.В. Гращенков, Н.Т. Кузнецов, Е.Н. Каблов.* Функционально градиентный композиционный материал $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2-\text{HfO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3)$, полученный с применением золь-гель метода // Композиты и наноструктуры. 2011. №4. С. 52-64.

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕТРАКИС(ТРИХЛОРСИЛИЛ)МЕТАНА

Симоненко Е.П.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Ежов Ю.С.³, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

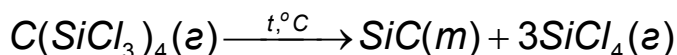
²Московский государственный университет тонких химических технологий
им.М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Научно-исследовательский центр теплофизики экстремальных состояний
Объединенного института высоких температур, Москва, Россия

ep_simonenko@mail.ru

Карбидокремниевые материалы в настоящее время являются основой конструкционных и функциональных материалов для высокотемпературного применения, тонкие наноструктурированные пленки SiC находят широкое применение в электронике и в качестве сенсорных материалов. Метод химического осаждения из газовой фазы имеет ряд существенных преимуществ при получении высокодисперсных материалов, его эффективное использование зависит от свойств применяемых прекурсоров, в первую очередь, летучести и термической стабильности.

Ранее [1, 2] показана перспективность использования в качестве стартовых кремний- и углеродсодержащих соединений перхлоркарбосиланы с общей формулой $C_nSi_{2n+2}Cl_{4n+8}$, в которых существует прямая связь Si-C, при их термическом распаде образуются исключительно карбид кремния и легко отгоняемый при пониженном давлении и невысоких температурах $SiCl_4$, первым членом ряда которых является тетракис(трихлорсилил)метан $C(SiCl_3)_4$.



В результате проведенного электронографического исследования газовой фазы [3] установлено, что данное соединение переходит в газовую фазу без разложения при сравнительно невысоких температурах, полученная структурная информация позволила дополнить сведениями о $C(SiCl_3)_4$ термодинамическую базу

данных ИВТАНТЕРМО. Термодинамическое моделирование процесса деструкции $C(SiCl_3)_4$ подтвердило перспективность использования его в качестве прекурсора для синтеза наноструктурированного SiC методом химического осаждения из газовой фазы.

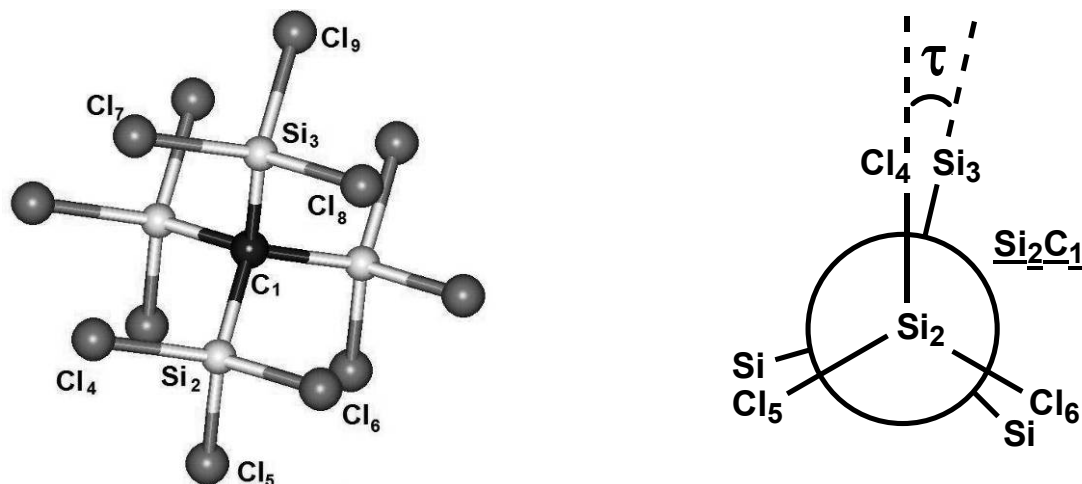


Рис. 1. Строение свободной молекулы тетракис(трихлорсилил)метана по данным [3]

В рамках исследования выполнен синтез и очистка $C(SiCl_3)_4$, исследование его практически значимых свойств; полученное соединение использовалось в качестве прекурсора для синтеза через газовую фазу тонких пленок состава SiC. Исследовано влияние температуры в зонах испарения и термодеструкции на элементный и фазовый состав продукта, его микроструктуру.

[1] Кузнецов Н.Т., Севастьянов В.Г., Павелко Р.Г., Симоненко Е.П. Способ получения высокодисперсного карбида кремния // Патент РФ № 2339574 от 27.11.2008

[2] Севастьянов В.Г., Ежов Ю.С., Павелко Р.Г., Кузнецов Н.Т. Перхлорсиланы и перхлоркарбосиланы как стартовые реагенты для низкотемпературного газофазного синтеза карбида кремния // Неорган. Мат. 2007. Т. 43. № 4. С. 432.

[3] Ежов Ю.С., Комаров С.А., Симоненко Е.П., Павелко Р.Г., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Строение молекулы тетракис(трихлорсилил)метана, $C(SiCl_3)_4$ // Журн. Структ. Хим. 2009. Т. 50. № 1. С. 160.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ
ДВОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $M^I_3M^{III}_2(\text{ЭO}_4)_3$
($M^I = \text{Li, Na, K, Ag}$; M – ТРЕХЗАРЯДНЫЕ КАТИОНЫ; $\text{Э} = \text{P, As, V}$)**

Соловьев О.И.^{1,2}, Комиссарова Л.Н.²

¹Факультет наук о материалах МГУ, Москва, Россия

²Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов,
кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ, Москва, Россия

olegsolovyov@yandex.ru

В настоящее время ионные проводники и твердые электролиты относятся к широко востребованным материалам, применяемым в различных областях. Отдельный класс из них составляют сложные соединения с каркасной кристаллической структурой из изолированных октаэдров MO_6 и тетраэдров ЭO_4 объединенных общими вершинами в соотношении 2:3. Среди них особый интерес представляют фазы, относящиеся к структурному типу NASICON ($\text{Na Super Ionic CONductor}$) и к родственным ему структурным типам $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, а также типам граната и лангбейнита.

Обобщенная формула фаз, относящихся к перечисленным типам, может быть представлена в виде $A^w_xB^y_2(\text{Э}^z\text{O}_4)_3$, где: A^w – как правило, однозарядный или двухзарядный катион, $0 \leq x \leq 4$; B^y – октаэдрически-координированный катион, $2 \leq y \leq 5$; $\text{Э}^z\text{O}_4^{(8-z)-}$ – тетраэдрический анион, $3 \leq z \leq 6$.

Наше внимание было сосредоточено на группе соединений состава $A^I_3B^{III}_2(\text{Э}^V\text{O}_4)_3$ к которой относятся сложные фосфаты, арсенаты и ванадаты. Сведения о фазах такого типа содержат значительные пробелы, особенно мало изучены сложные ванадаты. Общие представления о кристаллохимических условиях образования фаз такого типа не позволяют однозначно прогнозировать существование и строение ранее неизвестных соединений.

Целью работы стал поиск новых соединений и уточнение кристаллографических условий существования фаз типа NASICON как путем обобщения сведений из литературы, так и путем экспериментальной проверки.

Ранее отмечалось существование двойного соединения состава $\text{Na}_3\text{Y}_2(\text{PO}_4)_3$ [1, 2], однако, сведения о его строении отсутствовали. Установлено, что на рентгенограмме, соответствующей составу « $\text{Na}_3\text{Y}_2(\text{PO}_4)_3$ » представленной в [1] присутствовали фазы различных фосфатов натрия и иттрия, а также предположительно целевой фазы в качестве основной. Пики целевой фазы были выделены и проиндексированы нами по аналогии с известной ромбоэдрической фазой $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$. После этого твердофазным методом был синтезирован однофазный образец $\text{Na}_3\text{Y}_2(\text{PO}_4)_3$ и определены его параметры элементарной ячейки. Синтез литий-содержащего аналога не увенчались успехом.

Среди калий-содержащих соединений того же состава с наибольшим M^{III} -катионом была известна фаза $\text{K}_3\text{Mo}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ обладающая двумя полиморфными модификациями со структурами типа $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и NASICON [3]. Нам удалось получить твердофазным методом NASICON-подобную фазу состава $\text{K}_3\text{Lu}_2(\text{PO}_4)_3$.

Среди двойных ванадатов получено новое соединение состава $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ изоструктурное $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [4]. Установлено, что фаза $\text{K}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ не образуется, как и фазы $\text{Ag}_3\text{M}_2(\text{VO}_4)_3$ с $\text{M} = \text{In}, \text{Lu}, \text{Y}$. Двойные ванадаты $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{VO}_4)_3$ с $\text{M} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Lu}, \text{Y}$ не существуют или представляют собой твердые растворы на основе $\text{M}^{\text{III}}\text{VO}_4$.

На основе полученных результатов нами были обобщены закономерности существования и принадлежности двойных соединений с каркасной структурой к различным структурным типам. С помощью найденных закономерностей нами сделан прогноз о существовании и строении ряда ранее неизвестных двойных соединений.

[1] Г. В. Зимина, И. Н. Смирнова, С. И. Кудряшова, Ф. М. Спиридонов, И. Ф. Полетаев. Рентгенографическое исследование системы $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-YPO}_4$.// Журн. неорган. химии. Т. 35, с. 2134-2136 (1990).

[2] W. Szuskiewicz, T. Znamierowska. Phase equilibria in the system $\text{YPO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4$. //Thermochimica Acta, V. 188, pp. 293-297 (1991).

[3] В. В. Лісняк, Н. В. Стусь, Н. С. Слободяник. Особливості поліморфних перетворень та електрофізичні властивості подвійних ортофосфатів молібдену (III).// Фізика і хімія твердого тіла. Т.1, №2. С. 251-257 (2000).

[4] Г.В. Шилов, Л.О. Атовмян, В.И. Коваленко. Рентгеновские исследования фазовых переходов в монокристаллах соединений $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в температурном интервале от 160 до 500 К.// Кристаллография. Т. 50, № 1, с. 122-126 (2005).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СЕСКВИКАРБОНАТА НАТРИЯ

Сумич А.И., Ещенко Л.С.

Белорусский государственный технологический университет, Минск

sumich@rambler.ru

Сесквикарбонат натрия – смешанная соль угольной кислоты, состав которой описывается формулой $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В природе встречается в виде минерала троны, залежи которой сконцентрированы главным образом в США. Согласно литературным данным, данное соединение находит применение в составах экологически безопасных бесфосфатных моющих средств, в производстве косметических средств, что связано с положительным дерматологическим действием и наличием дезинфицирующих свойств. В связи с этим интерес представляет получение сесквикарбоната натрия синтетическим путем. В литературе отмечается, что политермической кристаллизацией из насыщенного раствора возможно получение продукта с содержанием 96–98 мас. % $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако сведения о способах получения данного соединения, представляющего интерес для ряда технических целей, в частности для производства товаров бытовой химии, крайне ограничены. В связи с этим, целью работы явилось исследование условий кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и разработка способа его получения в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Исходными реагентами служили Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaCl квалификации «хч». Сесквикарбонат натрия получали растворением при 100°C в воде карбоната, гидрокарбоната и хлорида натрия с последующей кристаллизацией $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при медленном охлаждении системы до 35°C в течение 30 часов. Полученный продукт отфильтровывали на вакуум-фильтре и промывали спиртом. Осадок сушили при комнатной температуре. В маточном растворе определяли содержание Cl^- -анионов меркурометрическим методом, HCO_3^- и CO_3^{2-} – титрованием кислотой. Идентификацию кристаллических фаз проводили с помощью рентгенофазового анализа, морфологию и размер частиц – с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6510LV. Термический анализ синтезированных продуктов осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Mettler TOLEDOSTAR.

На основании данных растворимости карбоната, гидрокарбоната и хлорида натрия, рассчитан состав насыщенного при 100°C раствора, включающий 10–11 мас. % Na_2CO_3 и 14–15 мас. % NaCl . Молярное соотношение $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ в растворе составляло 2:1. Избыток Na_2CO_3 , а также наличие в системе NaCl связано с высаливающим действием данных солей при кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При охлаждении системы в течение 30 суток до 35°C выпадал осадок, который, согласно рентгенофазовому анализу, содержал сесквикарбонат натрия. Отмечено также наличие NaCl , что обусловлено неполной отмывкой продукта. Содержание данной фазы не превышает 1,5 мас. %. Выход $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составил 55%. Маточный раствор после отделения твердой фазы содержал 8 мас. % Na_2CO_3 и 1 мас. % NaHCO_3 . Массовая доля хлорида натрия практически не изменилась и составила 15 мас. %. Показано, что после донасыщения маточного раствора карбонатом, гидрокарбонатом и хлоридом натрия при 100°C до значений концентраций, при которых осуществляли первый цикл кристаллизации, и повторном охлаждении системы, образуется осадок $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На основании полученных экспериментальных данных произведен расчет материального баланса получения сесквикарбоната натрия по первому и второму циклу кристаллизации. Как следует из полученных данных, осуществление рецикла маточного раствора позволяет сократить расход Na_2CO_3 в 3,0–3,5, а гидрокарбоната натрия – в 1,2–1,5 раза. При этом отмечено увеличение выхода сесквикарбоната натрия до 75%.

Согласно электронно-микроскопическому анализу, сесквикарбонат натрия представляет крупные кристаллы пластинчатой формы длиной до 2 мм. Установлено, что при нагревании $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 500°C в области температур 75–150°C происходит отщепление кристаллогидратной воды и разложение гидрокарбоната натрия, сопровождающееся удалением химически связанной воды и выделением CO_2 . Продуктом нагревания сесквикарбоната натрия свыше 150°C является Na_2CO_3 .

Разработан способ получения сесквикарбоната натрия, который включает приготовление насыщенного раствора, политермическую кристаллизацию, отмывку осадка насыщенным раствором $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и сушку готового продукта при температуре 50–55°C. Предложена схема получения сесквикарбоната натрия с рециклом маточного раствора, предусматривающая промывку готового продукта насыщенным при 30°C раствором $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Образующиеся промывные воды смешиваются с маточным раствором и поступают на донасыщение исходными реагентами.

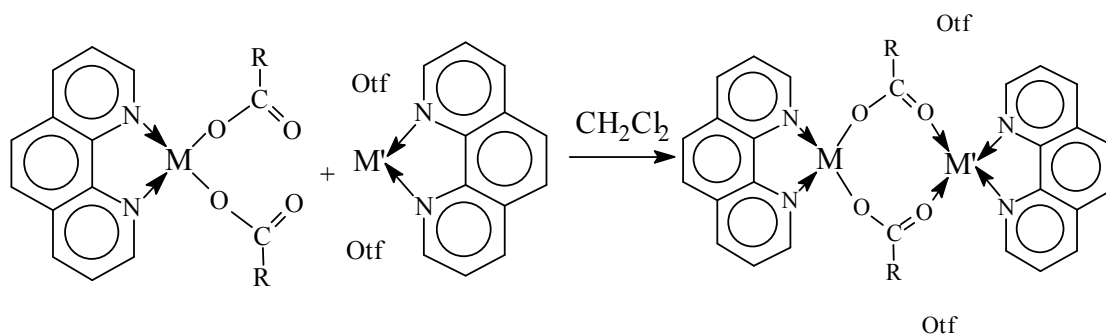
УДОБНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТ-МОСТИКОВЫХ ДИМЕРОВ

Уварова М.А., Голубничая М.А., Агешина А.А.

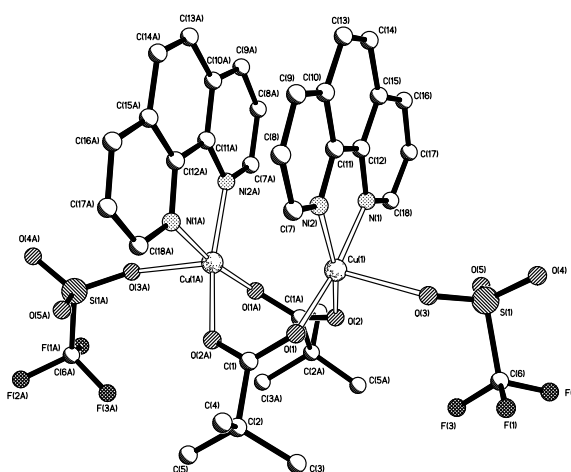
Лаборатория координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН
Сектор химии синтетических аналогов природных металлоферментов

yak_marin@mail.ru

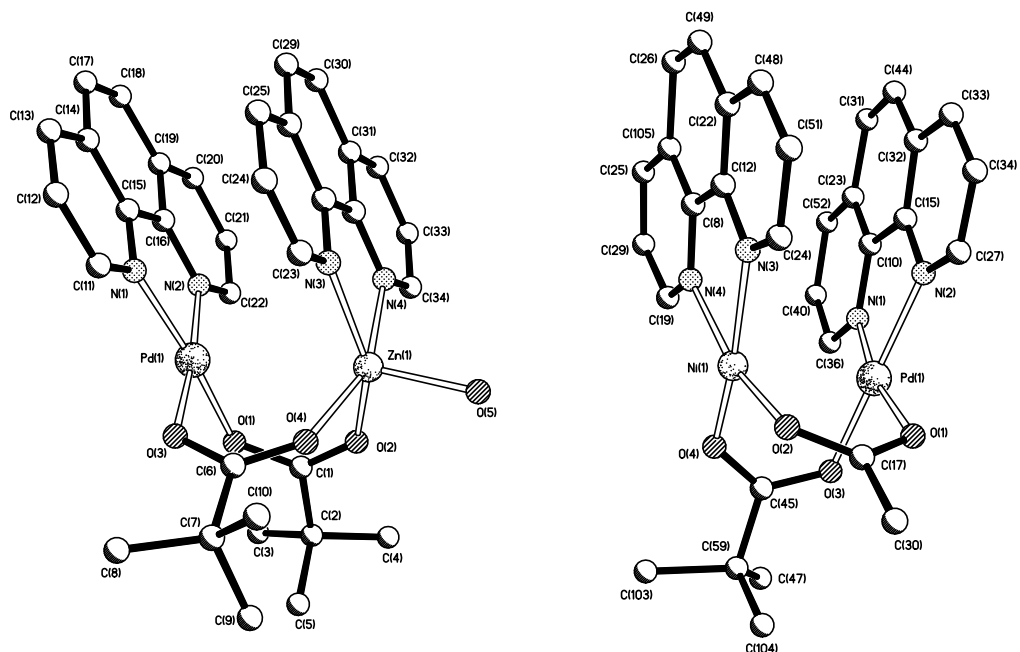
Трифлаты переходных металлов, в которых два координационных места блокированы фенантролином или дипиридиллом, содержат слабые анионы, способные легко вытесняться во внешнюю сферу более донорными молекулами. Обнаружено, в частности, что такими донорами могут выступать фрагменты $\text{PhenM}(\text{OOCR})_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$, $R = \text{Bu}^t, \text{Me}$), что приводит к образованию биядерных гомо- и гетерометаллических комплексов:



Так, взаимодействие фенантролин-трифлата меди(II) с $\text{PhenCu}(\text{OOCR})_2$ в мягких условиях (дихлорметан, комнатная температура) приводит к биядерным комплексам $\text{Phen}_2\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCR})_2\text{Otf}_2$ ($R = \text{Bu}^t$ (**1**), Me), имеющим геометрию китайского полуфонарика, дополненную двумя координированными лигандами с



делокализованной электронной плотностью, находящимися в стекинг-взаимодействии. Реакции $\text{PhenPd}(\text{otf})_2$ с $\text{PhenM}(\text{OOCR})_2$ в аналогичных условиях дают гетерометаллические димеры $\text{Phen}_2\text{PdM}(\mu\text{-OOCR})_2(\text{otf})_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$, $R = \text{Bu}^t, \text{Me}$).



Показано, что пиразолы разной основности (пиразол, 3,5-диметилпиразол) вытесняют в комплексе **1** трифатат анионы во внешнюю сферу, занимая аксиальную позицию в димере полуфонарике, а наиболее кислый 3,5-бис(трифторметил)пиразол депротонируется становясь мостиковым с образованием комплекса $\text{Phen}_2\text{Cu}_2(\mu\text{-(CF}_3)_2\text{pz})(\mu\text{-(O)otf})(\mu\text{-OOCBu}^t\text{)otf}$.

Таким образом, обнаружен легкий и удобный способ получения как гомо- так и гетерометаллических карбоксилатов переходных металлов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-03-31339) и Совета по Грантам Президента Российской Федерации (МК-4452.2013.03)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ CU-ZN В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

Харитонов Д.С., Курило И.И.

Учреждение образования «Белорусский Государственный
Технологический Университет» Минск, Беларусь

D.S.Kharitonov@gmail.com

Осаждение сплава Cu-Zn является одним из старейших гальванических процессов. Наиболее широкое применение нашла желтая латунь (50-80% Cu), которая используется для защитно-декоративной отделки изделий, в качестве подслоя при хромировании с целью замены никеля, для улучшения адгезии резины к металлам. Лучшая прочность сцепления резины со сталью достигается при работе с латунными покрытиями с содержанием меди 68-73%. Наиболее качественные покрытия сплавом Cu-Zn получают из цианистых электролитов, недостатками которых является токсичность и низкая скорость осаждения сплава. Заменой этим электролитам могут служить глицератные электролиты латунирования, которые отличаются относительно низкой стоимостью, простотой в эксплуатации, доступностью и нетоксичностью компонентов, широким интервалом рабочих температур.

Целью работы было изучение процесса электрохимического осаждения сплава медь–цинк из глицератного электролита в ультразвуковом (УЗ) поле.

Получение латунных покрытий проводили из глицератного щелочного (pH= 14) электролита следующего состава, г/дм³: CuSO₄·5H₂O – 30, ZnSO₄·7H₂O – 15, C₃H₈O₃ – 60, NaOH – 150, аммиак (25% масс.) – 5,0–7,0, аминоксодержащая стабилизирующая добавка – 0,05–0,10. Катодом служила сталь марки Ст3, анодом – латунь марки Л73. Предварительная подготовка образцов проводилась согласно ГОСТ 9.305-84. Исследования проводили в ультразвуковой гальванической ванне с донным расположением ультразвуковых излучателей.

Установлено, что в отсутствии УЗ поля мелкокристаллические гладкие полублестящие осадки желтой латуни получают при плотностях тока 1,5–2,0 А/дм². В УЗ поле с частотой 22 кГц и мощностью 1 Вт/см² диапазон рабочих

плотностей тока увеличивается до 12 A/дм^2 , а катодные выходы по току сплава Cu-Zn возрастают на 20–30%. Это связано в первую очередь с кавитационными явлениями и чрезвычайно интенсивным перемешиванием, а также активированием поверхности и перераспределением на ней поверхностно-активных веществ, разряжающихся комплексов и лигандов. Последнее предположение подтверждается существенным улучшением распределения сплава на поверхности электрода в процессе УЗ латунирования. Кроме того при повышении катодной плотности тока от 2 до 12 A/дм^2 относительное содержание меди в сплаве уменьшается от 85 до 70% масс. Желтая латунь была получена в интервале катодных плотностей тока $7,5\text{--}10,0 \text{ A/дм}^2$. Установлено, что при повышении катодной плотности тока более 12 A/дм^2 выход по току сплава резко уменьшается.

При увеличении мощности УЗ поля от $0,45$ до $1,70 \text{ Вт/см}^2$ наблюдается экстремальная зависимость катодных выходов по току меди и цинка, что соответствует изменению катодного потенциала и, соответственно, содержанию компонентов в сплаве. Экстремум на кривых соответствует мощности $1,1\text{--}1,21 \text{ Вт/см}^2$, что является пределом докавитационного периода. При проведении электролиза в докавитационном режиме повышение мощности УЗ поля от $0,45$ до $1,0 \text{ Вт/см}^2$ способствует снижению потенциала разряда меди в большей степени, чем цинка. Соответственно, выход по току меди увеличивается. Дальнейшее увеличение мощности УЗ поля до $1,2 \text{ Вт/см}^2$ (кавитационный режим) приводит к снижению выхода по току меди, и, соответственно, увеличению выхода по току цинка.

Изменением состава сплавов, полученных в процессе латунирования при наложении УЗ поля, можно объяснить изменение плотности сплава и микротвердости покрытия, которые также имеют экстремальную зависимость при увеличении мощности УЗ поля от $0,45$ до $1,70 \text{ Вт/см}^2$. Установлено, что при плотности тока $7,5 \text{ A/дм}^2$ в УЗ поле мощностью $1,12 \text{ Вт/см}^2$ на катоде формируются осадки, содержащие 65 масс.% меди. Плотность полученных сплавов составляет $8,4 \text{ г/см}^3$, микротвердость – 265 кгс/мм^2 .

Таким образом, проведенные исследования показали, что проведение процесса латунирования из глицератных электролитов с добавкой аминокислотных поверхностно-активных веществ в УЗ поле мощностью $1,0\text{--}1,2 \text{ Вт/см}^2$ позволяет в 3–5 раз интенсифицировать процесс латунирования по сравнению со стационарными условиями и получать качественные покрытия, обладающие хорошими адгезионными свойствами к резине, при плотностях тока $7,5\text{--}10,0 \text{ A/дм}^2$.

НОВЫЕ СПОСОБЫ ДЕЗИНФЕКЦИИ СИСТЕМ ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ И РЕАГЕНТ ДЛЯ ИХ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Чайка Ю.Н., Романовский В.И.

Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов, Минск, Беларусь

ValSc@tut.by

Вирусы и бактерии попадают в подземные воды вместе с инфильтрационным пополнением водоносного горизонта, т.е. медленно проходя сквозь породу. Такой способ загрязнения наиболее характерен для неглубоких скважин и скважин, пробуренных вблизи поверхностных водоемов. Также микробному загрязнению подвергаются не только скважины, но и водопроводные сети – новые или отремонтированные. Данные загрязнения связывают со вспышками инфекций, передающихся водой по городским системам водоснабжения.

Необходимость дезинфекции скважин и водопроводов устанавливается центрами государственного санитарно-эпидемиологического надзора.

В настоящее время дезинфекцию ствола скважин и колодцев, а также трубопроводов питьевого водоснабжения, осуществляют обработкой жидким хлором, хлорной известью или гипохлоритом кальция.

Недостатками способов хлорирования являются:

- недостаточная эффективность дезинфекции;
- образование высокотоксичных хлорорганических соединений;
- высокие дозы используемого активного хлора;
- высокая токсичность самого хлора и многих хлорсодержащих агентов;
- высокая коррозионная активность раствора, что приводит к быстрому износу сетей и запорной арматуры;
- длительность времени воздействия хлора для эффективной дезинфекции (для дезинфекции внутренней поверхности трубопроводов минимум 24 часа), что приводит к длительным задержкам; в методе таблетированного хлорирования, при дезинфекции внутренней поверхности водопроводов таблетки растворяются не полностью и, так как в этом способе хлорирования вода статична, не полностью

растворенные таблетки могут быть причиной неэффективной дезинфекции в некоторых местах трубопроводов;

– каждый метод хлорирования требует дехлорирования растворов, с помощью которых производили обработку, чтобы можно было сбросить растворы в хозяйственно-бытовую или ливневую канализацию;

– также методы хлорирования не связаны с научно-рациональным основополагающим принципом дезинфекции.

С целью решения проблем и устранения недостатков, применяемых сегодня методов дезинфекции трубопроводов, отмеченных выше, в качестве альтернативы может стать использование озона в качестве дезинфицирующего средства.

Согласно результатам множества экспериментов, представленных в литературе, озон превосходит такие дезинфектанты, как хлор, хлорамин и двуокись хлора. По своему бактерицидному воздействию озон в 3–6 раз сильнее ультрафиолетового излучения и в 400–600 раз сильнее хлора.

Дезинфекцию трубопроводов предлагается проводить путем воздействия на их внутреннюю поверхность дезинфицирующим раствором, полученным растворением озона в питьевой воде. Использование озона для дезинфекции устраняет необходимость обезвреживания раствора после использования, как дехлорирование, т.к. озон распадается на кислород в воде в течение небольшого периода времени, обычно меньше, чем за 1 час. Использование озона содержащего дезинфицирующего раствора также позволяет избежать хранения, транспортировки и приготовления непосредственно на месте проведения дезинфекции опасных химических веществ обычно применяемых при процессах хлорирования. Озон можно получить непосредственно на месте проведения дезинфекции. Необходимое для этого оборудование компактно и может быть использовано в полевых условиях без потребности в больших хранилищах или огромных транспортных средствах. Т.к. озон является наиболее сильным дезинфектантом питьевой воды, процесс дезинфекции трубопровода озоном может длиться минуту, а не минимум час, как при хлорировании. Таким образом, возможен проточный процесс. Расход озона составляет 0,5–5 мг/л/мин, зависит от температуры воды и чувствительности бактерий к озону.

Учитывая вышесказанное, были предложены схемы использования озона для дезинфекции ствола скважин и трубопроводов питьевого водоснабжения: три варианта для дезинфекции скважин и один – для дезинфекции водопроводов.

Установлены необходимые технологические параметры для работы предложенной установки.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $\text{ScPO}_4\text{-GdPO}_4$

Черняевский И.О.¹, Соловьев О.И.^{1,2}, Комиссарова Л.Н.¹

¹ Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедры неорганической химии, химический факультет МГУ, Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

ivan-net@mail.ru

Образование твердых растворов обеспечивает многие свойства современных функциональных материалов, таких как люминофоры, полупроводники, сегнето- и пьезоэлектрики и другие. Поэтому важными задачами при создании материалов становятся разработка и проверка применимости теоретических моделей, позволяющих предсказать растворимость одного вещества в другом, а также их свойства.

Структуры ScPO_4 и GdPO_4 родственны и относятся к типам ксенотима и монацита, соответственно. При этом в структуре фосфата скандия кислородный полиэдр катиона металла формируется на основе координационного числа, равного восьми, а в структуре фосфата гадолиния – на основе координационного числа, равного девяти. Предсказательная сила и применимость теории Урусова были ранее показаны только при ограниченном соотношении радиусов ионов, входящих в состав твердых растворов, и при условии равенства их координационных чисел. Следует отметить существенное различие ионных радиусов замещаемых катионов: 0,87 Å у Sc^{3+} при координационном числе, равном восьми, а у Gd^{3+} - 1,05 Å и 1,11 Å при координационных числах равных восьми и девяти соответственно. Поэтому исследуемая квазибинарная система представляет существенный интерес для проверки применимости теории Урусова в более широком диапазоне условий. По аналогии с известными соединениями, исходя из соотношения размеров катионов скандия и гадолиния, можно было ожидать образование ранее неизвестных двойных фосфатов типа $\text{GdSc}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON по аналогии с $\text{Ln}_{0,333}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

В настоящей работе был выполнен теоретический расчёт энтальпии смешения и построена кривая распада твердых растворов в системе $\text{ScPO}_4\text{-GdPO}_4$ в рамках

теории В.С. Урусова [1, 2], а также исследовано фазообразование в системе $\text{ScPO}_4\text{-GdPO}_4$ с шагом 10 мол. %. Исходные смеси фосфатов скандия и гадолиния в заданных соотношениях гомогенизировали под слоем ацетона, затем сушили на воздухе и отжигали при 900°C и 1500°C в течение 48 часов с последующим естественным охлаждением. Методами РФА и ДТА было установлено образование узких областей твердых растворов со стороны каждого из компонентов протяженностью менее 5 мол. %, обширной двухфазной области между ними и наличие простой эвтектики с температурой плавления 1260°C и содержанием $\text{GdPO}_4 \sim 33$ мол. %. В результате выполненного исследования было построено Т-х сечение фазовой диаграммы $\text{ScPO}_4\text{-GdPO}_4$ при атмосферном давлении, выявлено хорошее согласование величин, полученных в результате расчетов в рамках теории В.С. Урусова, с реальными значениями взаимной растворимости компонентов системы и определены параметры элементарных ячеек всех образующихся кристаллических фаз.

[1] Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Издательство МГУ. 1987.

[2] Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука. 1977.

НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ-ХРОМА И ЛИТИЯ-СКАНДИЯ

Чумакова В.Т., Соловьев О.И., Комиссарова Л.Н.

Кафедра неорганической химии, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, МГУ им. М.В. Ломоносова

valentina.chum@yandex.ru

Сложные фосфаты с каркасными структурами представляют значительный интерес в качестве катион-проводящих твердых электролитов. Среди соединений такого типа значительное место занимают фазы типа NASICON. В их структуре катионы M^+ перемещаются по частично заселённым позициям трехмерного каркаса $\{(M^{n+}_2(ЭO_4^{m-})_3)^{2n-3m}\}$ ($n = 2-5$, $m = 2-4$), состоящего из октаэдров MO_6 и тетраэдров $ЭO_4$. Электрофизические свойства исследуемых фаз можно улучшить, осуществляя частичное изо- и гетеровалентное замещение в катионной и анионной части.

Объекты исследования получили твердофазным методом. В качестве исходных реактивов использовали соединения Li_2HPO_4 , Sc_2O_3 , $(NH_4)_2Cr_2O_7$, Sb_2O_5 и $(NH_4)_2HPO_4$ квалификации не ниже ч.д.а. Стехиометрические смеси реагентов перетирали под слоем ацетона, затем высушивали на воздухе при температуре 50-60°C. Отжиг проводили на воздухе в фарфоровых, алундовых или платиновых тиглях, используя муфельную печь. Температуры отжига образцов составили 400-1200°C для $Li_3Sc_{2-x}Sb^{III}_x(PO_4)_3$, 400-900°C для $Li_{3-2x}Cr_{2-x}Sb^V_x(PO_4)_3$.

По результатам рентгенофазового анализа образцы состава $Li_3Sc_{2-x}Sb^{III}_x(PO_4)_3$ (отжиг при 400-700°C) и $Li_{3-2x}Cr_{2-x}Sb^V_x(PO_4)_3$, (отжиг при 400-500°C) были рентгеноаморфны. Образцы $Li_{3-2x}Cr_{2-x}Sb^V_x(PO_4)_3$, отожженные при 600°C, были плохо закристаллизованы и содержат примеси. В них содержалась целевая фаза, а их рентгенограммы были сходны с рентгенограммой соединения $TiSb(PO_4)_3$, которое по литературным данным обладает структурой NASICON. Образцы такого состава, полученные при температуре отжига 700-900°C, содержали целевую фазу. Однако в них были обнаружены примеси простых фосфатов. Образцы $Li_3Sc_{2-x}Sb^{III}_x(PO_4)_3$ (отжиг 800-900°C) неоднородны, но в них присутствовала целевая фаза в качестве основной, что было установлено сравнением дифрактограмм с дифрактограммой двойного фосфата лития-скандия. Образцы такого состава, полученные отжигом при

900-1000°C, представляли собой целевую фазу, содержащую небольшие количества примесей. Однофазные образцы были получены при 1200°C. Образец, подходящий по качеству для исследования функциональных свойств, имел состав $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$.

Рентгенограммы однофазных образцов, а также образцов, содержащих небольшие количества известных примесей, проиндексировали в предположении моноклинной сингонии в случае Sc и Sb, и в гексагональной сингонии в случае Cr и Sb. Во многих случаях исследуемых замещений образующиеся целевые фазы имели структуру типа NASICON, даже если целевая фаза принадлежала к структурному типу $\beta - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В других случаях наблюдаются закономерные изменения параметров элементарных ячеек в зависимости от соотношения радиусов замещающего и замещаемого катиона.

Для исследования электрофизических свойств на основе однофазного образца $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$ получили керамический образец. Для этого исходную реакцию смесь спрессовали холодным способом в стальной пресс-форме без использования органических связующих и отожгли при температуре синтеза. Плотность полученной керамики составила порядка 95% от рентгенографической. Удельную электрическую проводимость образца исследовали методом спектроскопии импеданса по двухконтактной схеме. При комнатной температуре она составила $1,7 \cdot 10^{-7}$ См/см, что на два порядка выше исходной фазы.

На графике температурной зависимости логарифма удельной проводимости от обратной температуры в пределах от 20 до 350°C наблюдается её рост. Выявляется излом при 150°C, который, вероятно, соответствует переходу из моноклинной фазы в более проводящую орторомбическую. Эта температура существенно ниже по сравнению с незамещенной фазой $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$.

Фазовые превращения образца $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$ исследовали методом дифференциально-термического анализа в диапазоне температур 20-900°C со скоростью нагревания и охлаждения 20°/мин. При температуре 700°C наблюдался эндотермический эффект, который показывает переход в более проводящую высокотемпературную модификацию. При охлаждении эндотермический эффект, соответствующий обратному переходу, фиксировался при температуре 690°C. Понижение температуры характерно для проводников такого типа.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СТАБИЛЬНЫХ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ $\text{CeO}_{2-\gamma}$ И $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$

Шекунова Т.О.

Лаборатория химической синергетики

tasiok@mail.ru

Диоксид церия и материалы на его основе находят широкое применение в высокотехнологических отраслях промышленности. В частности, будучи широкозонным полупроводником, CeO_2 может быть использован в качестве компонента, поглощающего УФ-излучение в солнцезащитной косметике. Однако к настоящему времени данные о фотокаталитической активности нанокристаллического диоксида церия и твердых растворов на его основе являются крайне фрагментарными.

В связи с этим целью нашей работы явилось изучение фотокаталитической активности золей $\text{CeO}_{2-\gamma}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, стабилизированных цитратом аммония. Были поставлены следующие задачи: 1) синтезировать золи диоксида церия и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.1; 0.15; 0.2$), стабилизированные цитратом аммония; 2) исследовать полученные золи различными физико-химическими методами; 3) изучить фотокаталитическую активность золей $\text{CeO}_{2-\gamma}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$.

Золь диоксида церия был синтезирован осаждением водным раствором аммиака (3М) из смешанного раствора нитрата церия (III) и лимонной кислоты с концентрацией 0.1М, и мольным соотношении исходных реагентов 1:1. Золи $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.1; 0.15; 0.2$) получали аналогичным методом, однако вместо $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ использовали раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ с $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ с общей концентрацией 0.05М. Для проведения экспериментов по определению фотокаталитической активности полученные золи промывали и редиспергировали. Синтезированные золи были проанализированы методами УФ-видимой спектроскопии, РФА, ПЭМ и КР-спектроскопии.

С помощью метода УФ-видимой спектроскопии регистрировали полосу поглощения диоксида церия. ШЗЗ для $\text{CeO}_{2-\gamma}$ составила ~ 3.7 эВ а для $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ – 3.6 эВ, что свидетельствует о малом размере частиц. Согласно данным РФА, все

образцы являются однофазными и обладают кристаллической структурой флюорита. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) $\text{CeO}_{2-\gamma}$ равен 3.3 нм, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ – 2.6 нм. По данным ПЭМ видно, что золь $\text{CeO}_{2-\gamma}$ состоит из слабоагрегированных частиц со средним размером 2.8 нм. Прямое подтверждение факта образования твердых растворов было получено на основании анализа данных КР-спектроскопии. На рамановских спектрах всех образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.1; 0.15; 0.2$) помимо основного пика с максимумом в области $452\text{--}456\text{ см}^{-1}$, соответствующего симметричным колебаниям связи $\text{Ce}\text{--}\text{O}(8)$, наблюдаются также уширенные пики в области 550 и 610 см^{-1} , соответствующие образованию кислородных вакансий в диоксиде церия при допировании элементами другой валентности и кислородной нестехиометрии.

В ходе экспериментальной работы были изучены зависимости скорости фотодегradации кристаллического фиолетового от концентрации промытого золя диоксида церия ($0.002, 0.005, 0.02\text{M}$) и температуры ($27, 37, 47^\circ\text{C}$). На основании полученных данных было установлено, что скорость фотодеструкции красителя в золях $\text{CeO}_{2-\gamma}$ достаточно мала ($0.02\text{--}0.18\text{ \%/мин}$) и примерно на порядок меньше, чем в присутствии контрольного образца TiO_2 . Скорость фотодеструкции кристаллического фиолетового в золях $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.1; 0.15; 0.2$) также незначительна и составляет $\sim 0.03\text{ \%/мин}$.

Таким образом, по результатам проделанной работы можно сделать вывод о низкой фотокаталитической активности зольей $\text{CeO}_{2-\gamma}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, стабилизированных цитратом аммония, по сравнению с TiO_2 .

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Fe^{2+} С МОЛЕКУЛАМИ ЗАМЕЩЕННОГО ТЕРПИРИДИНА

Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кискин М.А.

Лаборатория координационных соединений платиновых металлов ИОНХ РАН

maxim1593@mail.ru

В современной координационной химии вопрос синтеза соединений с заданными свойствами, возможности контролировать проявление тех или иных особенностей и направленно изменять их интенсивно исследуется.

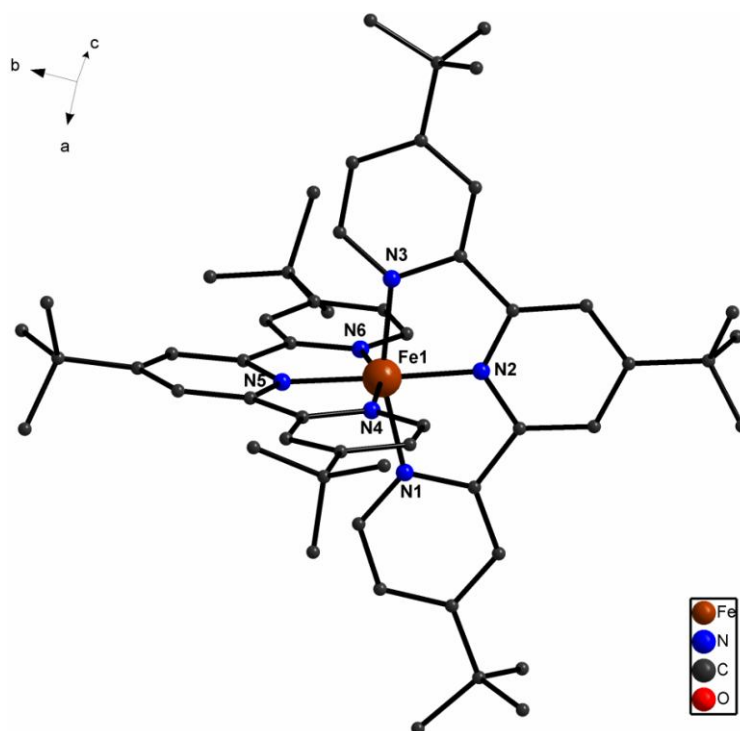


Рис. 1. Строение моноядерного дикатионного фрагмента $[Fe(tBu_3terpy)_2]^{2+}$ в комплексе **1**

Степень окисления металлоцентра играет решающую роль как в физико-химических (магнетизм, редокс-активность), так и в химических свойствах комплекса (растворимость, реакционная способность) и оказывает влияние на его структуру, поэтому задача управления изменением степени окисления приобретает весьма важное значение. С этой точки зрения атомы переходных металлов, являясь редокс-

активными, могут позволить получить комплексы, содержащие металлоцентры с варьируемой степенью окисления.

При взаимодействии трифлата железа(II) с замещенными терпиридинами, 4`-(4-пиридил)-2,2` :6` ,2``-терпиридином (pyterpy) и 4,4` ,4``-три-трет-бутил-2,2` :6` ,2``-терпиридином (tBu₃terpy) в смеси EtOH-H₂O синтезированы моноядерные комплексы Fe²⁺ [Fe(pyterpy)₂](Otf)₂·(H₂O)₂ (**1**) и [Fe(tBu₃terpy)₂](Otf)_{2,5}·(EtOH)_{0,5}·(H₂O)·(H₃O)⁺_{0,5} (**2**) (рис. 1). В соединениях **1** и **2** молекулы соответствующего терпиридильного лиганда взаимно перпендикулярны, а в качестве противоиона присутствуют трифлат-анионы. Причем, в упаковке **1** присутствуют межмолекулярные стекинг-взаимодействия, в отличие от **2** в следствие наличия трет-бутильных заместителей N-донорного лиганда.

Попытка получения комплексов железа(III) с молекулами замещенного терпиридина восстановлением атома металлоцентра уже выделенных соединений или действием соответствующего органического лиганда на соль железа(III) не позволила получить искомые комплексы Fe^{III}.

Комплексы охарактеризованы по данным РСА, выполнено исследование электрохимических свойств комплекса **1**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 11-03-00735, 11-03-12109, 12-03-31151), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ – грант НШ-2357.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-14.740.11.0363), Российской академии наук.

СИНТЕЗ И ДИФфуЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ МК-40, МФ 4СК И ПОЛИАНИЛИНА.

Юрова П.А., Караванова Ю.А.

Сектор редких элементов и неорганических полимеров ИОНХ РАН

polina31415@mail.ru

В современном мире одной из наиболее актуальных проблем является водоочистка, в частности — опреснение воды методом электродиализа [1]. Данный метод основан на применении полупроницаемых мембран, пропускающих через себя преимущественно катионы или анионы. Причем, чем выше проницаемость мембраны для ионов одного типа и ниже — для ионов другого типа, тем ниже энергозатраты и выше эффективность процесса. Интересной и важной задачей является поиск новых материалов, обладающих лучшей селективностью переноса или асимметричной проницаемостью в различных направлениях [2,3].

В данной работе были получены асимметричные катионообменные материалы на основе промышленной мембраны МК-40, поверхность которой модифицирована тонким слоем МФ-4СК с внедрением полианилина. За счет нанесения слоя более дорогой, но более проницаемой мембраны МФ-4СК удастся существенно улучшить диффузионные параметры МК-40, а благодаря нанесению достаточно тонкого слоя — лишь незначительно увеличить ее стоимость. Внедрение полианилина, активно сорбирующего катионы, может позволить увеличить дефектность структуры и, как следствие, привести к росту скорости катионного транспорта.

В ходе исследования были получены образцы с 0, 1, 2 и 3% содержанием полианилина в матрице МФ-4СК. Для полученных образцов было проведено исследование диффузионных параметров, включившее в себя изучение диффузионной проницаемости и взаимной диффузии в мембранах в растворах HCl и NaCl, а также ионной проводимости мембран в различных смешаннокатионных H^+/Na^+ формах и при различных температурах методом импедансной спектроскопии. На основании полученных данных были рассчитаны энергии активации ионной проводимости и коэффициенты диффузии H^+ и Na^+ в мембранах.

Внедрение полианилина в матрицу МФ-4СК приводит к некоторому спаду, а затем, с увеличением содержания полианилина, к росту коэффициентов диффузии катионов. Диффузионная проницаемость же заметно снижается, что свидетельствует о росте селективности.

При исследовании мембран методом импедансной спектроскопии для большинства полученных образцов наблюдается рост проводимости. Максимальную ионную проводимость показывают мембраны с 2% содержанием полианилина, что соответствует модели ограниченной эластичности пор мембраны.

Полученные результаты позволяют говорить о перспективности разработки подобных методов модификации материалов для электродиализной водоочистки.

[1] Ярославцев А.Б., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. // Успехи химии, 2003. Т. 72. С. 438

[2] M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath // Chem. Rev., 2004. V 104. P 4587

[3] А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко // Российские нанотехнологии, 2009. №3. Т4. С 44

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИКИ СИСТЕМЫ GaSb-MnSb

Юсупов А.Х.¹, Федорченко И.В.²

¹ группа ТЭМ-08, кафедра технологии материалов электроники, НИТУ МИСиС

² Сектор анизотропных полупроводников ИОНХ РАН

anvariuss@mail.ru

Комплексом методов физико–химического анализа показано, что GaSb с MnSb образуют эвтектику с координатами 41 мол. % MnSb и $T_{пл} = 632^{\circ} \text{ } ^{\circ}\text{C}$. Эвтектика относится к эвтектикам пластинчатого типа и имеет металлический тип проводимости. Эвтектика GaSb + MnSb является композиционным ферромагнетиком с температурой Кюри $\sim 600 \text{ K}$. Поведение сопротивления в магнитном поле имеет сложный вид. При малых значениях магнитного поля до 0,8 Т сопротивление резко падает, а при больших значениях медленно растет. Такое поведение наблюдается как при низких температурах 5К, так и при 300К. Изменение направленности хода сопротивления совпадает со значением магнитного поля при котором наблюдается насыщение намагниченности в магнитолевых зависимостях. Такой характер зависимости сопротивления от величины магнитного поля объясняется изменением механизма рассеяния носителей заряда, по-видимому, в малых магнитных полях преобладает рассеяние, связанное со спин зависимыми эффектами, а в области насыщения намагниченности при больших магнитных полях магнитосопротивление определяет Лоренцевский магниторезистивный эффект. Сложный характер поведения сопротивления в магнитных полях эвтектического сплава GaSb+MnSb, связанный со спин зависимыми эффектами, показывает принципиальную возможность создания магнитных гранулированных структур в системах эвтектического типа полупроводник-ферромагнетик [1].]

[1] Новоторцев В.М., Кочура А.В., Маренкин С.Ф. и др. Синтез и магнитные свойства эвтектики системы InSb-MnSb // Ж.неорг.химии, 2011, Т.56, №12, СС.2038-2044.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕЗОСТРУКТУРУ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ

Япрынцев А.Д., Баранчиков А.Е.

Лаборатория химической синергетики ИОНХ РАН

yaprynsev@mail.ru

Использование подходов «мягкой химии» позволяет получать нанокристаллические и высокодисперсные оксидные материалы с заданными морфологическими и функциональными характеристиками. Гибкость указанных подходов связана не только с возможностью варьирования условий проведения синтеза (таких как температура реакционной среды, состав раствора, использование поверхностно-активных веществ и т.п.), но и использованием дополнительных физических воздействий на систему, таких, например, как микроволновая или ультразвуковая обработка.

Механизмы протекания реакций при ультразвуковом воздействии (сонохимических реакций) в гомогенных жидкофазных системах к настоящему времени достаточно хорошо изучены и могут быть описаны в рамках альтернативных теорий «горячей точки» и «локальной электризации». С другой стороны, представления о специфике мощного акустического воздействия на физико-химические процессы, протекающие в гетерогенных системах (в первую очередь в золях и суспензиях аморфных веществ), развиты в значительно меньшей степени.

Целью настоящей работы является установление особенностей формирования гидратированного диоксида циркония в условиях мощного ультразвукового воздействия, а также изучение процессов его термического разложения.

В рамках работы были решены следующие задачи:

1. Осаждение гидратированного диоксида циркония из различных прекурсоров при различных рН среды, как в условиях ультразвукового воздействия, так и без него;
2. Термическая обработка полученных ксерогелей;

3. Характеризация полученных образцов методами рентгенофазового и термического анализа, методом низкотемпературной адсорбции азота;
4. Анализ структуры аморфного $ZrO_2 \cdot nH_2O$ методом МУПП (SAXS) и МУРН (SANS).

Установлено, что применение ультразвукового воздействия при осаждении гелей гидратированного диоксида циркония из водного раствора нитрата циркония приводит к уменьшению количества сорбируемых ионов в гелях ZrO_2 . Удельная площадь поверхности ксерогелей гидратированного диоксида циркония, полученных в условиях ультразвуковой обработки, значительно превышает аналогичную характеристику контрольных образцов, в особенности в области низких pH среды. Ультразвуковое воздействие способствует увеличению доли метастабильной тетрагональной модификации в продуктах термолиза ксерогелей диоксида циркония, осажденных в нейтральной и слабокислой средах, что, по-видимому, связано с эффектом размерной стабилизации t- ZrO_2 .

Установлено, что использование ультразвуковой обработки при осаждении $ZrO_2 \cdot nH_2O$ методом гидролиза пропоксида циркония водными растворами азотной кислоты и аммиака в широком диапазоне pH позволяет не только увеличить удельную площадь поверхности получаемых ксерогелей (до $250 \text{ м}^2/\text{г}$), но и существенно увеличить фрактальную размерность их поверхности (вплоть до 2.9–3.0).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абрамов П.А.	3	Голубничая М.А.	128
Авилов А.С.	48	Голубь А.С.	21
Агешина А.А.	128	Грамма В.А.	46
Адонин С.А.	5	Грешнов В.А.	25
Акимов С.С.	72	Гришин М.В.	44
Александров Г.Г.	42	Грузинова В.Л.	27
Аминов Т.Г.	58	Губанова Н.Н.	29
Анкудинова П.В.	7	Губанова Т.В.	36, 76
Аронов А.Н.	101	Губин С.П.	48, 54, 93
Бажина Е.С.	42	Даванков В.А.	54
Баранов Е.И.	9	Демина М.А.	31
Баранчиков А.Е.	17, 29, 105, 145	Дербенёв А.В.	33
Белая И.Г.	50	Доброхотова Ж.В.	56
Белов А.С.	50	Долгополова Е.А.	34
Бехтерева Е.М.	11, 31, 107	Дорошева Е.В.	36
Богомяков А.С.	44	Егоров Е.Н.	38
Бурчаков А.В.	11	Ежов Ю.С.	122
Бушмаринов И.С.	21	Елисеев А.А.	13
Василенко И.В.	44	Ерастов А.А.	40
Васильев А.В.	13	Еременко И.Л.	38, 42, 44
Волков В.В.	48	Ефименко И.А.	7
Волошин Я.З.	50	Ефимов Н.Н.	42, 56
Гаркушин И.К.	31, 36, 76, 107	Ещенко Л.С.	80, 126
Гвоздик Н.А.	15	Жарикова Е.Ф.	44
Герасимова В.И.	56	Жарский И.М.	70, 91
Гиль Д.О.	17	Замалютин В.В.	46
Гоголева Н.В.	19, 140	Запорожец М.А.	48
Головешкин А.С.	21	Заугольникова А.Г.	19
Голубенко Д.В.	23	Заходяева Ю.А.	40

Зелинский Г.Е.....	50	Лунин В.В.....	68
Зотова А.Е.	52	Любимов С.Е.	54
Иванов В.К.....	17, 29	Максимов Ю.В.....	44
Иони Ю.В.	54	Мальцева А.В.....	76
Казак В.О.	56	Малютина Е.М.....	78
Казин П.Е.	13	Матвеев Е.Ю.	72
Калинкин А.Н.....	99	Махрова Е.В.	80
Караванова Ю.А.....	23, 142	Минаковский А.Ф.....	9
Кирдянкин Д.И.....	58	Минин В.В.....	42
Кискин М.А.....	19, 38, 44, 140	Минязева З.Р.....	82
Кодин Н.В.....	40	Михеев А.Г.....	84
Козерожец И.В.....	116	Мосалкова А.П.	86
Козюхин С.А.....	38	Небукина Е.Г.	48
Комиссарова Л.Н...64, 88, 124, 134, 136		Никитина А.А.	88
Конаков А.О.....	60, 97	Николаев В.А.....	90
Кондратюк И.М.	11	Николайчик В.И.....	48
Копица Г.П.	29	Новоторцев В.М.	42, 144
Королева Л.А.....	62	Оскирко О.В.....	91
Костанян А.Е.....	40	Очертянова Л.И.....	44
Котерева Т.В.....	62	Очилова Н.Ш.	93
Крицкая А.П.	64	Павлова А.В.	95
Криштоп Т.А.....	66, 118	Паренаго О.О.	68
Крутикова А.А.	68	Пасынский А.А.....	66, 118
Крышилович Е.В.....	70	Пацинко О.И.	60, 97
Кубасов А.С.	72	Покровский О.И.....	68
Кузнецов Н.Т.....	33, 90, 114, 120, 122	Поляков А.Е.....	99
Курило И.И.....	70, 91, 130	Потапов И.А.....	101
Кутавой П.В.	116	Радченко С.Л.....	102
Лелюк Д.П.	74	Ромадина Е.И.....	104
Лермонтов А.С.	19	Романовский В.И.....	27, 132

Рукк Н.С.	46	Федорченко И.В.....	101, 109, 144
Рустамова Е.Г.	93	Феоктистов А.	29
Садовников А.А.	105	Фомина И.Г.	56
Саламаткина А.А.	107	Хаддаж М.Х.	82
Салов М.А.	109	Харитонов Д.С.	130
Салычиц О.И.	110	Чайка Ю.Н.	132
Сафронова Е.Ю.	84, 112	Чернявский И.О.	134
Сахаров К.А.	114	Чумакова В.Т.	136
Световидов А.А.	116	Чураков А.В.	7
Севастьянов В.Г.	33, 90, 114, 120, 122	Шабунина Г.Г.	58
Сидоренков А.С.	118	Шаляпина А.Я.	48
Сидоров А.А.	38	Шаповалов С.С.	66, 118
Симоненко Е.П.	33, 90, 114, 120, 122	Шатило В.И.	25, 102
Симоненко Н.П.	33, 90, 114, 120, 122	Шекунова Т.О.	138
Скабицкий И.В.	66, 95, 104, 118	Шишилов О.Н.	7
Скрябина А.Ю.	46	Шмелев М.А.	140
Соловьев О.И.	64, 88, 124, 134, 136	Юрова П.А.	142
Сумич А.И.	126	Юсупов А.Х.	144
Торубаев Ю.В.	95	Юхневич А.В.	60, 97
Уварова М.А.	128	Япрынцев А.Д.	145
Усенко А.Е.	60, 97	Ярославцев А.Б.	23