Химический факультет МГУ
Факультет наук о материалах МГУ
Совет по химии УМО по классическому университетскому образованию

XIV Конференция молодых ученых

Актуальные проблемы неорганической химии:

Перспективные методы синтеза веществ и материалов

Программа лекций и тезисы докладов

При финансовой поддержке:

Российского фонда фундаментальных исследований
ООО «Компания «СЕРВИСЛАБ»
ООО «СокТрейд Ко»

Звенигород, 13-15 ноября 2015 г.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ

I. Синтез неорганических веществ:
- методы химической гомогенизации,
- твердофазные методы синтеза,
- синтез из растворов и расплавов,
- синтез с использованием ультразвука и СВЧ-излучения,
- синтез под высоким давлением,
- особенности синтеза отдельных групп соединений.

II. Синтез неорганических материалов:
- аддитивные технологии,
- методы синтеза покрытий, пленок и гетерослоев со специальными функциями,
- методы синтеза наночастиц,
- электрохимический синтез,
- синтез керамических материалов,
- синтез металлических материалов,
- особенности синтеза отдельных групп материалов,
- синтез наноматериалов с заданными свойствами.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: проф., д.х.н.
Казин Павел Евгеньевич,
Химический факультет МГУ

Сопредседатель: проф., чл.-кор. РАН, д.х.н.
Гудилин Евгений Алексеевич,
Факультет наук о материалах МГУ

Члены оргкомитета: проф., чл.-кор. РАН, д.х.н.
Лукашин Алексей Викторович,
Факультет наук о материалах МГУ

проф., д.х.н.
Шевельков Андрей Владимирович,
Химический факультет МГУ

проф., д.х.н.
Кауль Андрей Рафаилович,
Химический факультет МГУ

м.н.с., к.х.н.
Калитка Владислав Сергеевич,
Химический факультет МГУ

Ответственный секретарь:
доц., к.х.н.
Панин Родион Владиславович,
Химический факультет МГУ

ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

Пятница 13 ноября	
13:30	Отъезд от здания Химического факультета
16:00 – 17:00	Регистрация участников конференции, кофе, чай
17:00	**Открытие конференции**
17:05 – 17:45	Чл.-корр. РАН, проф., **Гудилин Е.А.** (ФНМ МГУ, зав. кафедрой наноматериалов) *«Принципы синтеза нанокомпозитов для биомедицинской диагностики»*
17:45 – 18:30	Д.х.н. **Румянцева М.Н.** (Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии) *«Синтез нанокристаллических полупроводниковых оксидов из растворов»*
18:30 – 19:15	К.х.н. **Соболев А.В.** (Химический факультет МГУ, кафедра радиохимии) *«Синтез функциональных неорганических материалов при высоких давлениях и температурах»*
19:30 – 20:30	**Ужин**

Суббота 14 ноября	
9:00 – 9:45	**Завтрак**
10:00 – 10:45	Д.ф.-м.н. **Пресняков И.А.** (Химический факультет МГУ, кафедра радиохимии) *«Мессбауэровская диагностика соединений, синтезированных под высоким давлением: электронная структура и магнетизм»*
10:45 – 11:30	К.х.н. **Напольский К.С.** (Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии) *«Электрохимическое наноструктурирование»*
11:30 – 11:50	Перерыв (кофе, чай)
12:00 – 12:45	К.х.н. **Путляев В.И.** (Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии) «*Получение биокерамики методами аддитивных технологий (3D-печати)*»
12:45 – 13:30	Д.х.н. **Иванов В.К.** (ИОНХ РАН, зав. лабораторией химической синергетики) *«Неорганический синтез в условиях ультразвукового и СВЧ-воздействий»*
13:30 – 14:15	**Обед**
14:30 – 15:15	Д.х.н. **Клямкин С.Н.** (Химический факультет МГУ, кафедра химической технологии и новых материалов) *«Современные тенденции в разработке материалов для хранения водорода»*
15:15 – 16:00	Д.х.н. **Шляхтин О.А.** (Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии) *«Криохимический метод синтеза: от раствора к материалу»*
16:30 – 19:30	**Стендовая сессия работ молодых ученых**
20:00 – 22:00	**Товарищеский ужин**

Воскресенье 15 ноября	
9:00 – 10:15	**Завтрак**
10:30 – 11:15	Д.х.н. **Морозов И.В.** (Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии) *«Свежий взгляд на транспортные реакции: синтез нитратных комплексов»*
11:15 – 11:45	К.х.н. **Уточникова В.В.** (Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии) «*Синтез люминесцентных материалов на основе координационных соединений лантанидов*»
11:45 – 12:05	Перерыв (кофе, чай)
12:15 – 12:45	К.х.н. **Елисеев А.А.** (ФНМ МГУ, кафедра нанометериалов) *«Атомная структура и электронное строение нанокомпозитов на основе низкоразмерных углеродных наноструктур»*
12:45– 14:00	**Доклады победителей, закрытие конференции**
14:00 – 15:00	**Обед**
16:00	Отъезд из пансионата «Университетский»

Информация о лекторах

Гудилин Евгений Алексеевич

Член-корреспондент РАН (2006), доктор химических наук (2003), заведующий лабораторией неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им М. В. Ломоносова.

Научные интересы: наноматериалы со специальными свойствами.

Автор более 160 статей в рецензируемых научных журналах.

Избранные публикации:

1. Goodilin, E.A., Oleynikov, N.N., Antipov, E.V., Shpanchenko, R.V., Popov, G.Yu., Balakirev, V.G., Tretyakov, Yu.D. On the stability region and structure of the $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ solid solution. Physica C 272 (1996) 65-78

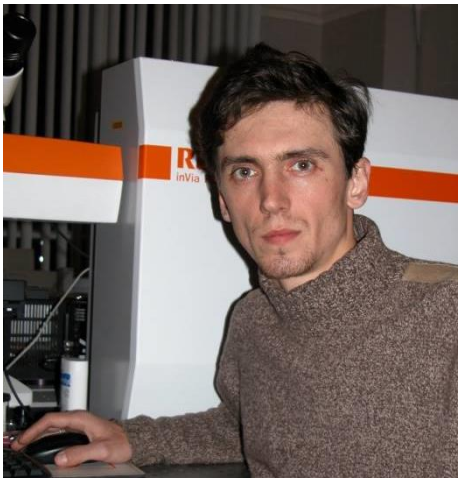
2. Tretyakov, Yu.D., Goodilin, E.A. Chemical principles of the metall-oxide superconductors preparation. Uspekhi Khimii 69 (2000) 3-40

3. Grigorieva, A.V., Goodilin, E.A., Derlyukova, L.E., Anufrieva, T.A., Tarasov, A.B., Dobrovolskii, Y.A., Tretyakov, Y.D. Titania nanotubes supported platinum catalyst in CO oxidation process. Appl. Catal. A 362 (2009) 20-25.

4. Grigorieva, A.V., Tarasov, A.B., Goodilin, E.A., Badalyan, S.M., Rumyantseva, M.N., Gaskov, A.M., Birkner, A., Tretyakov, Y.D. Sensor properties of vanadium oxide nanotubes. Mend. Comm. 18 (2008) 6-7.

5. Goodilin, E., Limonov, M., Panfilov, A., Khasanova, N., Oka, A., Tajima, S., Shiohara, Y. Oxygen nonstoichiometry and phase transitions of the neodymium-rich $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ solid solution. Physica C 300 (1998) 250-269.

Елисеев Андрей Анатольевич



Кандидат химических наук, с.н.с. химического факультета, доцент ФНМ, заместитель руководителя группы ФНИР МГУ. Автор 18 патентов, 2 монографий, 3 глав в монографиях и более 170 статей.

Научные интересы:
- композиты на основе ОСНТ и графена;
- масс-транспорт в нанопорах;
- анодные пористые оксиды;
- пористые и композиционные неорганические мембраны;
- магнитные наноматериалы и нанокомпозиты;
- низкоразмерные магнитные наносистемы;
- самоорганизация и самосборка, самоорганизованные массивы наночастиц;
- фотонные кристаллы;
- электрохимия и рентгеновская фотоэлектрохимия.

Избранные публикации:

1. А.А. Елисеев, М.В. Харламова, М.В. Чернышева, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков, А.С. Кумсков, Н.А. Киселев. Способы получения и свойства одностенных углеродных нанотрубок, заполненных неорганическими соединениями. Успехи химии, 2009, т. 78, № 9, с. 901-923.
2. A.A. Eliseev, L.V. Yashina, M.M. Brzhezinskaya, M.V. Chernysheva, M.V. Kharlamova, N.I. Verbitsky, A.V. Lukashin, N.A. Kiselev, A.S. Kumskov, R.M. Zakalyuhin, J.L. Hutchison, B. Freitag, A.S. Vinogradov Structure and electronic properties of AgX (X = Cl, Br, I)-intercalated single-walled carbon nanotubes, 2010, Carbon, v. 48 (10), pp. 2708-2721.
3. L.V. Yashina, A.A. Eliseev, M.V. Kharlamova, A.A. Volykhov, A.V. Egorov, S.V. Savilov, A.V. Lukashin, A.I. Belogorokhov, Growth and characterization of one-dimensional SnTe crystals within the single-walled carbon nanotube channels, Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115 (9), pp. 3578-3586.
4. A.A. Eliseev, L.V. Yashina, N.I. Verbitskiy, M.M. Brzhezinskaya, M.V. Kharlamova, M.V. Chernysheva, A.V. Lukashin, N.A. Kiselev, A.S. Kumskov, B. Freitag, A.V. Generalov, A.S. Vinogradov, Y.V. Zubavichus, E. Kleimenov, M. Nachtegaal, Interaction between single walled carbon nanotube and 1D crystal in CuX@SWCNT (X = Cl, Br, I) nanostructures, Carbon 2012, 50 (11) , pp. 4021-4039.

Иванов Владимир Константинович

Доктор химических наук, врио директора ИОНХ РАН, автор около 220 публикаций.

Научные интересы:
- химия твердого тела;
- химия редкоземельных элементов;
- функциональные наноматериалы, биоматериалы;
- фотокатализаторы, солнечная энергетика;
- сонохимия, химические процессы в микроволновом поле.

Избранные публикации:

1. В.К. Иванов, П.П. Федоров, А.Е. Баранчиков, В.В. Осико. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов // Успехи химии. 2014. Т. 83, № 12. С. 1204–1222.

2. Zholobak N.M., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Shaporev A.S., Polezhaeva O.S., Baranchikov A.Ye., Spivak N.Ya, Tretyakov Yu.D. UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions // J. Photochem. Photobiolog. B: Biology 2011. V. 102. P. 32–38.

3. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия // Успехи химии. 2009. Т.78. №9. С. 924–941.

4. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Сонохимический синтез неорганических материалов // Успехи химии. 2007. Т. 76. №2. С. 147–168.

5. Meskin P.E., Ivanov V.K., Barantchikov A.E., Churagulov B.R., Tretyakov Yu.D. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO_2, TiO_2, $NiFe_2O_4$ and $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ powders // Ultrasonics Sonochem. 2006. V.13. P.47–53.

Клямкин Семен Нисонович

Доктор химических наук (химия твердого тела), доцент кафедры химической технологии и новых материалов, автор более 90 статей и 13 патентов.

Научные интересы:

- материалы для хранения водорода: гидриды металлов, углеродные материалы, клатратные гидраты, металл-органические полимеры;
- механохимия: синтез гидридообразующих интерметаллических соединений, металл-углеродных и металл-полимерных композитов, активация металл-органических координационных полимеров;
- адсорбция газов: водород, метан и углекислый газ в пористых матрицах при высоких и сверхвысоких давлениях, гистерезис сорбции-десорбции;
- композитные мембранные материалы для газоразделения на основе гидридообразующих металлов и MOFs с полимерным связующим.

Избранные публикации:

1. E.A. Berdonosova, K.A. Kovalenko, E.V. Polyakova, S.N. Klyamkin, and V.P. Fedin. Influence of anion composition on gas sorption features of Cr-MIL-101 metal−organic framework. Journal of Physical Chemistry C, 119:13098–13104, 2015.

2. S.N. Klyamkin, S.V. Chuvikov, N.V. Maletskaya, E.V. Kogan, V.P. Fedin, K.A. Kovalenko, and D.N. Dybtsev. High-pressure hydrogen storage on modified MIL-101 metal–organic framework. International Journal of Energy Research, 38(12):1562–1570, 2014.

3. S.N. Klyamkin, M.Yu. Yablokova, L.G. Gasanova, A.V. Kepman, V.P. Fedin, and K.A. Kovalenko. Composite membranes containing metal–organic polymers: Morphology and gas transport properties. Petroleum Chemistry, 54(7):482–490, 2014.

4. V. Zadorozhnyy, S. Klyamkin, M. Zadorozhnyy, O. Bermesheva, and S. Kaloshkin. Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: Synthesis by mechanical alloying and compacting. International Journal of Hydrogen Energy, 37:17131–17136, 2012.

5. S.N. Klyamkin, E.A. Berdonosova, E.V. Kogan, K.A. Kovalenko, D.N. Dybtsev, and V.P. Fedin. Influence of MIL-101 doping by ionic clusters on hydrogen storage performance up to 1900 bar. Chemistry - An Asian Journal, 6(7):1854–1859, 2011.

Морозов Игорь Викторович

Ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии, доцент, доктор химических наук, соавтор около 80 научных статей.

Научные интересы:

- синтез неорганических соединений с функциональными свойствами;
- рост монокристаллов, исследование их структуры, термической устойчивости, магнитных и других физических свойств;
- особенно привлекает работа с «экзотическими» неустойчивыми на воздухе веществами (семейство 111 Fe-содержащих ВТСП, безводные нитраты и нитратные комплексы d- и f-элементов, трифлаты и трифторацетаты).

Избранные публикации:

1. Morozov Igor, Boltalin Alexander, Volkova Olga, Vasiliev Alexander, Kataeva Olga, Stockert Ulrike, Abdel-Hafiez Mahmoud, Bombor Dirk, Bachmann Anne, Harnagea Luminita, Fuchs Madeleine, Grafe Hans-Joachim, Behr Guenter, Klingeler Ruediger, Borisenko Sergey, Hess Christian, Wurmehl Sabine, Buechner Bernd Single Crystal Growth and Characterization of Superconducting LiFeAs. Crystal Growth and Design, 10, 4428, 2010.
2. Roslova M.V., Lebedev O.I., Morozov I.V., Aswartham S., Wurmehl S., Buechner B., Shevelkov A.V. Diversity of Microstructural Phenomena in Superconducting and Non-superconducting $Rb_xFe_{2-y}Se_2$: A Transmission Electron Microscopy Study at the Atomic Scale. Inorganic Chemistry, 52, 14419, 2014.
3. Volkova O., Morozov I., Shutov V., Lapsheva E., Sindzingre P., Cépas O., Yehia M., Kataev V., Klingeler R., Büchner B., Vasiliev A. Realization of the Nersesyan – Tsvelik model in $(NO)[Cu(NO_3)_3]$ Physical Review B, 82, 054413, 2010.
4. Morozov I.V., Fedorova A.A., Palamarchuk D.V., Troyanov S.I. Synthesis and crystal structures of zirconium(IV) nitrate complexes $(NO_2)[Zr(NO_3)_3(H_2O)_3](NO_3)_3$, $Cs[Zr(NO_3)_5]$, and $(NH_4)[Zr(NO_3)_5](HNO_3)$. Russian Chemical Bulletin, 54, 93, 2005.
5. Morozov I.V., Znamenkov K.O., Korenev Y.M., Shlyakhtin O.A. Thermal decomposition of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ at reduced pressures. Thermochimica Acta, 403, 173, 2003.

Напольский Кирилл Сергеевич

Ведущий научный сотрудник химического факультета МГУ, ассистент факультета наук о материалах. Кандидат химических наук. Автор более 70 статей и 14 патентов.

Научные интересы:
- электрохимические методы формирования наноструктур;
- пористые пленки анодного оксида алюминия;
- фотонные кристаллы, малоугловая дифракция;
- газовые сенсоры, литография, MEMS-технологии;
- пространственно-упорядоченные наносистемы, нанонити.

Избранные публикации:

1. K.S. Napolskii, I.V. Roslyakov, A.A. Eliseev, A.V. Petukhov, D.V. Byelov, N.A. Grigoryeva, W.G. Bouwman, A.V. Lukashin, K.O. Kvashnina, A.P. Chumakov, S.V. Grigoriev. Long-range ordering in anodic alumina films: a microradian X-ray diffraction study // Journal of Applied Crystallography, 2010, 43, pp. 531–538.
2. A. Bosak, I. Snigireva, K.S. Napolskii, A. Snigirev. High-Resolution Transmission X-ray Microscopy: A New Tool for Mesoscopic Materials // Advanced Materials, 2010, 22, pp. 3256–3259.
3. K.S. Napolskii, I.V. Roslyakov, A.Y. Romanchuk, O.O. Kapitanova, A.S. Mankevich, V.A. Lebedev, A.A. Eliseev. Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium // Journal of Materials Chemistry, 2012, v. 22, pp. 11922–11926.
4. A.A. Eliseev, N.A. Sapoletova, I. Snigireva, A. Snigirev, K.S. Napolskii. Electrochemical X-ray Photolithography // Angewandte Chemie International Edition, 2012, v. 51 (46), pp. 11602–11605.
5. A.P. Leontiev, O.A. Brylev, K.S. Napolskii. Arrays of rhodium nanowires based on anodic alumina: preparation and electrocatalytic activity for nitrate reduction // Electrochimica Acta, 2015, v. 155, pp. 466–473.

Пресняков Игорь Александрович

Доктор физ.-мат. наук, вед. н. с., заведующий лабораторией ядерно-химического материаловедения кафедры радиохимии. Соавтор около 160 статей и 3 книг.

Научные интересы:

- мессбауэровская диагностика электронных явлений, связанных с зарядовым, орбитальным и спиновым упорядочениями в твердофазных функциональных материалах;
- необычные зарядовые и спиновые состояния переходных металлов в соединениях, синтезированных при высоких давлениях;
- изучение магнитных материалов с фрустрированными обменными взаимодействиями и различными типами модулированной магнитной структуры;

Избранные публикации:

1. Verchenko V.Yu, Tsirlin A. A., Sobolev A.V., Presniakov I. A., Shevelkov Andrei V. Ferromagnetic Order, Strong Magnetocrystalline Anisotropy, and Magnetocaloric Effect in the Layered Telluride $Fe_{3-\delta}GeTe_2$ //Inorganic Chemistry 54 (2015) 8598-8607.
2. W. Yi, Y. Matsushita, Y. Katsuya, K. Yamaura, Y. Tsujimoto, I. Presniakov, A. Sobolev, Y. Glazkova, Yu. Lekina, N. Tsujii, S. Nimori, K. Takehana, Y. Imanaka, A. Belik. High-pressure synthesis, crystal structure and magnetic properties of $TlCrO_3$ perovskite// Dalton Transactions 44 (2015) 10785-10794.
3. Glazkova Y.S., Terada N., Matsushita Y., Katsuya Y., Tanaka M., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Belik A.A. High-pressure synthesis, crystal structures, and properties of $CdMn_7O_{12}$ and $SrMn_7O_{12}$ perovskites // Inorganic Chemistry 54 (2015) 9081-9091.
4. Wei Yi, Princep A. J., Yanfeng G., Johnson Roger D., Khalyavin D., Manuel P., Senyshyn A., Presniakov I. A., Sobolev A.V., Matsushita Y., Tanaka M., Belik A. A., and Boothroyd A.T. Sc_2NiMnO_6: A Double-Perovskite with a Magnetodielectric Response Driven by Multiple Magnetic Orders // Inorganic Chemistry 54 (2015) 8012-8021.
5. Wei Yi, Presniakov I.A., Sobolev A. V., Glazkova Y. S., Matsushita Y., Tanaka M., Kosuda K., Tsujimoto Y., Yamaura K., Belik A. A. Structure and cation distribution in perovskites with small cations at the A site: a case of $ScCoO_3$ // Science and Technology of Advanced Materials 16 (2015) 024801-024810.

Путляев Валерий Иванович

Доцент, кандидат химических наук, кафедра неорганической химии (химический факультет)/кафедра междисциплинарного материаловедения (факультет наук о материалах), автор более 150 статей.

Научные интересы:
- химия твердого тела;
- керамика, биоматериалы;
- электронная микроскопия неорганических материалов.

Избранные публикации:

1. П.В. Евдокимов, В.И. Путляев, В.М.Иевлев, Е.С. Климашина, Т.В. Сафронова. Остеокондуктивная керамика с заданной системой сквозных пор на основе смешанных фосфатов кальция и щелочных металлов. Доклады Академии Наук, Химическая технология, 460(6):677–681, 2015.
2. П.В. Евдокимов, В.И. Путляев, В.К. Иванов, А.В. Гаршев, Т.Б. Шаталова, Н.К. Орлов, Е.С. Климашина и Т.В. Сафронова. Фазовые равновесия в системах трикальциевый фосфат – смешанный фосфат кальция и натрия (калия). Журнал неорганической химии, 59(11):1462–1471, 2014.
3. M. Gafurov, G. Mamin, E. Klimashina, V. Putlayev, S. Orlinski., Combination of EPR Measurements and DFT Calculations To Study Nitrate Impurities in the Carbonated Nanohydroxyapatite, J. Phys. Chem. A, 118: 1519-1526, 2014.
4. E. S. Kovaleva, M. P. Shabanov, V. I. Putlyaev, Y. D. Tretyakov, V. K. Ivanov, and N.I. Silkin. Bioresorbable carbonated hydroxyapatite $Ca_{10-x}Na_x(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_2$ powders for bioactive materials preparation. Central European Journal of Chemistry, 7(2):168–174, 2009.
5. T.V. Safronova, V.I. Putlyaev, M.A. Shekhirev, Y.D. Tretyakov, A.V. Kuznetsov, and A.V. Belyakov. Densification additives for hydroxyapatite ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 29:1925–1932, 2009.

Румянцева Марина Николаевна

Доктор химических наук, профессор химического факультета. Общее число публикаций (WOS) 130.

Научные интересы:

- полупроводниковые оксидные нанокристаллические материалы для газовых сенсоров – синтез, структура, химия поверхности, функциональные свойства.

Избранные публикации:

1. Chizhov A.S., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Filatova D.G., Drozdov K.A., Krylov I.A., Abakumov A.M., Gaskov A.M. Visible light activated room temperature gas sensors based on nanocrystalline ZnO sensitized with CdSe quantum dots. Sens. Actuators B, 2014, v. 205, p. 305 – 312.

2. Marikutsa A.V., Rumyantseva M.N., Konstantinova E.A., Shatalova T.B., Gaskov A.M. Active sites on nanocrystalline tin dioxide surface: Effect of palladium and ruthenium oxides clusters. J. Phys. Chem. C, 2014, v. 118(37), p. 21541 – 21549.

3. L. Abello, B. Bochu, A. Gaskov, S. Koudryavtseva, G. Lucazeau, M. Rumyantseva. Structural characterization of nanocrystalline SnO_2 by X-Ray and Raman Spectroscopy. J. Solid State Chem., 1998, v. 135, p. 78-85.

4. M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, N. Rosman, T. Pagnier, J.R. Morante. Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO_2 prepared by wet chemical methods: correlations with the gas sensors performances. Chem. Mater., 2005, v. 17(4), p. 893-901.

5. V.V. Kovalenko, A.A. Zhukova, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, V.V. Yushchenko, I.I Ivanova, T. Pagnier. Surface chemistry of nanocrystalline SnO_2: Effect of thermal treatment and additives. Sens. Actuators B, 2007, v. 126, p. 52-55.

Соболев Алексей Валерьевич

Доцент кафедры радиохимии (лаборатория ядерно-химического материаловедения), кандидат химических наук.

Научные интересы:
- неорганическое материаловедение;
- синтез новых сложных оксидных систем;
- мессбауэровская спектроскопия.

Избранные публикации:

1. Presniakov I. A., Rusakov V. S., Demazeau G., Sobolev A. V., Glazkova Y. S., Gubaidulina T. V., Gapochka A. M., Volkova O. S., and Vasiliev A. N. // Magnetic exchange interactions and supertransferred hyperfine fields at ^{119}Sn probe atoms in $CaCu_3Mn_4O_{12}$ // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 024406-1-13.
2. Alonso J. A., Martinez-Lope M. J., Presniakov I. A., Sobolev A. V., Rusakov V. S., Gapochka A. M., Demazeau G., Fernandez-Diaz M. T. // Charge disproportionation in $RNiO_3$ (R = Tm, Yb) perovskites observed in situ by neutron diffraction and ^{57}Fe probe Mössbauer spectroscopy // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. № 18. P. 184111-1-12.
3. Yi Wei, Kumagai Y., Spaldin N. A., Matsushita Y., Sato A., Presniakov I. A., Sobolev A. V., Glazkova Ia. S., and Belik A. A. // Perovskite-structure $TlMnO_3$: a new manganite with new properties // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 9800-9808.
4. Glazkova Y. S., Terada N., Matsushita Y., Katsuya Y., Tanaka M., Sobolev A. V., Presniakov I. A., Belik A. A. // High-pressure synthesis, crystal structures, and properties of $CdMn_7O_{12}$ and $SrMn_7O_{12}$ perovskites // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 18. P. 9081-9091.
5. Wei Yi, Princep A. J., Yanfeng G., Johnson R. D., Khalyavin D., Manuel P., Senyshyn A., Presniakov I. A., Sobolev A. V., Matsushita Y., Tanaka M., Belik A. A., and Boothroyd A. T. // Sc_2NiMnO_6: a double-perovskite with a magnetodielectric response driven by multiple magnetic orders // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 16. P. 8012-8021.

Уточникова Валентина Владимировна

Кандидат химических наук, докторант МГУ, научный сотрудник ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН. Имеет 2 методических разработки, 8 российских и международных патентов и более 20 статей в рецензируемых журналах.

Люминесценция – уникальное явление, которое широко используется в различных областях нашей жизни и с которым знаком практически каждый. Однако не каждый понимает, что в действительности люминесценции - сложный процесс, без знания закономерностей которого им невозможно управлять.

В лекции будет рассказано об особенностях люминесценции органических и координационных соединений (КС) с акцентом на люминесценцию соединений лантанидов. Будут показаны физические закономерности люминесцентных свойств КС лантанидов и способы их варьирования путем дизайна и синтеза ярко люминесцирующих соединений.

Избранные публикации:

1. Oxana V. Kotova, V. Utochnikova et al., “Reactive Chemical Vapor Deposition (RCVD) of some non-volatile terbium aromatic carboxylate thin films”, J. Mater.Chem., 2012, 22, 4897-4903.

2. V. V. Utochnikova, A. S. Kalyakina et al., Luminescence enhancement of nanosized ytterbium and europium fluorides by surface complex formation with aromatic carboxylates // Journal of Luminescence. — 2015, doi:10.1016/j.jlumin.2015.03.033.

3. V. Utochnikova, A. Kovalenko et al. Highly NIR emitting lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-n-benzoylhydrazone // Dalton Transactions. — 2015, 44 (28), 12660-12669.

4. A. Y. Grishko, V. V. Utochnikova et al. Unusual luminescence properties of heterometallic REE terephthalates // European Journal of Inorganic Chemistry. — 2015, 10, 1660–1664.

5. A. S. Kalyakina, V. V. Utochnikova et al., Highly luminescent, water-soluble lanthanide fluorobenzoates: Syntheses, structures and photophysics, Part I: Lanthanide pentafluorobenzoates, Chemistry - A European Journal, 2015, Vol. 21, P. 1–13, doi:10.1002/chem.201501816.

Шляхтин Олег Александрович

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии, адрес личной страницы в базе «Истина»: http://istina.msu.ru/profile/olegshl/

Научные интересы:

- разработка методов синтеза современных неорганических материалов с использованием криохимических приемов и методов;
- поиск методов управления микроструктурой и структурно-чувствительными свойствами оксидных материалов.

Избранные публикации:

1. A A Kuznetsov, O A Shlyakhtin, N A Brusentsov, O A Kuznetsov, “Smart” mediators for self-controlled inductive heating, *Eur. Cells and Materials*, 2002, vol.3(2), pp. 75-77.
2. O. A. Shlyakhtin, K. H. Shin and Young-Jei Oh, Enhancement of low field magnetoresistance by chemical interaction in bulk composites $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrMeO_3$ (Me = Ti, Zr), *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 91, No. 10, pp. 7403-7405.
3. O.A. Shlyakhtin, Young Soo Yoon, Young-Jei Oh, Particle size control of $LiCoO_2$ powders by powder engineering methods, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, vol. 23, pp. 1893-1899.
4. O.A. Shlyakhtin, Young-Ah Jeon, Young Soo Yoon and Young-Jei Oh, Characterization of Nanocrystalline HT-$LiCoO_2$ Cathode Materials for Secondary Lithium Batteries, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 50, No. 2-3, pp. 509- 514.
5. O.A.Shlyakhtin, Sun-Hee Choi, Young Soo Yoon and Young-Jei Oh, Accelerated synthesis and electrochemical performance of $Li_{1+x}(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O_2$ cathode materials, *J. Power Sources*, 2005, vol. 141, No.1, pp. 122-128.
6. O. A. Shlyakhtin and Young-Jei Oh, Low Temperature Sintering of $Zn_3Nb_2O_8$ ceramics from fine powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, vol. 89**,** No. 11, pp. 3366-3372.
7. O.A. Brylev, O.A. Shlyakhtin, A.V. Egorov and Yu.D. Tretyakov, Phase formation and electrochemical properties of freeze dried LiV_3O_8, *J. Power Sources*, 2007, vol. 164, No. 2, pp. 868-873.

Тезисы докладов

СИНТЕЗ И МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ R_2NiMnO_6 (R = La, Sc), ДОПИРОВАННЫХ ЗОНДОВЫМИ АТОМАМИ ^{57}Fe

Акуленко А.А.

Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail alena.akula3@mail.ru

Перовскитоподобные оксиды образуют один из наиболее интересных классов материалов, имеющих разнообразные магнитные и электрические свойства. Особое внимание в последнее время уделяется смешанным или так называемым двойным перовскитам состава R_2NiMnO_6, где R – атом редкоземельного элемента, так как они являются мультиферроиками.

В работе представлены результаты исследования двойных перовскитов составов La_2NiMnO_6 и Sc_2NiMnO_6, допированных микроколичествами (2%) зондовых атомов ^{57}Fe. Образец Sc_2NiMnO_6 был синтезирован из стехиометрической смеси оксидов Sc_2O_3 (99,99%), NiO (99,9%) и MnO_2 (99,997%). Смесь помещали в платиновые капсулы и отжигали при 1373-1773 К в течение 2 часов при давлении 6 ГПа [1].

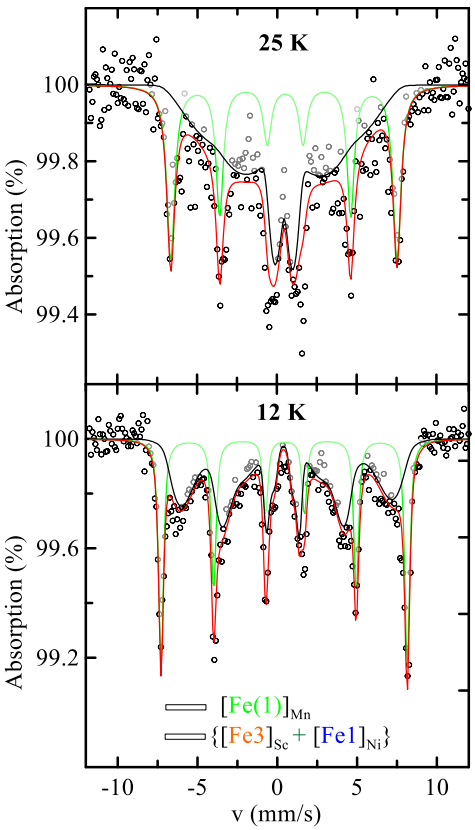


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe образца Sc_2NiMnO_6, измеренные ниже температуры магнитного упорядочения.

Данные мессбауэровского анализа фазы Sc_2NiMnO_6 в магнитной области температур показали сложную сверхтонкую магнитную структуру (рис. 1), отражающую неколлинеарную магнитную структуру вещества, которая ранее не была исследована. Причинами возникновения сложных магнитных структур могут быть как, собственно, влияния таких «небольших» по размерам ионов как Sc^{3+} и In^{3+}, так и примесные ионы ^{57}Fe, введенные в образцы. Для выявления степени влияния зондовых атомов железа на магнитную подсистему перовскитоподобных никелатов-манганитов нами было проведено исследование двойного перовскита La_2NiMnO_6, магнитная и кристаллическая структуры которого хорошо изучены методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe. La_2NiMnO_6 является коллинеарным ферримагнетиком с температурой

магнитного упорядочения $T_C = 280$К [2].

Для максимально равномерного распределения примесных атомов железа синтез образца La_2NiMnO_6:^{57}Fe проводили методом Печини с последующим прессованием в таблетку и отжигом при температуре 1600 К в течение 48 часов. В качестве прекурсоров использовали растворы нитратов соответствующих элементов.

Мессбауэровские спектры ^{57}Fe образца La_2NiMnO_6, измеренные выше температуры магнитного упорядочения, представляют собой суперпозицию двух близких по интенсивности квадрупольных дублетов (рис. 2). Оба квадрупольных дублета по значениям химических сдвигов могут быть отнесены к катионам Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии в октаэдрической кислородной координации. Для соотнесения квадрупольных дублетов катионам железа в двух неэквивалентных позициях структуры двойного перовскита нами был проведен полуэмпирический расчет параметров тензора градиента электрического поля. На основании этих расчетов было показано, что примесные катионы $^{57}Fe^{3+}$ в основном замещают катионы Ni^{2+}.

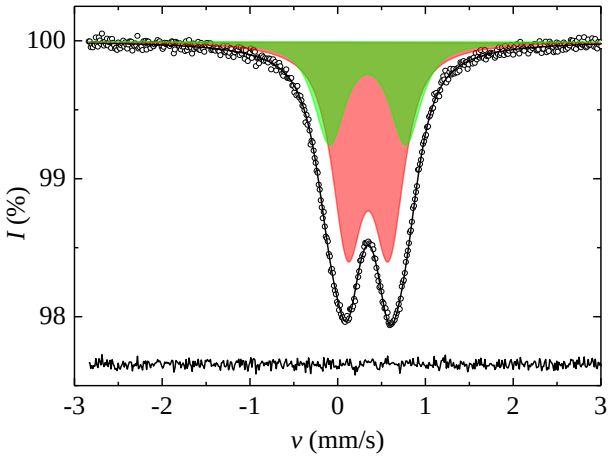


Рис. 2. Мессбауэровский спектр ^{57}Fe образца La_2NiMnO_6, измеренный выше температуры магнитного упорядочения.

Таким образом, в ходе работы было установлено, что зондовые атомы ^{57}Fe отображают особенности локальной кристаллографической структуры, а сложная магнитная структура спектров при низких температурах является откликом сложной неколлинеарной магнитной структуры перовскита Sc_2NiMnO_6.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 14-03-00768).

[1] Wei Yi, Andrew J. Princep, Yanfeng Guo, Roger D. Johnson, Dmitry Khalyavin, Pascal Manuel, Anatoliy Senyshyn, Igor A. Presniakov, Alexey V. Sobolev, Yoshitaka Matsushita, Masahiko Tanaka, Alexei A. Belik, Andrew T. Boothroyd. *Inorganic Chemistry 54 (16) (2015) 8012-8021*.

[2] Nyrissa S. Rogardo, Jun Li, Arthur W. Sleight, Mas A. Subramanian. *Advanced Materials 17 (2005) 2225-2227*.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ТРИФТОРИДА ЛАНТАНА В НЕПОЛЯРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Аносов А.А.[*], Гребенюк Д.И.[**], Цымбаренко Д.М. [*,**]

[*] *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail anosov@inorg.chem.msu.ru*

[**] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

В последние годы наночастицы получили широчайшее применение в медицине и технике благодаря их уникальным физико-химическим и оптическим свойствам. Исследование и усовершенствование методик синтеза позволяет использовать наноструктуры в новых областях и как альтернативу другим классам материалов в уже изученных областях применения. Так, например, токсичные квантовые точки могут быть вытеснены фторидами РЗЭ в области биомедицинских исследований как люминисцентные метки.

Интерес к синтезу наночастиц LaF_3 возник благодаря их потенциальному применению в оптике, в том числе в роли матриц для наноструктурных сцинтилляторов и апконверсии ИК излучения в видимую область, что требует высокой прозрачности получаемых образцов. Такая прозрачность может быть достигнута только в отсутствие примесей (таких как LaOF), которые образовываются при повышенной температуре из LaF_3 по реакциям замещения $LaF_3 + H_2O = LaOF + 2HF$. По этой причине приготовление устойчивых координационно-насыщенных безводных комплексов лантана со фторирующими лигандами выходит на первый план.

В рамках работы были использованы два метода синтеза тригидрата трифторацетата лантана по следующим реакциям:

1) $La_2O_3 + 6\ CF_3COOH = 2La(CF_3COO)_3(H_2O)_3$

2) $La_2(CO_3)_3 + 6\ CF_3COOH = 2La(CF_3COO)_3(H_2O)_3 + 3CO_2$

Полученные образцы трифторацетата лантана были исследованы методами рентгено-фазового анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа, согласно которым трифторацетат лантана получается только по реакции (2).

Для последующего синтеза образцы были дегидратированы в вакууме при температуре 100˚С. После удаления кристаллогидратной воды к веществу был добавлен растворитель (абсолютированый ацетонитрил) в атмосфере сухого аргона. В качестве нейтральных лигандов для увеличения стабильности и уменьшения гигроскопичности были выбраны диэтилен триамин (ДЭТА) и его О-донорный аналог, диглим. Лиганд добавлялся в соотношении 1:1 к лантановому комплексу.

$La(CF_3COO)_3 + x\ diglyme = La(CF_3COO)_3(diglyme)_x$

Из растворов были получены соединения составов $La(CF_3COO)_3(diglyme)_x$ и $La(CF_3COO)_3(DETA)_y$. Точные составы соединений будут уточнятся методом количественного ЯМР. Полученные комплексы были использованы как молекулярные прекурсоры для высокотемпературного термолиза в растворе октадецена при температуре 315˚С в атмосфере сухого аргона.

В результате термолиза были получены опалесцирующие дисперстные системы, на которых наблюдался эффект Тиндаля. Получившиеся наночастицы, очевидно, обладают качественной поверхностью и высоким дзета-потенциалом, что препятствует их осаждению в спирт с помощью центрифугирования для дальнейших исследований. Однако снижение вязкости октадецена с помощью разбавления, добавление спирта с последующей обработкой ультразвуком позволили получить устойчивые коллоидные растворы, пригодные для анализа методом динамического рассеяния света (DLS).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА (III/IV) КАК КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ЩТЭ

Антипин Д.М.*, Рябова А.С.**

**Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова,119991, Москва, Россия, e-mail: antipinden13@gmail.com*

***Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова,119991, Москва, Россия*

Топливные элементы (ТЭ) – одни из перспективных альтернативных химических источников энергии, в которых электроэнергия вырабатывается за счёт протекания окислительно-восстановительных реакций реагентов, подающихся на электроды извне. В ТЭ на анод подводится топливо (водород, метан или др.), а на катод - кислород. Процесс восстановления кислорода, являющийся одной из ключевых стадий в работе ТЭ, проходит с участием катализатора. На данный момент самыми эффективными катализаторами являются благородные металлы и их сплавы, что негативно сказывается на стоимости ТЭ. Однако было показано, что в щелочных топливных элементах (ЩТЭ) вместо дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов можно использовать оксиды переходных металлов. При этом наибольшей электрохимической активностью обладают соединения с катионом переходного металла в конфигурации d^4 [1].

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны различные соединения, содержащие в своем составе катионы Mn^{3+} (Mn_2O_3, MnOOH, Mn_3O_4), а также оксид MnO_2. Все оксиды, изученные в работе, были получены при термическом разложении образца MnOOH в различных условиях. MnOOH синтезировали при взаимодействии водного раствора $MnSO_4$ и сахарозы с раствором $KMnO_4$ в кислой среде (HNO_3) [2].

Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и термогравиметрии (ТГ). Изучен фазовый состав MnOOH представляющий собой γ-MnOOH (манганит) с небольшим количеством полиморфной модификации - α-MnOOH (гроутит) [3]. Изучено термическое разложение MnOOH на воздухе, в токе кислорода и аргона. Основными продуктами разложения на воздухе являются Mn_2O_3 и β-MnO_2, в то время как в аргоне - Mn_3O_4. На основании полученных результатов проведен выбор условий синтеза данных оксидов. Установлено, что образование Mn_2O_3 наблюдается при минимальной температуре 600°C на воздухе, тогда как MnO_2 – 240°C, а Mn_3O_4 – при минимальной температуре 600°C в атмосфере аргона. Микроструктура полученных оксидов изучена при помощи СЭМ, а площадь поверхности –

методом БЭТ. Методом циклической вольтамперометрии с вращающимся дисковым электродом установлено, что наибольшую электрохимическую активность в реакции восстановления кислорода демонстрирует Mn_2O_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант номер 13-03-91054-НЦНИ_а .

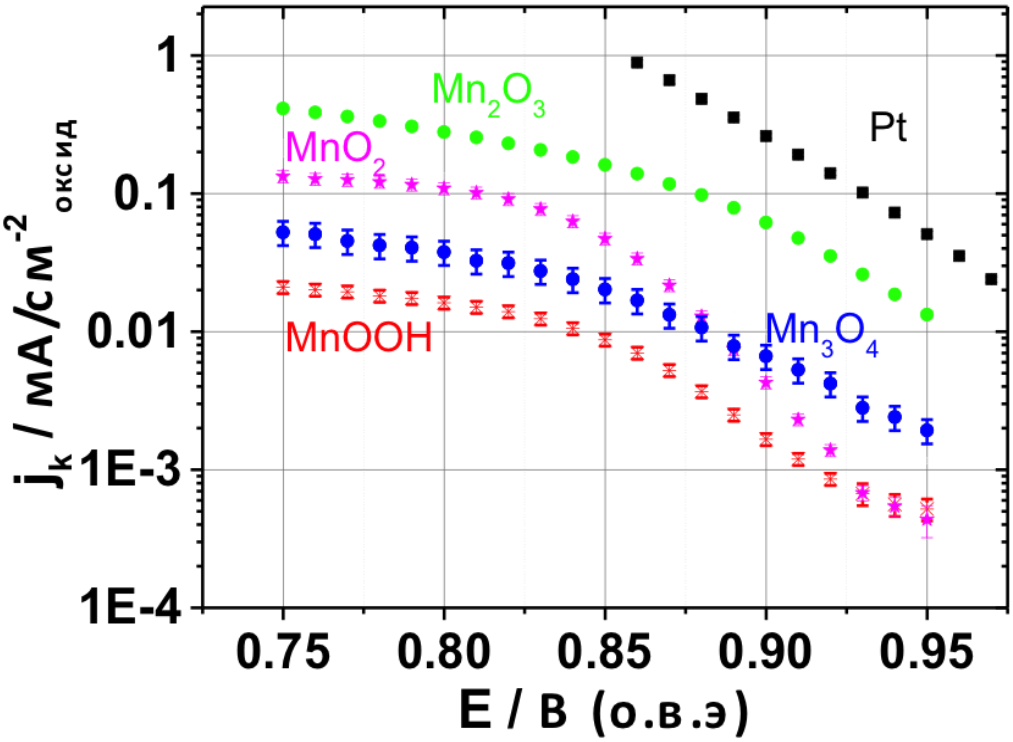


Рис.1. Зависимость кинетических токов от потенциала для оксидов марганца

[1] J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakarishi, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, Nature Chem. **3**, 546-550 (2011).

[2] V. M. B. Crisostomo, J. K. Ngala, S. Alia, A. Dobley, C. Morein, C. Chen, X. Shen, S. L. Suib, Chem. Mater. **19**, 1832-1839 (2007).

[3] T. Kohler, T. Armbruster, E. Libowitzky, J. Solid State Chem. **133**, 486-500 (1997).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИОДОСТУПНОГО НАНОРАЗМЕРНОГО МАГНЕТИТА

Анучина М.М.[*], Аброськин Д.П.[**], Панкратов Д.А.[*]

[*] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[**] *Факультет почвоведения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail:pankratov@radio.chem.msu.ru, anuchina_mariya@mail.ru

Одним из актуальных направлений неорганического синтеза является синтез таких наноразмерных материалов, которые имели бы практическую значимость и могли бы применяться в различных сферах науки и техники, материаловедения, медицины, агрохимии и пр. Так в последнее время значительное внимание уделяется органо-неорганическим наноразмерным веществам, из-за того, что в такой форме многие необходимые для полноценного развития растений элементы могут быть более биологически доступны [1]. Одним из компонентов, обеспечивающих биодоступность микроэлементов, могут являться гуминовые вещества (ГВ), биологическая значимость которых широко известна. Кроме того, известно, что гуминовые вещества играют важную роль в геохимической миграции различных элементов, и в частности железа.

Ранее [2], нами показано, что водные растворы гуминовых веществ могут являться реакционной средой для образования, формирования и стабилизации наноразмерных частиц магнетита (Fe_3O_4) из металлического железа. Синтез в указанной среде осуществляется при обычных условиях, не требуя дополнительных энерго- и ресурсо- затрат, и фактически моделирует некоторые коррозионные процессы существующие в почве [3]. Продолжительность формирования наночастиц магнетита из металлического железа составляет от двух до трех недель. Контроль за ходом синтеза может осуществляться как спектрофотометрическим (изменение интенсивности поглощения света растворенным гуминовым веществом), так и электрохимическим (изменение окислительно-восстановительного потенциала раствора) методами. Например, в указанных условиях из порошка восстановленного железа нами были получены водные суспензии, содержащие наночастицы магнетита с размерами от 45 до 90 нм. Образование наноразмерного магнетита подтверждено методами РФА, мессбауэровской спектроскопии и электронной микроскопии.

Биологическую доступность полученных по указанной выше методике препаратов, содержащих наноразмерный магнетит (нано-Fe_3O_4/ГВ), тестировали в сравнении с контрольными питательными средами без добавления железа и с добавлением комплексоната железа (III) на проростках пшеницы Triticum aestivum L. Показано, что препарат содержащий

наноразмерный магнетит стабилизированный гуминовыми веществами сильно сорбируется на корнях растений (рис.1), значительно повышая содержание железа в прикорневой области по сравнению с контрольными растворами. Это является косвенным свидетельством возможности применения препаратов, получаемых по предлагаемой методике, в качестве источника железа для растений, испытывающих его дефицит, например, в случае их заболевания хлорозом. Это подтверждается результатами анализа общего содержания железа во всей биомассе пшеницы после окончания эксперимента по тестированию биологической доступности (рис.2).

Рис.1. Корни пшеницы, выращенные в контрольном растворе комплексоната железа (III) (слева) или в присутствии нано-Fe_3O_4/ГВ (справа).

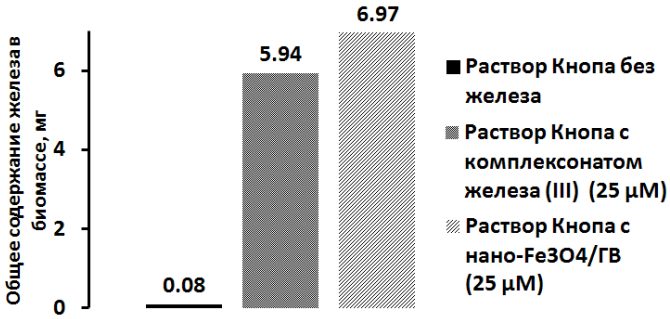


Рис.2. Зависимость общего содержания железа в корнях и побегах пшеницы от состава питательной среды.

Таким образом, в настоящей работе предложен метод синтеза из металлического железа и гуминовых веществ биодоступного наноразмерного смешанного оксида железа, охарактеризованы свойства получаемых продуктов (нано-Fe_3O_4/ГВ) и показана возможность их практического применения.

[1] Соркина Т.А., Куликова Н.А., Филиппова О.И., Панкратов, Д.А. Перминова И.В.,. Петросян В.С. Корректоры железодефицитного состояния растений на основе гуминовых веществ угля: получение и применение. // *Экология и промышленность России. - 2010. - № 2. - С. 33-36.*

[2] Анучина М.М., Панкратов Д.А., Северин А.В. Метод получения наночастиц Fe_3O_4 из металлического железа. / *Вторая всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении». Сборник тезисов. – Москва, Россия.- 2015. - С. 157-158.*

[3] Панкратов Д.А., Соркина Т.А., Карелина Е.Е., Анучина М.М., Ибрагимова З.Х. Моделирование окислительно-восстановительных превращений железа в органо-неорганических соединениях с гуминовыми веществами. / *XII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Сборник тезисов. – Суздаль, Россия. – 2012.- С.137-137.*

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЦЕОЛИТА NaA В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ НА ПРОВОДЯЩИХ ПОРИСТЫХ ПОДЛОЖКАХ

Артюшевский Н.А., Коложвари Б.А., Федосов Д.А.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
e-mail naartsiusheuski@gmail.com

Цеолиты – кристаллические алюмосиликаты с упорядоченной системой каналов молекулярного размера – в последнее время активно используются в качестве защитных, мембранных, каталитических, сенсорных и сорбционных покрытий различных материалов[1].

В настоящей работе изучалась кристаллизация слоя цеолита NaA во внешнем электрическом поле на пористых подложках из нержавеющей стали 316L со средним размером пор 3 мкм. Внешнее электрическое поле прикладывалось *in situ*. Процессы, протекающие на подложке в синтетическом растворе и совпадающем по pH растворе гидроксида натрия, регистрировались в виде вольтамперограмм. Для сравнения также были получены образцы с предварительным электрофоретическим нанесением кристаллов-зародышей фазы NaA и последующей кристаллизацией.

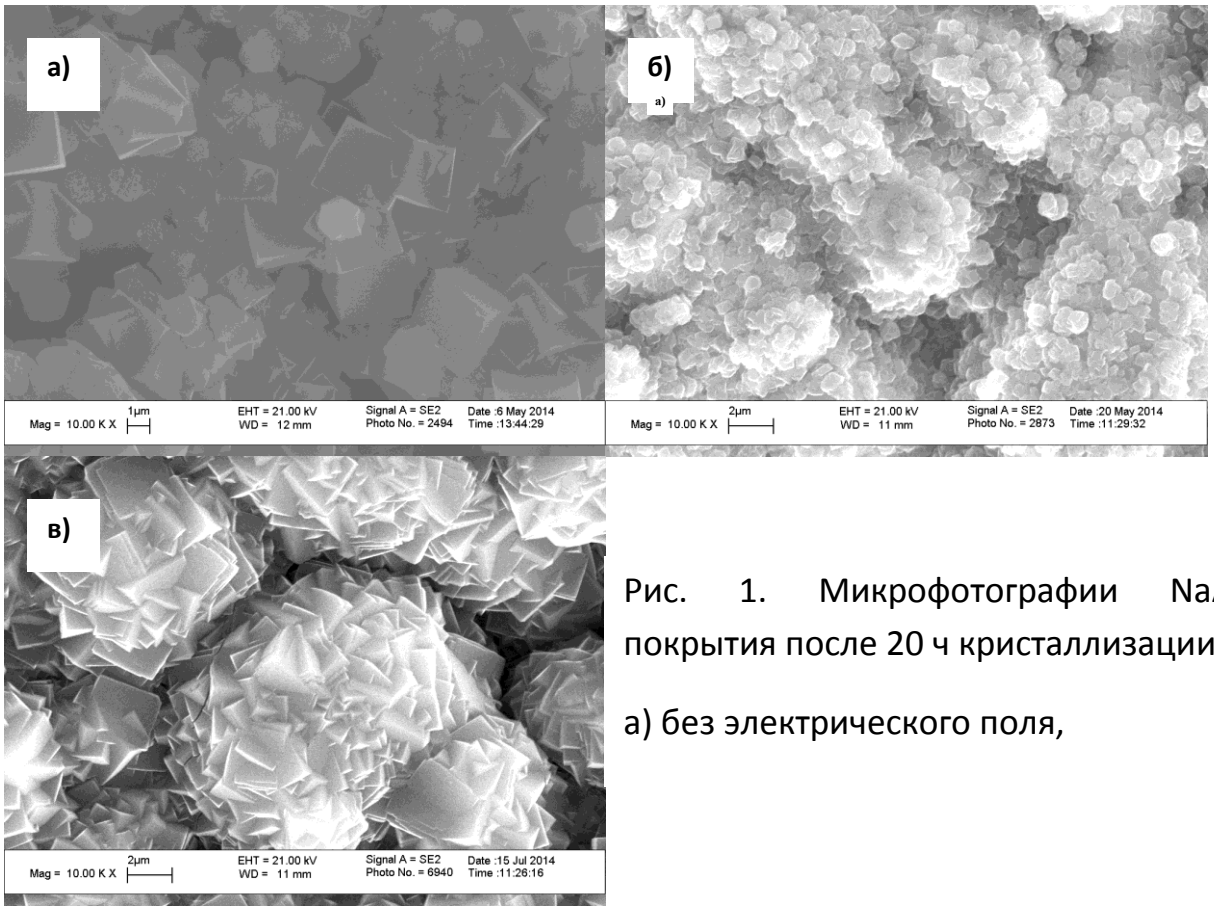


Рис. 1. Микрофотографии NaA покрытия после 20 ч кристаллизации

а) без электрического поля,

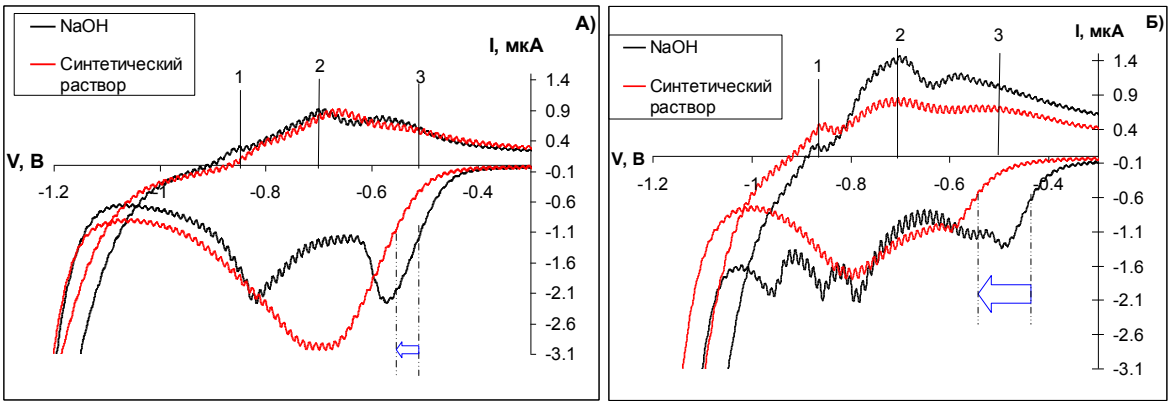


Рис. 2. Вольтамперограммы подложки в синтетическом растворе и растворе гидроксида натрия с одинаковым pH при температуре а) 25 °C, б) 50 °C. Цифрами отмечены стандартные потенциалы следующих процессов:

1) $Fe+2OH^-=Fe(OH)_2+2e^-$

2) $Fe+3OH^-=Fe(OH)_3+3e^-$

3) $Fe(OH)_2+OH^-=Fe(OH)_3+e^-$

Без электрического поля зародышевые центры на подложке формируются спонтанно, и, как следствие, цеолитный слой состоит из крупных кристаллов (рис. 1 а). При синтезе цеолита на подложке с предварительно нанесенными зародышами размер кристаллов заметно меньше, при этом отчетливо прослеживается исходная морфология подложки (рис.1 б). Это объясняется большей концентрацией центров кристаллизации во втором случае. Наиболее плотное цеолитное покрытие формируется при приложении внешнего электрического поля на начальном этапе синтеза (рис.1 в). При анодировании подложки образуются малорастворимые силикаты железа, на которых преимущественно происходит кристаллизация цеолита. Это подтверждается вольтамперограммами (рис. 2): в синтетическом растворе наблюдается смещение волн восстановления железа в более отрицательную область, которое возрастает при увеличении температуры.

Таким образом, одностадийная кристаллизация с приложением электрического поля может рассматриваться как более технологичный метод получения цеолитного покрытия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).

[1] M.P. Pina, et al. Microporous and Mesoporous Materials 144 (2011) 19–27

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПАРАЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФТОРБЕНЗОАТОВ ЛАНТАНИДОВ

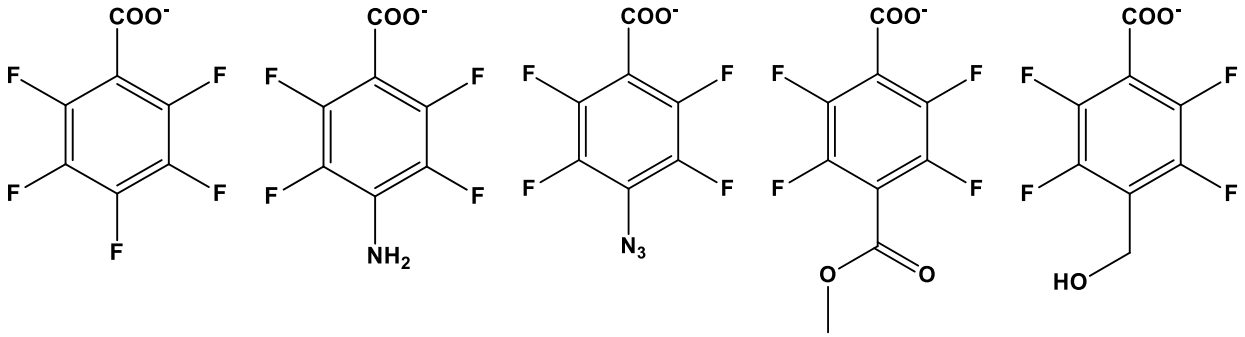
Асландуков А.Н.*, Солодухин Н.Н.**, Калякина А.С.*, Зайцев К.В.**, Уточникова В.В.*

**Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

***Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Особый интерес в качестве люминесцентных материалов для биовизуализации представляют координационные соединения лантанидов, так как они обладают большими временами жизни возбужденного состояния и большим Стоксовским сдвигом. Для адресной доставки к изучаемым тканям необходимым требованиям к люминофору является наличие в составе лиганда функциональной группы для его дальнейшего связывания с антителом. В качестве таких функциональных групп могут быть выбраны гидроксиметильная, амино- и азидо-группы.

Пентафторбензоаты лантанидов уже зарекомендовали себя как стабильные, ярко люминесцирующие и нетоксичные материалы [1], поэтому в качестве лигандов в нашей работе были выбраны пентафторбензоат-анион (**pfb**$^-$) и его производные **pam**$^-$, **paz**$^-$, **pmc**$^-$ и **phm**$^-$ (Рис.1).



pfb$^-$ **pam**$^-$ **paz**$^-$ **pmc**$^-$ **phm**$^-$

Рис.1 Органические лиганды **Carb**$^-$, использованные в работе

Важно отметить, что модифицирование лиганда может существенно влиять на люминесцентные свойства координационных соединений. Поэтому целью работы стало изучение влияния введения различных заместителей в пара-положение пентафторбензоат-аниона на люминесцентные свойства комплексов тербия и европия.

Комплексы были синтезированы в водной и органической среде и перекристаллизованы из воды. В зависимости от условий кристаллизации были получены комплексы различного гидратного состава: при быстром

упаривании выделены дигидраты Ln(**Carb**)$_3$(H_2O)$_2$, а при медленном - тетра- и гексагидраты состава Ln(**Carb**)$_3$(H_2O)$_x$ (x = 4, 6) в виде монокристаллов.

По данным рентгеноструктурного анализа установлено биядерное строение комплексов Ln$_2$(**pam**)$_6$(H_2O)$_8$ (Ln=Eu, Tb) и моноядерное строение комплекса Tb(**paz**)$_3$(H_2O)$_6$. Особое влияние пара-заместитель оказывает на кристаллическую упаковку: так, Tb(**paz**)$_3$(H_2O)$_6$ имеет слоистую структуру, в которой слои соединены за счет азид-азидного взаимодействия.

Все люминесцентные свойства изучались для порошков, поскольку они обладают меньшим гидратным составом. В отсутствии структурных данных состав полученных комплексов, приписывали по совокупности данных термического и элементного анализов, ^{19}F ЯМР спектроскопии и спектроскопии MALDI. Положения триплетных уровней лигандов **pam**$^-$, **pcm**$^-$ и **phm**$^-$ были рассчитаны по спектрам низкотемпературной люминесценции комплексов гадолиния. Оказалось, что они совпадают с положением T_1(**pfb**$^-$) и составляет 20400 см$^{-1}$.

В соответствии с полученными данными, комплексы тербия с **pam**$^-$, **pmc**$^-$ и **phm**$^-$ обладают интенсивной люминесценцией, так как энергия резонансного уровня Tb^{3+} E($^5D_4$)= 20400 см$^{-1}$ совпадает с положениями триплетных уровней лигандов, вследствие чего перенос энергии с лиганда на металл идет очень эффективно. Аналогичная картина наблюдаются в случае комплексов европия с **pmc**$^-$ и **phm**$^-$, так как энергия нижнего возбужденного состояния Eu^{3+} E($^5D_0$)=17200 см$^{-1}$ лежит ниже, чем энергии триплетного состояния лигандов 20400 см$^{-1}$. В то же время для Eu(**pam**)$_3$(H_2O)$_2$ удалось зарегистрировать люминесценцию лишь при низкой температуре. Мы предполагаем, что это связано с наличием в этом комплексе состояния с переносом заряда с лиганда на металл (LMCT). Комплексы Eu(**paz**)$_3$(H_2O)$_2$ и Tb(**paz**)$_3$(H_2O)$_2$ не обладают люминесценцией, как и Gd(**paz**)$_3$(H_2O)$_2$. Таким образом было показано, что азидо-группа является универсальным гасителем люминесценции на ряду с нитро- и амино-группами [2].

Для всех люминесцирующих комплексов были определены характерные времена жизни возбужденного состояния и квантовые выходы люминесценции, которые сравнивались с таковыми для пентафторбензоатов. Оказалось, что комплексы тербия обладают высокими квантовыми выходами, а квантовый выход Tb(**pmc**)$_3$(H_2O)$_2$ составляет 62%, что более чем в 1.5 раза выше такового для пентафторбензоата.

[1] A.S. Kalyakina et al., J.Chem. Eur. (2015) doi:10.1002/chem.201501816.

[2] (а)V.Tsaryuk et al., J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 239 (2012) 37–46.

(б) E.R. Souza et al., J.Lumin. (2015) doi:10.1016/j.jlumin.2015.03.032.

ПОИСК СЕЛЕНИТОВ ЖЕЛЕЗА, КАК ВЕЩЕСТВ С ВОЗМОЖНЫМ НИЗКОРАЗМЕРНЫМ МАГНЕТИЗМОМ

Ахроров А. Ю.* Бердоносов П.С**

*Факультет наук о материалах Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail akhrorov.akhmad@mail.ru

** Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

В настоящее время становится актуальной задача поиска веществ, в которых магнитное поведение определяется не классическим магнитным доменом, а группировками, цепями или слоями из магнитных ионов. Такие вещества называются низкоразмерными магнетиками. Интерес к подобным объектам обуславливается возможностью практической реализации на них квантовых вычислений или теоретической возможностью управлением физическими свойствами, например, теплопереносом, под воздействием магнитного поля.

До настоящего времени основным объектом для исследования низкоразмерного магнетизма являлись соединения Cu(II) или в меньшей степени Ni(II), для которых реализуются электронные конфигурации со спином S = 1/2 и S = 1, соответственно. Для подобных систем разработаны теоретические модели, которые удовлетворительно описывают их поведение. В настоящей работе нами предполагается провести поиск селенитов железа, и изучить их магнитное поведение. Интерес к этим объектам обусловлен тем, что ион Fe^{3+} обладает большим значением спина S= 5/2, и при этом в последнее время в литературе появился ряд работ, в которых указывается, что эти ионы могут образовывать низкоразмерные магнитные подсистемы [1-3]. Выбор селенитов основывается на том, что группировка SeO_3^{2-} обладает ярковыраженной стереохимически активной электронной парой, и наличие таких структурных единиц способствует тому, что кристаллическая структура селенитов содержит пустоты, каналы или в некоторых случаях слои. Такое кристаллохимическое строение должно способствовать тому, чтобы магнитные ионы тоже располагались в структуре в виде низкоразмерных подсистем, например, цепочек.

Еще одним фактором, обуславливающим возможность обнаружения новых селенитов железа, является то, что в литературе до настоящего времени описано всего две стехиометрии $Fe_2O(SeO_3)_2$ [4] и $Fe_2(Se_2O_5)_3$ [5],

тогда как в системе Fe_2O_3 – TeO_2 наблюдается образование фаз Fe_2TeO_5, $Fe_2Te_3O_9$ и $Fe_2Te_4O_{11}$ [6-8]. Данных по комплексному изучению системы Fe_2O_3—SeO_2 нам не удалось обнаружить в литературе. Селен и теллур находятся в одной группе периодической системы и, подчас, образуют изоформульные соединения, которые могут быть изоструктурными, а могут и отличаться по строению. Магнитное поведение фазы $Fe_2O(SeO_3)_2$ в литературе не описывается.

В настоящий момент нами методом РФА устанавливаются фазовые соотношения в системе Fe_2O_3 – SeO_2 и предпринимаются попытки получения однофазного образца соединения состава $Fe_2O(SeO_3)_2$ для характеризации его магнитных свойств.

[1] Sh. Hu, M. Johnsson, J. M. Law, J. L. Bettis Jr., M.-H. Whangbo, R. K. Kremer *Inorganic Chemistry 53 (2014) 4250−4256*.

[2] P. S. Berdonosov, E. S. Kuznetsova, V. A. Dolgikh, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, A. V. Olenev, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, K.V. Zakharov, E. A. Zvereva, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev *Inorganic Chemistry 53 (2014) 5830−5838.*

[3] H. Lu, T. Yamamoto, W. Yoshimune, N. Hayashi, Y. Kobayashi, Y. Ajiro, H. Kageyama *Journal of the American Chemical Society 137 (2015) 9804-9807.*

[4] G. Giester *Zeitschrift fuer Kristallographie 211 (1996) 603-606*

[5] A.M. Lafront, J. Bonvoisin, J. C. Trombe *Journal of Solid State Chemistry 122 (1996) 130-138.*

[6] J.C. Jumas, M. Wintenberger, E. Philippot *Materials Research Bulletin 12 (1977) 1063-1070.*

[7] M. Wintenberger, J.C. Jumas *physica status solidi 68 (1981) 11-18.*

[8] J.C. Jumas, L. Fournes, S. M. Wintenberger, E. Philippot *Journal of Solid State Chemistry 39 (1981) 39-48.*

ВВЕДЕНИЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА В ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ КАНАЛЫ ГИДРОКСИАПАТИТА

Бабешкин К.А.*, Зыкин М.А.**, Казин П.Е.*

**Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail bkonstantan@yandex.ru*

***Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Соединения со структурой гидроксиапатита, содержащие в гексагональных каналах ионы 3d-элементов, формально замещающие протоны, представляют большой интерес как потенциальные пигменты и мономолекулярные магниты [1,2]. Из кобальтсодержащих соединений ранее был известен только стронциевый фосфат [3]. В настоящей работе впервые получены образцы кальциевого гидроксиапатита, содержащего ионы Co^{2+} в гексагональных каналах.

Образцы номинального состава $Ca_{10}(PO_4)_6(Co_xOH_{1-2x})_2$, где x = 0.02 (**I**), 0.2 (**II**) и 0.5 (**III**), синтезировали твердофазным методом из смеси $CaCO_3$, $CoCO_3$ и $(NH_4)_2HPO_4$ с окончательной термообработкой спрессованных таблеток при 1200°C с закалкой на воздух. Образцы исследовали методом рентгеновской дифракции порошков с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX-2500 (излучение CuKα). Образцы **I** и **II** представляют собой практически чистую фазу апатита, в образце **III** обнаружена примесь CoO. Кристаллическая структура соединений уточнена методом Ритвельда с использованием программы Jana2006 в пространственной группе $P6_3/m$.

Путем уточнения заселенности позиций атомов установлено, что ионы кобальта внедряются в гексагональные каналы в количестве несколько меньшем номинального: x = 0.013(7), 0.15(1) и 0.19(1) в **I**, **II** и **III** соответственно, что свидетельствует об ограниченной растворимости оксида кобальта в гидроксиапатите с предельным $x \sim 0.2$. Параметры решетки соединений составляют: **I** – a = 9.4182(2) Å, c = 6.8860(2) Å; **II** – a = 9.4180(2) Å, c = 6.9102(2) Å; **III** – a = 9.4146(2) Å, c = 6.9111(2) Å. С внедрением ионов кобальта параметр решетки a почти не меняется, тогда как c немного увеличивается, что сравнимо с разнонаправленным изменением этих параметров в стронциевом аналоге [3]. Атом кобальта смещается примерно на 0.5 Å в плоскости ab от частной позиции (0,0,0), также как и было обнаружено в стронциевом апатите [3]. Таким образом, кобальт находится в координации всего двумя атомами кислорода, образуя необычный изогнутый (под углом около 140°) анион $[OCoO]^{2-}$. Отклонение от линейной координации может объясняться эффектом Реннера-Теллера, связанного со снятием орбитального вырождения в линейно координированном ионе Co^{2+}.

Центр электронной плотности атомов кислорода, находящихся внутри канала, смещается от **I** к **III** с позиции (0,0,0.192) до позиции (0,0,0.206). Так как эта позиция представляет собой усредненное положение атомов кислорода гидроксида и кислорода, входящего в состав $[OCoO]^{2-}$, можно утверждать, что реальная длина связи Co-O больше, чем наблюдаемое среднее расстояние Co-O 1.5 Å. Заметного изменения положения других атомов в кристаллической решетке с введением кобальта не происходит.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 14-03-00643_а.

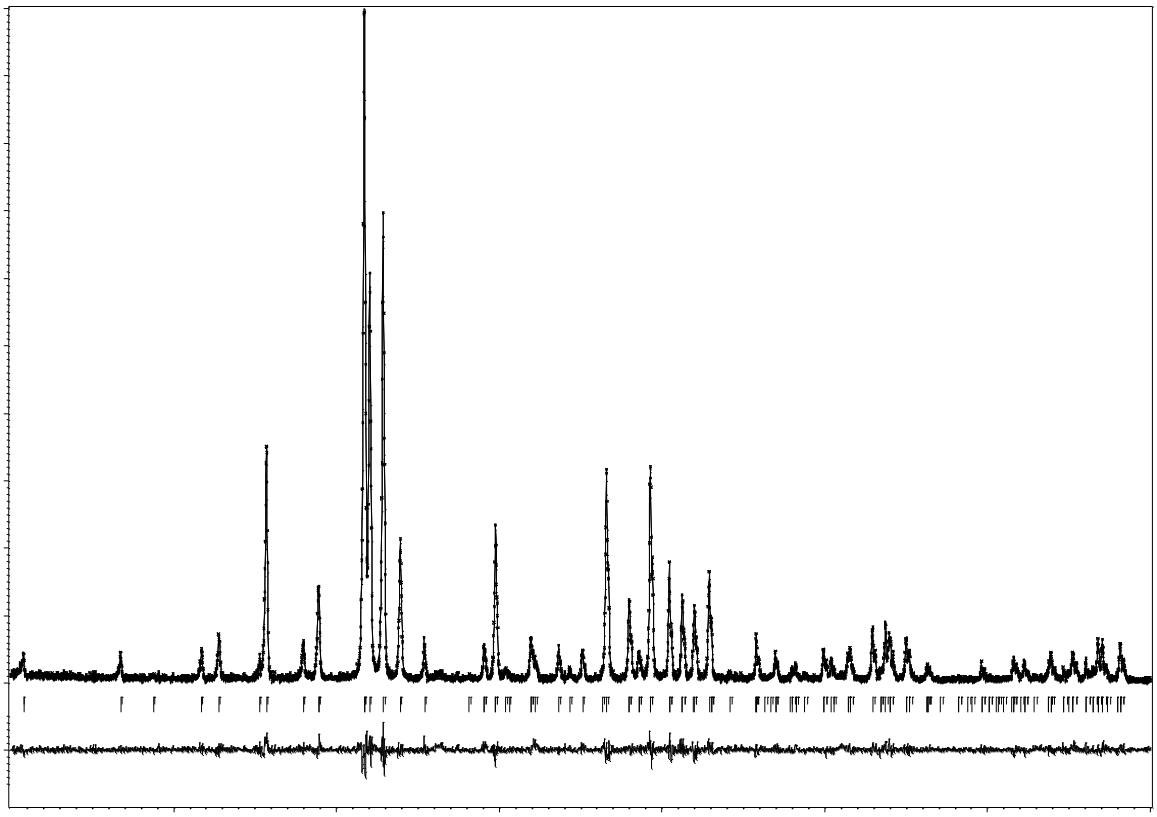


Рис. 1. Экспериментальная, рассчитанная и разностная дифрактограммы образца **III**. Рассчитанные положения отражений апатита отмечены штрихами.

[1]. P.E.Kazin, A.S.Karpov, M.Jansen, J.Nuss, Yu.D.Tretyakov. *Z. Anorg. Allgem. Chem. 629 (2003) 344-352.*

[2]. P.E.Kazin, M.A.Zykin, Y.V.Zubavichus, O.V.Magdysyuk, R.E.Dinnebier, M.Jansen. *Chem. Eur. J. 20 (2014) 165-178.*

[3]. P.E.Kazin, O.R.Gazizova, A.S.Karpov, M.Jansen, Yu.D.Tretyakov. *Solid State Sci. 9 (2007) 82-87.*

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕГЕНЕРАЦИИ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Бабичев И.В., Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Дремин М.В., Ильин А.П.

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, г Иваново, Россия, e-mail ilyin@isuct.ru

Для осуществления процесса регенерации отработанного промышленного железо-молибденового катализатора проводилось его разделение на составляющие компоненты Fe_2O_3 и MoO_3 с помощью азотной кислоты, а затем растворов аммиака. Изменение последовательности ведет к затруднению растворения оксида железа. Были исследованы кинетические закономерности растворения Fe_2O_3 и MoO_3 в азотной кислоте и растворах аммиака соответственно.

Получение железо-молибденового катализатора базируется на процессе соосаждения солей нитрата железа и парамолибдата аммония по следующей реакции:

$$14Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 3(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O =$$

$$7Fe_2(MoO_4)_3 + 18NH_4NO_3 + 24NO_2 + 6O_2 + 138H_2O$$

Образцы синтезированного катализатора подвергались промывке горячей водой для удаления примеси NH_4NO_3. Анализ промывных вод показал присутствие в них молибдена и железа. С ростом pH содержание молибдена в сточных водах увеличивается вследствие того, что часть его остается в растворе в виде не прореагировавшего гептамолибдата аммония. Содержание железа с ростом pH уменьшается и при pH равных 8,5 и 10 железо в сточных водах не обнаружено.

Для формирования кристаллической структуры молибдата железа необходимо прокаливание. Осажденные образцы прокаливались при температуре 450°С в течение 6 ч. Установлено, что в процессе термической обработки образцов полученных при pH = 2, 4, 6 происходит кристаллизация фаз молибдата железа и оксида молибдена (Рис. 1). Следует также отметить, что с ростом pH интенсивность рефлексов молибдата железа уменьшается и практически полностью отсутствует свободный MoO_3. Прокаливание образцов полученных при pH равном 8,5 и 10 не приводит к кристаллизации фаз $Fe_2(MoO_4)_3$ и MoO_3.

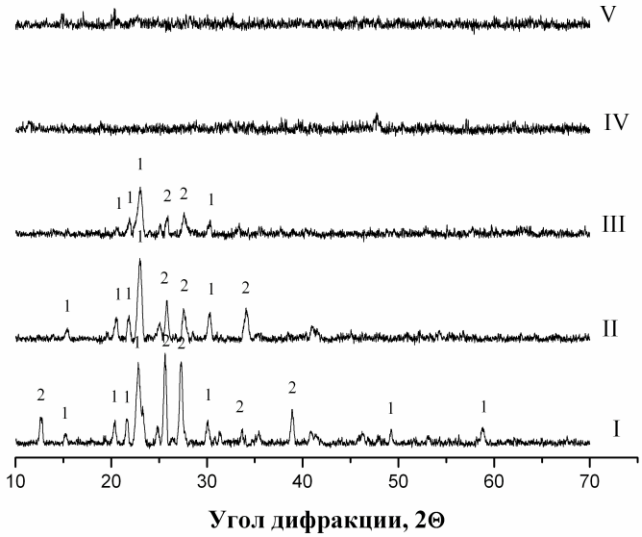


Рис. 1 Рентгенографический анализ образцов осажденного железо-молибденового катализатора в зависимости от pH: I - pH=2; II – pH=4; III – pH=7; IV – pH=8,5; V – pH=10
1 – $Fe_2(MoO_4)_3$; 2 – MoO_3.

Согласно данным дифференциально-термического анализа образца полученного при pH = 2 процесс прокаливания сопровождается пятью тепловыми эффектами. Первый тепловой эффект (I) – эндотермический, лежащий в области температур 61-179°, обусловлен удалением химически несвязанной воды. Этот тепловой эффект наблюдается и у образцов, полученных при pH = 4 и 7. Второй (II) и третий (III) тепловые эффекты – экзотермические, лежащие в области температур 314-365° и 376-395°, обусловлены кристаллизацией MoO_3 и $Fe_2(MoO_4)_3$, соответственно. Эти два тепловых эффекта также характерны для образца полученного при pH = 4. Четвертый тепловой (IV) – экзотермический, лежащий в области температур 721-769°, обусловлен возгонкой MoO_3. Термическое разложение образца полученного при pH = 7 сопровождается двумя тепловыми эффектами. Пятый (V) и шестой (VI) тепловые эффекты – экзотермические, лежащие в области температур 399-442° и 600-646°, обусловлены кристаллизацией $Fe_2(MoO_4)_3$.

При выполнении исследования каталитической активности образцов в реакции парциального окисления метанола до формальдегида температура в реакторе варьировалась от 200 до 350°С. Наибольшая производительность формальдегида наблюдалась у образцов полученных при pH=2 (Рис. 5), так при температуре 350°С она составляла 10,12 мкмоль/г·с. Дальнейшее увеличение pH приводило к снижению производительности по формальдегиду. Например, при той же температуре и pH=10 производительность снизилась до 6,49 мкмоль/г·с.

СИНТЕЗ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ЗОЛОТА

Бахия Т., Климонский С.О.

Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail crbakhia@list.ru

За последние 30 лет в оптике появился ряд новых понятий, таких как *фотонные кристаллы* - периодические структуры, в которых формируются разрешенные и запрещенные фотонные зоны; *квантовые фотонные кристаллы* - фотонные кристаллы с введенными полупроводниковыми или металлическими квантовыми точками; *квантиты* – диэлектрические оптические материалы с периодически расположенными квантовыми точками полупроводников или металлов [1,2]. Свойственное квантитам сочетанием фотонно-кристаллических свойств с высокой прозрачностью обусловливает интерес к данным материалам. Совсем недавно как в квантитах [2], так и в традиционных фотонных кристаллах опалового типа [3] был обнаружен новый физический эффект, названный конверсионным отражением света. В связи с этим целью нашей работы стало получение фотонных кристаллов и квантитов разного состава и структуры и поиск в них конверсионного отражения. С этой целью были изготовлены пленки синтетических опалов; пленки инвертированных опалов из фоторезиста; синтезированы квантовые точки золота; изготовлены квантовые фотонные кристаллы и квантиты на основе инвертированных опалоподобных структур и квантовых точек золота.

Синтез сферических микрочастиц SiO_2 велся методом многоступенчатого доращивания коллоидных наночастиц, полученных путем гидролиза тетраэтоксисилана ($Si(OC_2H_5)_4$) в щелочной среде. Метод доращивания зародышей позволяет получать сферические микрочастицы заданного размера со стандартным отклонением диаметров менее 5% [4]. Формирование коллоидных кристаллов проводили методом вертикального осаждения. Для получения квантовых точек золота размером приблизительно 20-30 нм нами был применен цитратный метод Туркевича [5], заключающийся в химическом восстановлении галогенидов золота при помощи цитрата натрия. После инвертирования с помощью фоторезиста ETPTA и введения квантовых точек золота в инвертированные образцы нами были получены квантовые фотонные кристаллы. Далее путем заполнения пустот квантовых фотонных кристаллов тем же фоторезистом нами были получены квантиты нового типа.

Как следует из рис. 1, инвертированные образцы имеют связанный с фотонной стоп-зоной пик отражения при длине волны света около 550 нм. Введение наночастиц золота сначала приводит к уменьшению высоты пика,

поскольку наночастицы поглощают и рассеивают свет. Однако при дальнейшем увеличении их количества пик отражения начинает расти вследствие увеличения оптического контраста.

Исследование оптических свойств квантитов из фоторезиста с наночастицами золота показало, что они обладают фотонной стоп-зоной при длине волны света около 690 нм.

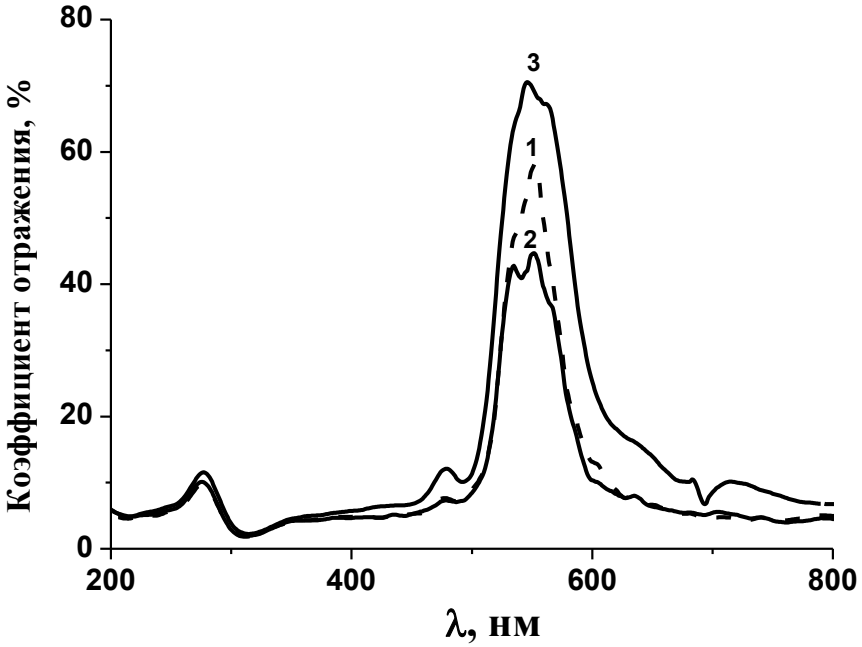


Рис 1. Спектры отражения пленок инвертированных фотонных кристаллов, снятые под углом 8° к нормали: 1 – без наночастиц золота; 2 – после 25-кратного и 3 – после 50-кратного пропитывания в коллоидном растворе золота с последующим промыванием в водно-спиртовой смеси.

[1] В.С. Горелик, Ю.П. Войнов, Г.А. Емельченко, В.М. Масалов. Неорган. Матер. 46 (2010) 574-578.

[2] V.S. Gorelik, Physics of Wave Phenomena 20(4) (2012) 270-277.

[3] В.С. Горелик, Л.С. Лепнев, А.О. Литвинова. Неорган. матер. 50 (2014) 1086-1090.

[4] С.О.Климонский, Т.Бахия, А.В.Кнотько, А.В.Лукашин. Доклады АН, 457(1) (2014) 50-52.

[5] John Turkevich, Peter Cooper Stevenson and James Hillier. Discussions Faraday Soc. No 11 (1951) 55-75.

КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ ПРИМЕСЕЙ В $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-\delta}$

Белова Е.И.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия,
e-mail: elizaveta.belova@outlook.com

Твердые растворы $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-\delta}$ известны как первые медь-оксидные высокотемпературные сверхпроводники. Синтез $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-\delta}$ обычно включает использование углеродсодержащих прекурсоров, что может привести к карбонатному загрязнению образцов. Образование оксокарбонатов наиболее характерно для соединений бария ввиду их высокой термической устойчивости. Выявление примесей оксокарбоната представляет собой трудноразрешимую задачу.

В работе ставится задача качественного и количественного определения карбонатов в образцах $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-\delta}$. С использованием методов РФА, ИК-спектрометрии, а также аналитических методов определения примесей карбонатов.

Для анализа образцов методами РФА и ИК-спектроскопии кроме образцов, синтезированных с использованием углерод-содержащих прекурсоров, были получены контрольные образцы в условиях, исключающих какое-либо карбонатное загрязнение.

Согласно данным РФА во всех случаях были получены однофазные образцы с практически одинаковыми параметрами *a*. Параметры образца полученного из пероксида бария составляли a = 3.79520(4), c = 13.3441(2), а из карбоната бария - a = 3.79550(4), c = 13.3574(2), соответственно. Увеличения параметра элементарной ячейки ***c*** может указывать на возможное внедрение карбонатных групп в кристаллическую структуру $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-\delta}$. Такое предположение косвенно подтверждается результатами ИК-спектроскопии.

Для качественного и количественного определения примесей карбонатов исследуемый образец растворяли в разбавленной азотной кислоте. Выделяющийся диоксид углерода улавливали раствором гидроксида бария. Помутнение раствора гидроксида бария свидетельствовало о наличии карбонатных примесей в образцах, полученных с использованием углеродсодержащих прекурсоров. При растворении контрольного образца помутнение раствора гидроксида бария не наблюдалось.

Для количественного определения карбонатов проводили титрование раствора гидроксида бария раствором гидрофталата калия перед началом опыта и после завершения поглощения углекислого газа. Количество выделившегося углекислого газа соответствовало содержанию карбонатных групп в соединение на уровне 0,2 мол.%.

СИЛИЦИРОВАНИЕ ТИТАНА В ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЕ МОНООКСИДА КРЕМНИЯ

Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Россия, e-mail belyaev-im@chemi.komisc.ru

Исследован процесс силицирования титана газообразным монооксидом кремния SiO при температуре 1350 °C в условиях низких давлений. Реакционным источником газа SiO являлась эквимолярная порошковая смесь Si и SiO_2.

Эксперименты по силицированию титана проводили в трехсекционном реакторе, который состоял из вложенных друг в друга стеклоуглеродных тиглей, соединенных между собой узкими газопроводящими каналами, через которые по системе распространялся газ SiO (рис. 1). Реакционный источник газообразного SiO помещали в нижний тигель, остальные тигли заполняли титановой проволокой, прокатанной на стальных вальцах до толщины 70-80 мкм. Термообработку образцов проводили в вакуумной электропечи с постоянной откачкой газообразных продуктов в режиме: нагрев со скоростью 1000 °C/ч до 1350 °C, изотермическую выдержку при 1350 °C в течение 1 часа, охлаждение со скоростью 2000 °C/ч до температуры 100 °C.

Фазовый состав продуктов силицирования определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Обработку полученных порошковых рентгенограмм проводили с помощью программы Powder Cell 2.4 по методу Ритвельда. По данным РФА в продуктах силицирования титана присутствуют кристаллическая фаза Ti_5Si_3 и фаза α-Ti. Оксиды титана в образцах не обнаружены.

Микроструктуру и локальный элементный состав продуктов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионным спектрометром (EDX). Анализ показал, что в ходе силицирования на поверхности титана формируется слой, состоящий из кристаллической фазы Ti_5Si_3. Выявлено, что в конечных продуктах силицирования присутствует кислород, который равномерно распределен в фазе α-титана. Это указывает на внедрение атома кислорода в кристаллическую структуру титана с образованием твердого раствора α-Ti(O).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН (проект 15-6-3-42).

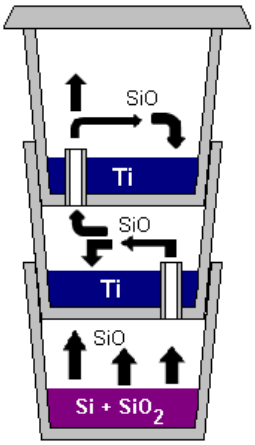


Рис. 1. Схема реактора для силицирования титана.

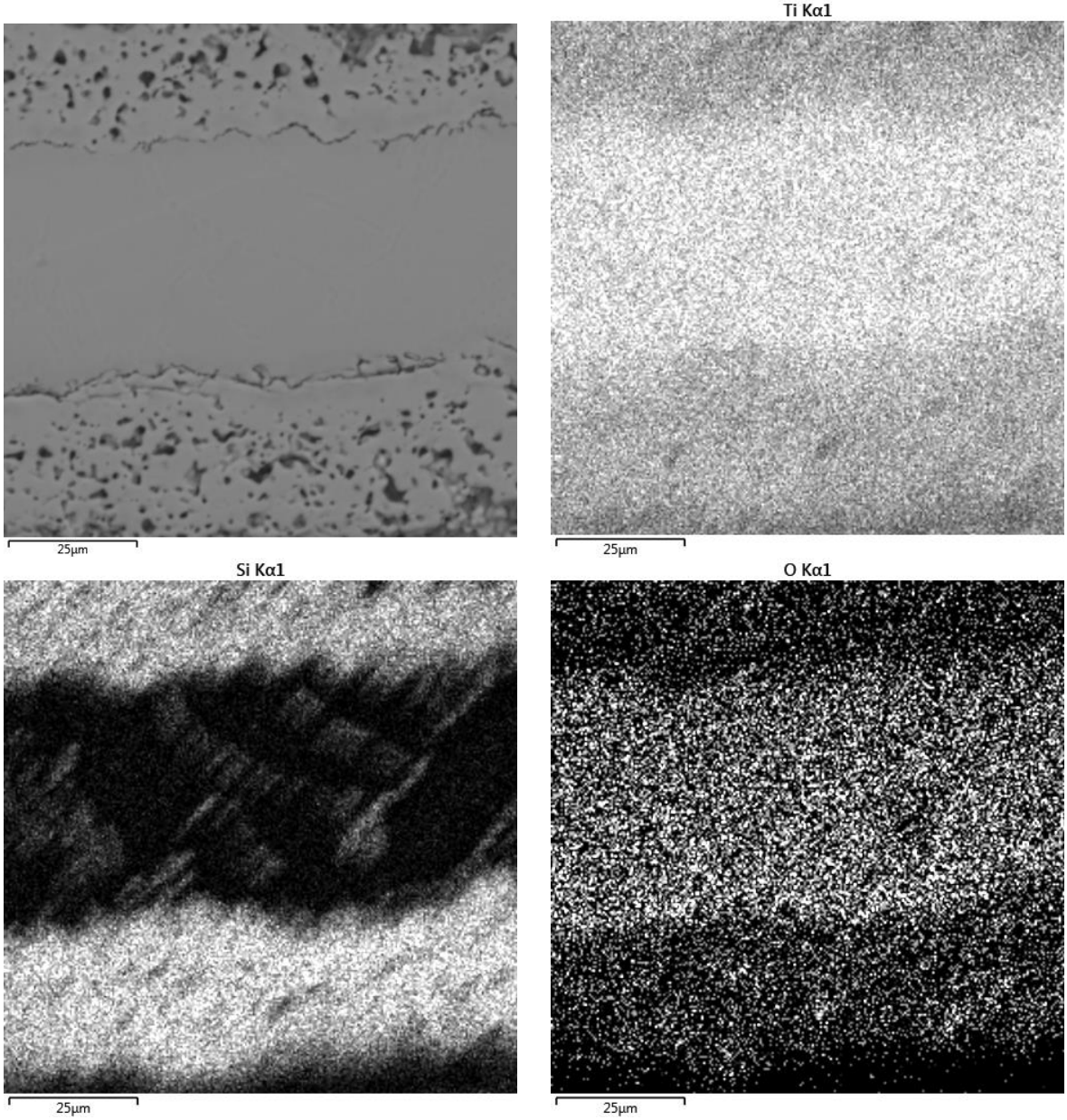


Рис. 2. Микроструктура и EDX-картирование по элементам на аншлифе после силицирования титана.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНОЙ ШИХТЫ НА СВОЙСТВА СУЛЬФИДПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Блинова Т.А., Пентин М.А., Калинина Л.А, Кошелева Е.В, МихайличенкоТ.В

Химический факультет ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», 610000, г. Киров, Россия, e-mail lab230@rambler.ru

Одним из наиболее значимых этапов при создании новых материалов, несомненно, является их синтез. В настоящее время все большую актуальность приобретают химические методы подготовки оксидных прекурсоров, в том числе - золь-гель метод. К основным преимуществам данного метода можно отнести высокую степень гомогенизации исходных компонентов, возможность синтеза высокодисперсных веществ со строго заданным стехиометрическим составом.

Ранее сульфидпроводящие твердые электролиты (ТЭ) на основе CaY_2S_4 и $BaSm_2S_4$ синтезировали из оксидной шихты, подготовленной традиционным керамическим методом [1,2]. В данной работе оксидные прекурсоры для синтеза ТЭ были получены цитратно-нитратным методом. В качестве исходных веществ использовали нитраты соответствующих металлов. Титры растворов, содержащих ионы кальция и бария, определяли гравиметрическим методом и методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-150М». Титр раствора, содержащего ионы редкоземельного металла (III), определяли гравиметрическим и фотометрическим методом с органическими реагентами (Арсеназо III). В качестве вспомогательных веществ использовали лимонную кислоту (ос.ч.) и этиленгликоль (х.ч.). Промежуточным полупродуктом являются прочные хелатные комплексы, при взаимодействий которых с этиленгликолем образуется разветвлённый сложный эфир. Таким образом, получается, что катионы металлов равномерно распределены в резиноподобной полимерной матрице, при сжигании которой и дальнейшей термической обработке получают оксидный продукт.

Полученные оксидные прекурсоры аттестованы методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием порошкового дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu). Дополнительное исследование полученных оксидных прекурсоров проводили методом сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-6510 LV). Результаты исследования позволили определить, что частицы оксидного прекурсора обеих систем состоят из большого количества кристаллитов, средний размер которых составляет 2-4 мкм. При использовании керамической технологии подготовки размер шихты был неоднородным и превышал 8-10 мкм. Таким образом, цитратно-нитратный способ подготовки прекурсоров существенно

уменьшает размеры кристаллитов оксидной шихты и позволяет сократить время сульфидирования.

Полученная оксидная шихта подвергалась высокотемпературному сульфидированию в потоке аргона, насыщенного сероуглеродом. Все синтезированные и отожженные образцы были также аттестованы методом РФА, который свидетельствует о получении однофазных сложных сульфидов CaY_2S_4 (структурный тип Yb_3S_4) и $BaSm_2S_4$ (структурный тип $CaFe_2O_4$).

Исследование поверхности полученных сульфидных фаз методом сканирующей микроскопии показало, что размеры частиц тернарного сульфида составляют порядка 2-4 мкм, являются достаточно однородными по форме и не зависят от способа подготовки оксидной шихты.

Для сравнения свойств твердых электролитов, полученных как керамическим, так и золь-гель методом, использовался метод измерения электропроводности, который осуществляли двухэлектродным методом с помощью измерителя иммитанса Е7-20 на фиксированной частоте 100 кГц в интервале температур от 295 до 800 К.

Величина электропроводности тиоиттрата кальция практически не зависит от его предыстории, а электропроводность образцов $BaSm_2S_4$ всего на 0,5 порядка выше электропроводности образцов с керамической предысторией. Для обоих ТЭ в случае цитратно-нитратной подготовки прекурсоров расширяется высокотемпературный электролитический интервал в сторону более низких температур и незначительно увеличивается энергия активации высокотемпературного участка проводимости сульфидного материала.

Метод импедансспектроскопии позволил объяснить этот факт более высокой однородностью сульфидных образцов с химической подготовкой прекурсоров, т.к. межзеренная составляющая этих образцов практически отсутствует, что способствует лучшему спеканию и гомогенизации образцов.

[1] Е.В. Кошурникова, Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, М.В. Пьянкова, И.В. Мурин. *Журнал «Электрохимия» т. 49, № 8 (2013) 858-864.*

[2] Т.В. Михайличенко, Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, И.В. Мурин. *Журнал «Электрохимия» т. 49, № 8 (2013) 865-871.*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАТНЫХ ПЛЁНОК ДОПИРОВАННЫХ BODIPY

Бобров А.В., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В.

Факультет фундаментальной и прикладной химии Ивановского Государственного Химико-Технологического Университета,153000, Иваново, Россия, e-mail bobrovalexanderv@gmail.com

Золь-гель технология – один из технологически простых и эффективных способов получения функциональных материалов на основе неорганических полимерных матриц с включенными в полимерную структуру органическими люминофорами. Перспективными люминофорами являются красители семейства bodipy (**bo**ron **dipy**rrins). Гибридные материалы с bodipy могут быть использованы как преобразователи лазерного излучения, компоненты фотовольтаических и OLED устройств, сенсоры различных ионов и молекул. Использование золь-гель метода позволяет за счет изменения природы прекурсора, условий синтеза и формирования пленки в достаточно широких пределах варьировать структурные и функционально значимые характеристики получаемых гибридных материалов. В работе были получены плёнки на основе ряда органомодифицированных прекурсоров оксида кремния (Рис.1) содержащих в своём составе различные красители bodipy ряда (Рис.2). Синтез проводили при следующем мольном соотношении реагентов X : C_2H_5OH : H_2O : HCl = 1 : 2 : 4 : 0,01, где X – один из прекурсоров. Краситель вводили на стадии синтеза матрицы. Полученные растворы гибридов наносили на стеклянную подложку и сушили при комнатной температуре.

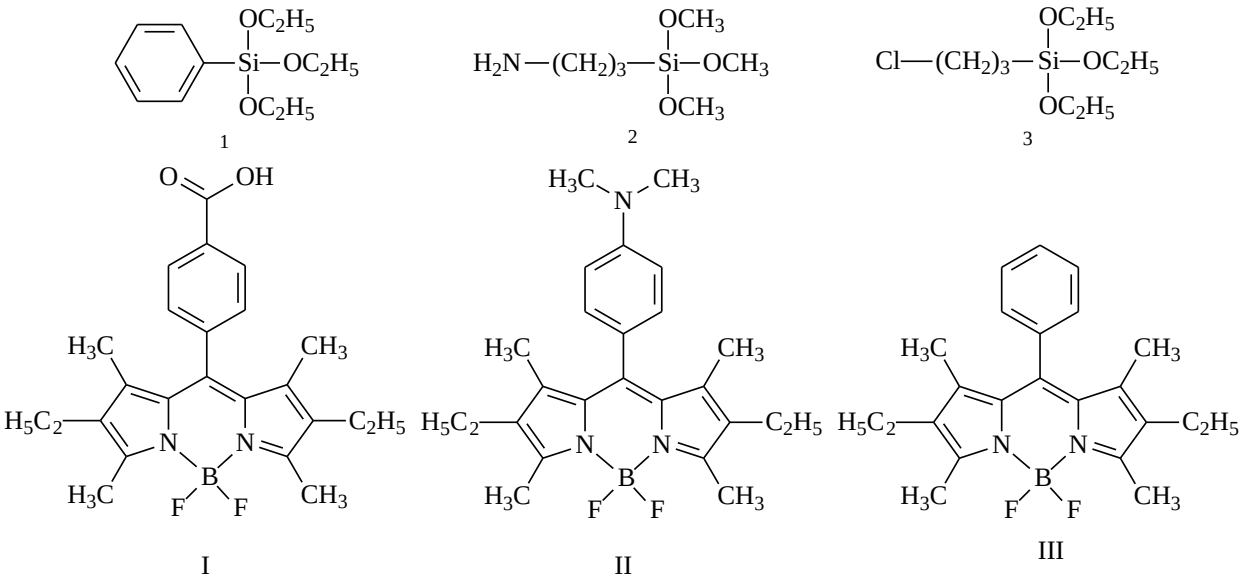


Рис 1. Структурные формулы прекурсоров для синтеза матриц и исследуемых bodipy

Взаимодействие bodipy с компонентами реакционной смеси при проведении золь-гель процесса приводит к значительному изменению спектральных характеристик люминофоров (Рис. 2). Это связано с возможностью взаимодействия функциональных заместителей в *мезо*-положении люминофоров с органической компонентой полимерной матрицы.

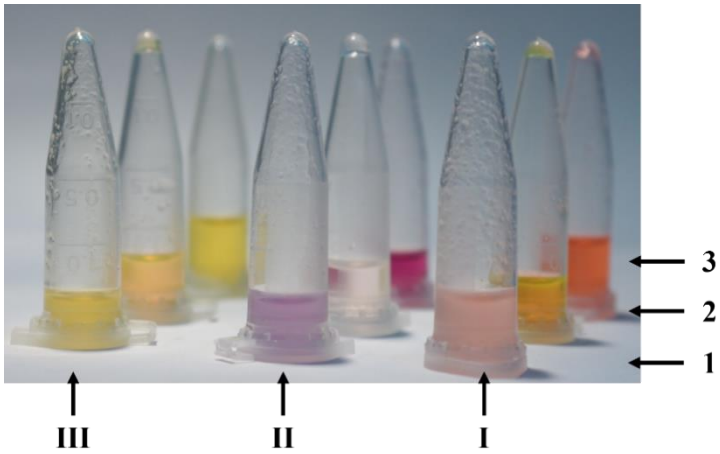


Рис. 2. Реакционная смесь для получения полимерных матриц, содержащая исследуемые люминофоры.

На примере соединения III показано, что в процессе золь-гель синтеза происходит увеличение относительного квантового выхода флуоресценции вследствие проявления соединением свойств флуоресцентного молекулярного ротора (зависимости спектральных характеристик от динамической вязкости сольватного окружения). В случае прекурсоров 2 и 3 увеличение происходит линейно, для прекурсора 1 изменения носят экстремальный характер – на первом этапе происходит увеличение флуоресценции, затем практически полное ее тушение. Данный факт может быть связан с взаимодействием π-электронных систем люминофора и фенильного заместителя в составе полимерной матрицы. Так же была исследована морфология полученных плёнок, устойчивость хромофоров в матрицах от воздействия интенсивного УФ облучения. Подробно полученные результаты будут обсуждаться в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-03-31888 и 15-33-20002), а также стипендии Президента РФ (проект № СП-1742.2013.1).

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ

Вердиева З.Н.

Химический факультет Дагестанского государственного университета, 367025, г. Махачкала, Россия, e-mail verdiev55@ mail.ru

Повышенный интерес к исследованию многокомпонентных взаимных систем объясняется их насыщенностью обменными процессами, которые дают возможность синтезировать как индивидуальные соли, так и композиции с регламентируемыми свойствами. Известно, что в зависимости от величины $_{\Delta}H°_{298}$ и $_{\Delta}G°_{298}$ обменных реакций, трехкомпонентные взаимные системы подразделяются на три группы: обратимо-взаимные; необратимо-взаимные и сингулярные необратимо-взаимные [1,2]. На термограммах ДТА при кристаллизации расплавов точек полных конверсий сингулярных необратимо-взаимных систем проявляются два термоэффекта, первый соответствует кристаллизации одного из исходных ингредиентов, второй – температуре перевальной эвтектической точки. В обратимо-взаимных и в ряде необратимо взаимных системах, кристаллизация может заканчиваться при температуре наибольшей тройной эвтектики, т.е. на термограммах этих составов может проявляться и третий термоэффект [3]. В таких обменных реакциях учувствуют, два реагента (соли метастабильной диагонали) и образуются два продукта (соли стабильной диагонали).

Проведенный нами анализ взаимных систем с двойными соединениями, показывает, что в таких системах могут протекать реакции, в которых могут принимать участие до трех ингредиентов и продуктов [4,5].

В качестве примера в данной работе рассмотрена трехкомпонентная взаимные системы: K, Ca // Cl, MoO_4 с одним двойным соединением конгруэнтного плавления $KCaCl_3$. Поверхность ликвидуса системы K, Ca // Cl, MoO_4 исследована ранее [6]. Соединение $KCaCl_3$ способствует разбиению системы на три вторичных треугольника, что и способствует усложнению метастабильного комплекса (рис.).

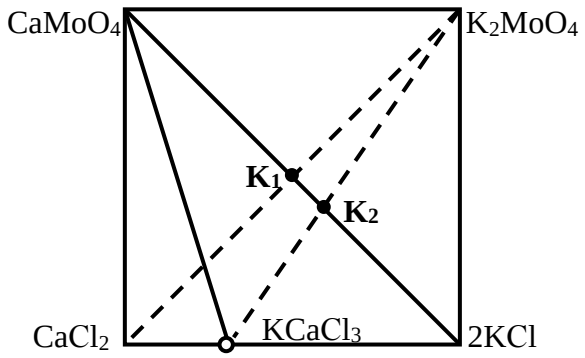


Рис. Диаграмма составов системы K, Ca // Cl, MoO_4 со стабильным и метастабильным секущими комплексами.

На рисунке в точках $К_1$ и $К_2$ протекают обменные реакции 1 и 2:

$$CaCl_2 + K_2MoO_4 = CaMoO_4 + 2KCl \quad (1)$$
$$KCaCl_3 + K_2MoO_4 = CaMoO_4 + 3KCl \quad (2)$$

Помимо, реакций 1 и 2 в данной системе от конверсионной точки $К_1$ до - $К_2$ протекают обменные химические реакции, в которых в качестве продуктов участвуют три реагента ($CaCl_2$, K_2MoO_4, $KCaCl_3$), а продуктами всех этих реакций в разных количественных соотношениях являются $CaMoO_4$, KCl:

$$CaCl_2 + 2K_2MoO_4 + KCaCl_3 = 2CaMoO_4 + 5KCl$$
$$CaCl_2 + 3K_2MoO_4 + 2KCaCl_3 = 3CaMoO_4 + 8KCl$$
$$CaCl_2 + 4K_2MoO_4 + 3KCaCl_3 = 4CaMoO_4 + 11KCl$$
$$CaCl_2 + 5K_2MoO_4 + 4KCaCl_3 = 5CaMoO_4 + 14KCl$$

Расчет значений $_{\Delta}H°_{298}$ и $_{\Delta}G°_{298}$ свидетельствует о правомерности приведенных уравнений химических реакций.

Следует отметить, что состав любой фигуративной точки на диаграмме составов трехкомпонентной взаимной системы может быть выражен как концентрациями солей стабильных, так и метастабильных треугольников и всем составам расположенным на отрезке $К_1$ – $К_2$ стабильной диагонали (KCl – $CaMoO_4$) данной системы соответствуют стехиометрические реакции.

Учитывая, что в системе K, Ca // Cl, MoO_4 реализуются три тройные эвтектики, все нонвариантные точки могут быть получены и с участием конверсионных процессов.

[1] Бергман А.Г., Домбровская Н.С. Об обменном разложении в отсутствие растворителя. Классификация взаимных систем. Журн. Рус. физ.-хим. общества. Т. 61. (1929) 1451 – 1453.

[2] Гаркушин И.К., Истомова М.А. Словарь справочник по физико-химическому анализу. Самара. Сам. ГТУ (2012) 237.

[3] Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем // Самара: Сам. ГТУ (1997) 308.

[4] Вердиев Н.Н., Казанбеков В.Р. Вердиева З.Н. Обменные реакции в трехкомпонентных взаимных системах с двойными соединениями. Тез. докл. IX Межд. Курнаковское совещ. по физ.-хим. анализу. Пермь (2010) 34.

[5] Вердиев Н.Н., Саидова С.К., Арбуханова П.А. Метод выявления обменных процессов в трехкомпонентных взаимных системах с соединениями. Сборник трудов. Т.1. X Межд. Курнаковское совещ. по физ.-хим. анализу. Самара (2013) 85-87

[6] Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные взаимные системы) В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия(1977) 392.

СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}P_3O_{12}$

Визгалов В.А.[*,**], Луковкина А.Р.[*], Иткис Д.М.[*,**]

[*]*Факультет Наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail v.vizgalov@fmlab.ru*

[**] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Образцы литий-проводящих мембран твердого электролита в системах $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}P_3O_{12}$ (LAGP) и LAGP-Y_2O_3 были получены при помощи метода кристаллизации стекла и охарактеризованы при помощи методов дифференциального термического анализа (ДТА), дифракции нейтронов, растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгено-структурного микроанализа (РСМА), спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия), импеданс-спектроскопии. Данные, полученные при помощи дифракции нейтронов, были обработаны при помощи программного пакета Jana2006, уточнение структуры проводилось с использованием метода Ритвельда.

Твердые электролиты состава $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}P_3O_{12}$ кристаллизуются в структуре NASICON и обладают высокой ионной проводимостью (> 10^{-4} $Ом^{-1}см^{-1}$) [1,2]. В связи со склонностью системы к стеклообразованию при закалке расплава в качестве метода синтеза был выбрана кристаллизация стекла. При этом было замечено, что кристаллизация происходит негомогенно – от поверхности. Подобный тип кристаллизации приводит к получению неоднородных мембран с низкой ионной проводимостью (~ 10^{-4} $Ом^{-1}см^{-1}$). С целью получения однородных образцов стеклокерамических мембран в систему было введено 5 объемных % Y_2O_3 в качестве гетерогенных зародышеобразователя. По данным ДТА в результате введения оксида иттрия температура стеклования не изменяется, в то время как температура кристаллизации основной фазы смещается в более высокотемпературную область. При помощи РЭМ, ПЭМ и РСМА было показано, что Y-содержащая добавка равномерно кристаллизуется по объему образца. Обработка данных дифракции нейтронов показала, что обнаруженные на микрофотографиях Y-содержащие кристаллиты соответствуют фазе YPO_4 в примесном количестве по отношению к основной фазе $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}P_3O_{12}$. Твердотельная ЯМР-спектроскопия на ^{31}P показала, что введенный в систему иттрий не замещает Ge/Al в структуре NASICON, а действительно играет роль зародышеобразователя.

Измерение проводимости показали, что добавление Y_2O_3 приводит к существенному (~5 раз) увеличению ионной проводимости, которая достигает значения ~$5 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ (рис. 1a).

a b

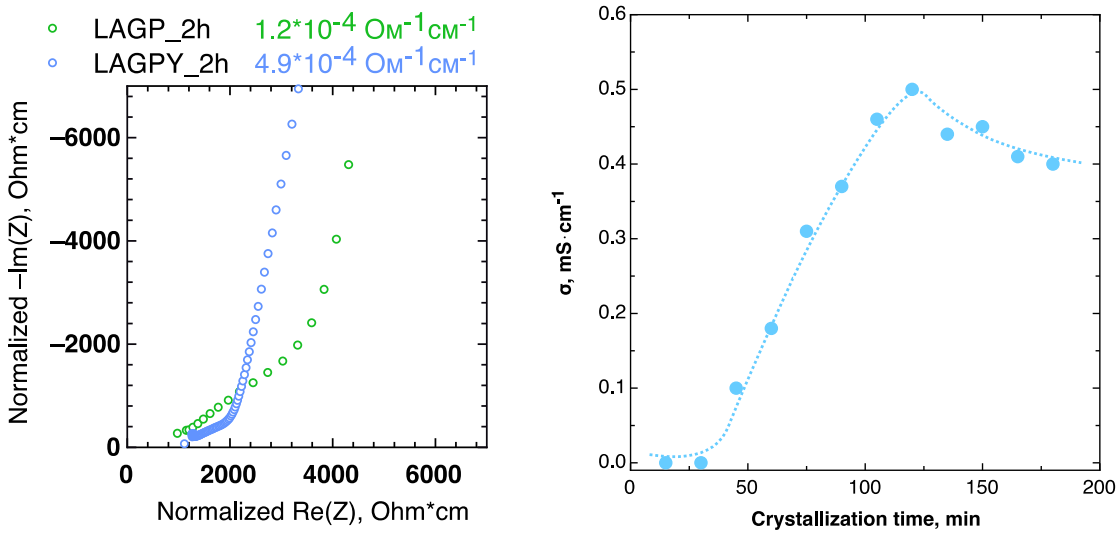


Рис. 1. a – годографы импеданса для образцов мембран твердого электролита с наибольшим значением ионной проводимости в системах LAGP и LAGP-Y_2O_3; b – зависимость ионной проводимости от времени кристаллизации стекла в системе LAGP-Y_2O_3.

Последующее изучение зависимости ионной проводимости от времени термообработки стекла при температуре кристаллизации проводящей фазы со структурой NASICON (750°C) показало наличие максимума (рис.1b). Изучение изменения кристаллической структуры по мере термообработки при помощи нейтронной дифракции показало имеющие схожий вид зависимости содержания лития в структуре $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}P_3O_{12}$ и объема элементарной ячейки от времени кристаллизации стекла. Это позволяет сделать вывод, что наличие максимума в зависимости проводимости объясняется изменением состава и структуры проводящей фазы. Таким образом, в ходе работы был разработан подход, позволяющий получать однородные литий-проводящие мембраны твердого электролита на основе $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}P_3O_{12}$ со структурой NASICON, ионная проводимость которых достигает $5 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1}см^{-1}$.

Данная работа была выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-7167.2015.3 .

[1] H. Aono, N. Imanaka and G.-Y. Adachi, *Acc. Chem. Res., 1994, 27, 265–270*.

[2] C. R. Mariappan, C. Yada, F. Rosciano and B. Roling, *Journal of Power Sources, 2011, 196, 6456–6464*.

БОРФТОРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИПИРРИНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В 8-ПОЛОЖЕНИИ КАК ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ НА ВЯЗКОСТЬ И ПОЛЯРНОСТЬ ОКРУЖАЮЩЕГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Водянова О.С., Меркушев Д.А., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В.

Факультет фундаментальной и прикладной химии Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000, Иваново, Россия, e-mail vekoly@mail.ru, evr@isuct.ru

Борфторидные комплексы дипирринов – BODIPY привлекают внимание исследователей ввиду их высокой устойчивости и ярко выраженной способностью к поглощению и испусканию света [1]. Среди потенциальных областей практического применения BODIPY следует выделить направление молекулярной сенсорики. Изменение структуры хромофора путем введения функциональных заместителей в гетероциклический лиганд позволяет использовать соединения данного класса в качестве сенсоров катионов, анионов, больших и малых молекул. Большой интерес представляют BODIPY, имеющие объемный заместитель в 8-положении – вследствие контролируемого переноса заряда такие молекулы точно реагируют на изменения динамической вязкости раствора и полярности сольватного микроокружения.

В работе изучен ряд BODIPY, имеющих ароматические, объемные заместители в 8-положении дипирринового лиганда (рис. 1). Проведен скрининг всех соединений на способность к универсальным и специфическим взаимодействиям в растворителях различной природы и вязкости, а анализ зависимостей спектральных и фотофизических свойств растворов от характеристик растворителей позволил выявить перспективные соединения для использования в молекулярной сенсорике [2–5].

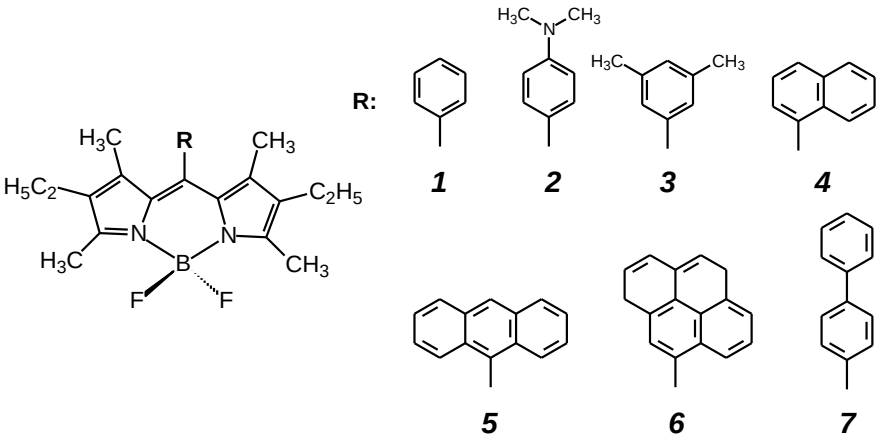


Рис. 1. Структура исследуемых комплексов BODIPY.

Использован набор растворителей различных химических групп (C_6H_6, C_6H_{14}, C_6H_{12}, CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, ДМФА, ДМСО, C_5H_5N), а также гомологический ряд спиртов (C_2H_5OH, C_3H_8OH, C_4H_9OH, $C_5H_{11}OH$, $C_6H_{13}OH$, $C_8H_{17}OH$, $C_{10}H_{21}OH$). Кроме того, изменение вязкости проводили путем варьирования температуры раствора (293.15 – 333.15 К). Измерения проводили в кварцевой ячейке с длиной светопоглощающего слоя – 1 см. Электронные спектры поглощения снимали в интервале 350 – 900 нм на спектрофотометре Aquilon SF-104 под управлением программного комплекса UVWin 5.1.0. Спектры флуоресценции измеряли в интервале 490 – 700 нм с длиной волны возбуждения 480 нм и щелями возбуждения/детекции 2.5/2.5 нм и 2.5/5 нм на спектрофлуориметре Cary Eclipse Varian Agilent с программным обеспечением Cary Eclipse Scan Application 1.1. Поддержание заданной температуры проводили с помощью термостата проточного типа Peltier PTC-2. Обработку экспериментальных данных проводили в пакетах программ Microsoft Excel и Origin.

Для всех исследуемых систем определены следующие фотофизические характеристики: стоксов сдвиг, квантовый выход, время жизни возбужденного состояния, константы безызлучательной и излучательной дезактивации. Показано, что фотофизика соединений ***1***, ***2***, ***3***, ***7*** зависит от вязкости растворителя – с увеличением вязкости увеличивается квантовый выход, т. е. данные соединения проявляют свойства флуоресцентных молекулярных роторов. Для соединений ***4***, ***5***, ***6*** наибольшее влияние на спектральные свойства оказывает полярность растворителя – с увеличением полярности происходит увеличение квантового выхода. Незначительные изменения в природе заместителя в 8-положении (соединения ***1*** и ***3***) не влияют на спектральные свойства, но наличие электронодонорного атома азота (соединение ***2***) может быть использовано для изучения донорно-акцепторных взаимодействий растворенных соединений с растворителем. При большем увеличении заместителя, в случае соединений ***4***, ***5***, ***6***, фотофизические свойства зависят от полярности растворителя. Более подробные сведения представлены в докладе.

Работа и ее отдельные этапы выполнены при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-03-31888 и 15-33-20002), а также стипендии Президента РФ (проект № СП-1742.2013.1).

[1] A. Loudet, K. Burgess. *Chem. Rev. 107 (2007) 4891−4932.*

[2] J. Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy. *Springer (2006)*

[3] M. Haidekker, E. Theodorakis. *Org. Biomol. Chem 5 (2007) 1669–1678.*

[4] Y. Marfin , D. Merkushev, G. Levshanov, E. Rumyantsev. *J. Fluoresc. 24 (2014) 1613–1619.*

[5] Y. Marfin , D. Merkushev, S. Usoltsev, M. Shipalova, E. Rumyantsev. *J. Fluoresc. 25 (2015) 1517–1526.*

СИНТЕЗ И АНАЛИЗ НАНОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПЭГ-б-ПМАК В КАЧЕСТВЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Воейков Р.В.[1,2], Клячко Н. Л.[2] , Нуколова Н.В. [2,3], Абакумова Т.О.[3]

[1]*Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail voeykovroman@gmail.com*

[2]*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[3]*ФГБУ ГНЦССП имени В.П. Сербского, Москва, Россия*

Селективная доставка лекарств в теле исследуется многими научными коллективами по всему миру. Одними из многообещающих материалов в этой области являются полимерные наноконтейнеры – мягкие наночастицы, состоящие из гидрофильных или амфифильных полимерных цепей. Наноконтейнеры обладают рядом преимуществ: высокая ёмкость загрузки, стабильность и чувствительность к изменениям окружающей среды (pH, ионная сила и температура). Также могут быть использованы биодеградируемыенаноконтейнеры, как один из методов селективного высвобождения лекарственных препаратов в клетках.

Целью данной работы является синтез полимерных наноконтейнеров, а также изучение процесса введения в них и высвобождения противоопухолевого препарата доксорубицин.

Наноконтейнеры были синтезированы в несколько этапов: 1) формирование полиэлекторлитных комплексов полимера с противоионами кальция; 2) сшивка ядра сформированной наночастицы с помощью этилендиамина и карбодиимида; 3) удаление ионов Ca^{2+} из наночастиц путем хелатирования с ЭДТА и тщательного диализа. В качестве биодеградируемого сшивающего агента вместо этилендиамина использовался цистамин. Разрушение наноконтейнеров с цистамином происходит при добавлении восстанавливающего агента, глутатиона, в концентрации 1 – 10 ммоль. Загрузку лекарственного препарата в наноконтейнеры осуществляли смешиванием водных растворов веществ при различных мольных соотношениях (25ºC, 10 ч). Полученные загруженные наноконтейнеры очищали от свободного лекарства путем центрифугирования на фильтрах (поры мембраны 30 кДа). Концентрацию загруженного препарата определили путём спектрофотометрического анализа. Кинетика высвобождения доксорубицина из наноконтейнеров изучалась при pH 7.4 и 5.4. Для определения размера и ζ-потенциала наногелей был использован метод динамического светорассеяния.

В результате проделанной работы были получены стабильные отрицательно заряженные наночастицы со сшитым ядром. Было установлено, что размер и ζ-потенциал наноконтейнеров изменяется после загрузки лекарства. Найдено, что после добавления глутатиона высвобождение из биодеградируемыхнаноконтейнеров происходит гораздо более эффективно. Помимо этого был изучен процесс высвобождения при разном pH. Определено, что в более кислой среде высвобождение также протекает лучше.

Работа выполнена при поддержке грантов: РНФ 14-15-00698, Договор о проведении НИР № 182-MRA между МГУ имени М.В. Ломоносова, "Сколковским институтом науки и технологий" и Массачусетским технологическим институтом (США).

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ GO/AgNPs МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА АЭРОЗОЛЕЙ

Володина М.О., Еремина Е.А., Гудилин Е.А.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail yanmasha@yandex.ru

Исследование графена и его производных в последнее время привлекают все более пристальное внимание в связи с интенсивным развитием цифровой электроники, наноэлектроники, оптики и сенсорики. Оксид графена, представляющий собой производное графена с большим количеством кислородсодержащих функциональных групп на поверхности, а также дефектов решетки в плоскости углеродного листа, обладает рядом преимуществ. Оксид графена прост в получении химическими методами, совместим с биологическими объектами и, кроме того, его достаточно легко модифицировать, что делает его хорошим прекурсором для получения композитов.

Пиролизом аэрозоля аммиачных комплексов серебра при 300ºС в присутствии суспензии оксида графена (GO) получены нанокомпозиты оксида графена и серебра GO/AgNPs. Напыление на нагретую стеклянную подложку проводили в течение часа. В результате получали пленки композита, которые затем анализировали на ГКР-активность.

Полученные пленки представляют собой кольцеобразные структуры (Рис. 1), которые формируются вследствие попадания микрокапель исходных веществ на подложку. Микрофотографии ПЭМ и РЭМ позволяют увидеть наночастицы серебра сферической формы на поверхности лсточнов оксида графена. Размер наночастиц серебра 50±20 нм, распределение частиц по размеру нормальное.

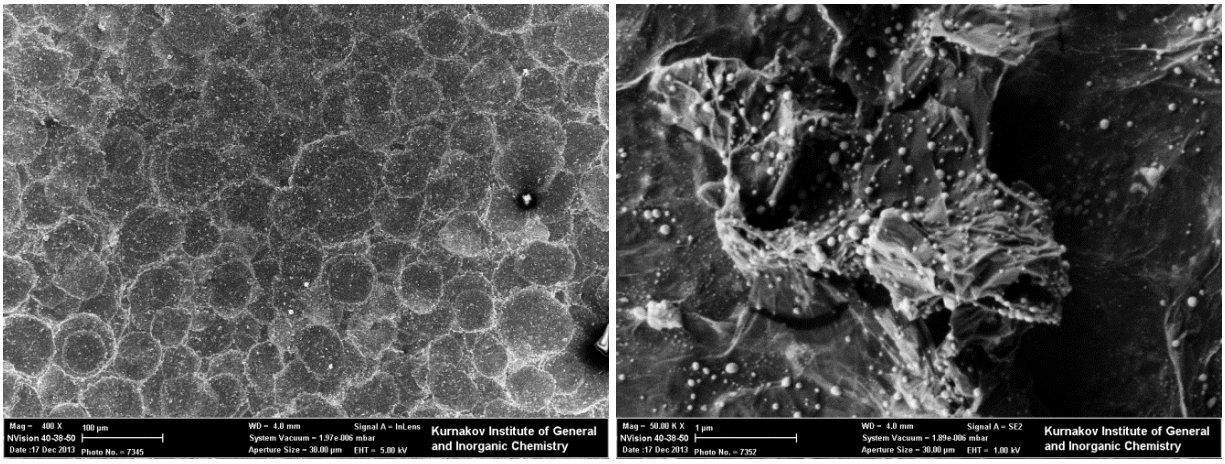


Рис. 1. Микрофотографии РЭМ образца нанокомпозита GO/AgNPs, синтезированного напылением на подложку при 300 ºС.

Полученные подложки ГКР-активны и позволяют получить сигнал от различных аналитов, в частности, метиленового синего и родамина 6G в концентрации до 10^{-6} М (Рис. 2).

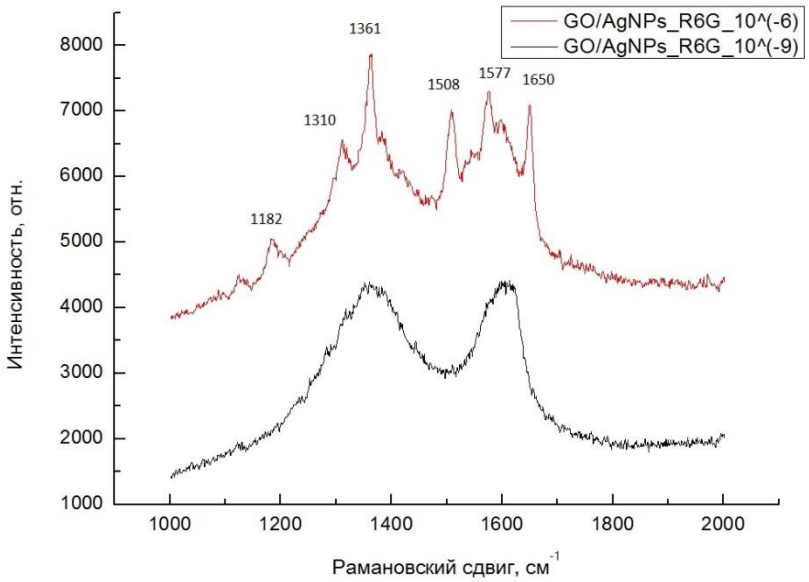


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния для образцов GO/AgNPs (синтез напылением). Аналит – родамин 6G, концентрация 10^{-6} и 10^{-9}М.

Следует отметить, что полученный нанокомпозит получается в одну стадию, при этом происходит не только формирование наночастиц серебра с заданным соотношением серебра и оксида графена, но и частичное восстановление и аминирование оксида графена непосредственно в процессе напыления, полученный нанокомпозит иммобилизован на поверхности доступной подложки и способен храниться в течение длительного времени в силу отсутствия дисперсионной (жидкой) среды, которая могла бы инициировать процессы старения нанокомпозита. Среди наиболее распространенных способов получения, вероятно, указанная методика выглядит наиболее эффективной с практической точки зрения получения активных элементов оптических сенсоров.

ОДНОМЕРНЫЕ ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Воронин О.С.[*], Напольский К.С.[*, **]

[*] *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[**] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
e-mail nevoronin@gmail.com

Пористые пленки анодного оксида алюминия – яркий пример наноструктурированного материала, широко использующегося в различных областях науки и техники. В частности, создание фотонных кристаллов на основе анодного оксида алюминия перспективно в связи с возможностью воспроизводимого получения образцов с управляемым положением фотонной запрещенной зоны без применения дорогостоящих методик. Цель данной работы – разработка метода формирования одномерных фотонных кристаллов с ярко выраженной стоп зоной в видимой области спектра.

Фотонные кристаллы были получены методом анодного окисления высокочистого алюминия (99,99 %, толщина 100 мкм) периодически изменяя плотность тока. На предварительной стадии подложки подвергали электрохимической полировке. В качестве электролита использовали водный раствор H_2SO_4 с концентрацией 1 и 1,1 моль/л. В некоторых экспериментах для понижения температуры замерзания электролита в его состав добавляли этиловый спирт в объемном соотношении $H_2O:C_2H_5OH$ = 4:1. Кроме образцов с постоянным периодом структуры по всей толщине, по схожей методике анодирования были получены гетероструктуры, содержащие чередующиеся блоки из слоев различной толщины.

Выявлены основные параметры, влияющие на оптические свойства слоистых пленок анодного оксида алюминия. К ним относятся: отношение напряжений при разных плотностях тока и величина протекшего заряда на каждом цикле анодирования. Экспериментально обнаружено, что для создания слоев с различным оптическим контрастом соотношение средних значений напряжений во время протекания малой и большой плотности тока должно превышать 1,5. Подбор параметров анодирования позволяет достичь коэффициента отражения в области стоп зоны более 80 %, при этом положение запрещенной зоны в оптическом спектре определяется зарядом, проходящим при формировании единичных слоёв оксидной плёнки. Анализ зависимости положения стоп-зоны от угла падения позволяет рассчитать физические параметры фотонного кристалла, такие

как средний показатель преломления и период структуры. Эффективный показатель преломления для полученных оксидных пленок лежал в диапазоне от 1,44 до 1,53 и уменьшался с увеличением продолжительности анодирования и дальнейшей выдержки в растворе электролита. Показано, что при понижении температуры электролита удается получить оксидные пленки с более узкой фотонной запрещенной зоной.

Спектры зеркального отражения и пропускания для гетероструктур имеют сложную структуру и могут содержать более пяти линий одного порядка.

Для выбора условий формирования фотонных кристаллов при высоких плотностях тока были зарегистрированы стационарные поляризационные кривые. На их основе выбраны условия анодирования, позволяющие уменьшить продолжительность каждого цикла окисления более чем в 6 раз (с 1100 до 160 с), что привело к сокращению общей продолжительности экспериментов с 1-2 суток до нескольких часов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 14-08-00838) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-7348.2015.8). В ходе исследований использовано оборудование Центра коллективного пользования МГУ имени М.В.Ломоносова «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование».

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЦЕОЛИТОВ ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО МЕТАКАОЛИНА

Газакова С.И., Кульпина Ю.Н., Хмылова О.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 15300, Иваново, Россия, e-mail gazahova@mail.ru

В работах [1, 2] предложен механохимический синтез цеолита NaA из метакаолина и твердого гидроксида натрия. В этих работах отмечено, что после механоактивации в вибрационной мельнице и термической обработки содержание фазы цеолита NaA составляло не более 60 мас.%. Для повышения степени кристалличности целевого продукта необходимо проведение гидротермальной кристаллизации (ГТК) в щелочном растворе.

ГТК позволяет увеличить содержание кристаллической фазы цеолита в образце (табл. 1). Максимальное содержание цеолита (около 95 мас.%) достигается при концентрации кристаллизационного раствора NaOH 2 моль/л. Повышение концентрации раствора ведет сначала к уменьшению содержания кристаллической фазы цеолита, а затем к появлению фазы содалита. После ГТК в 8М растворе NaOH на рентгенограмме образца присутствуют только пики содалита.

На SEM-изображениях образцов было обнаружено, что после ГТК в 2М растворе NaOH многие частицы имеют правильную огранку и форму близкую к кубической. Преобладающий размер кристаллов составляет 0.6–0.8 мкм. Также в образце присутствуют частицы с размером 0.1–0.3 и более 1 мкм. Кристаллы агломерированы в сростки с незакономерным расположением частиц. В свою очередь, сростки образуют агрегаты с размером от 5 до 20 мкм. Кристаллы, имеющие четко выраженную огранку, принадлежат цеолиту. Мелкие частицы неправильной формы с размером 0.1–0.2 мкм – не прореагировавшие ингредиенты исходной смеси.

Данные микроскопии согласуются с данными рентгеновской дифракции. Расчет размера области когерентного рассеяния (ОКР) по уширениям рентгеновских рефлексов дает средний размер кристаллитов около 760 нм (табл. 1). Отмечается низкий уровень дефектности кристаллов (величина микродеформаций (МД) не более 0.1 %). ГТК образцов в растворах с более высокой концентрацией NaOH (4 и 6 моль/л) ведет к уменьшению размера ОКР в 1.5 раза, а величина МД возрастает до 0.12–0.14 % (табл. 1).

Выше было отмечено, что после ГТК в 8М растворе образец содержит содалит. На SEM-изображениях этого образца присутствуют кристаллы с размером 0.3–0.7 мкм. Эти кристаллы имеют форму пластин неправильной

формы. Пластины агломерированы в плотные сростки с размером около 2 мкм. Агломераты объединены в агрегаты с размером 60–100 мкм. Рентгеновская дифракция дает значения размеров кристаллитов около 450 нм (табл. 1) и не противоречит данным микроскопии. Необходимо отметить, что кристаллы содалита имеют высокие значения дефектности (величина МД более 0.2 %) и параметра кристаллической решетки (около 8.96 Å, идеализированное значение 8.87 Å).

Таблица 1. Характеристика кристаллической структуры цеолита NaA содалита после ГТК в течение 4 ч при температуре 95–100 °С

Концентрация раствора NaOH, моль/л	Фаза	Количество фазы, мас.%	Параметр кристаллической решетки *a*, Å	Размер ОКР, нм	Величина МД, %
2	NaA	95	12.36	760	0.07
4	NaA	75	12.38	495	0.14
6	NaA Сод	65 10	12.36 9.04	496 —	0.12 —
8	Сод	90	8.96	453	0.21

Рост размера кристаллов цеолита и увеличение содержания кристаллической фазы на последующей стадии ГТК вполне закономерны. Ход самосборки каркаса определяется условиями процесса. При низких (до 4 моль/л) концентрациях NaOH зародышей новой фазы практически не происходит, а увеличение содержания фазы цеолита обеспечивается за счет роста уже существующих кристаллов. Более высокие концентрации кристаллизационного раствора инициируют появление новых зародышей. В результате цеолит имеет размеры кристаллов в 1.5 раза меньше, а дефектность в 1.5–2 раза выше, чем при ГТК в 2М растворе (табл. 1).

После проведения ГТК в «жестких» условиях (концентрация раствора 6М и более) в образце обнаружена фаза содалита. Известно, что содержание натрия в содалите больше, чем в цеолите. Так, в цеолите атомное отношение Na:Al:Si = 1:1:1, то в содалите Na:Al:Si = $1^1/_3$:1:1. Следовательно, высокое содержание катионов Na^+ в растворе способствует увеличению содержания натрия в твердой фазе и разрушению колец D4R, вместо которых образуются кольца S4R. Предположение о рекристаллизации цеолита в содалит косвенно подтверждают данные РД: размеры ОКР цеолита и содалита совпадают (табл. 1).

[1] Prokof’ev V.Yu., Gordina N. E., Efremov A.M. *Journal of Materials Science 48(18) (2013) 6276-6285.*

[2] Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. *Applied Clay Science 101(November) (2014) 44-51.*

ЗОНДОВАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА ДВОЙНЫХ МАНГАНИТОВ AMn_7O_{12} (A = Sr, Cd, Pb)

Глазкова Я.С.*, Белик А.А.**, Соболев А.В.*, Пресняков И.А.*

** Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail janglaz@bk.ru*
*** Национальный Институт Наук о Материалах (NIMS), Ибараки 305-0047, Цукуба, Япония*

В настоящей работе мессбауэровская спектроскопия на ядрах примесных атомов ^{57}Fe впервые применена для исследования магнитных и структурных фазовых переходов в манганитах $SrMn_7O_{12}$, $CdMn_7O_{12}$ и $PbMn_7O_{12}$. Рассматриваемые соединения принадлежат к классу двойных перовскитов с общей формулой $AB_3C_4O_{12}$. Практический интерес к системе AMn_7O_{12} обусловлен широким спектром функциональных электрофизических и магнитных (в т.ч. мультиферроидных) свойств, которыми обладают представители этого семейства [1]. С другой стороны, фундаментальный интерес вызван наличием в структуре этих двойных манганитов разновалентных катионов Mn^{3+} и Mn^{4+}, между которыми возможен быстрый электронный обмен, а также ян-теллеровским характером катионов Mn^{3+}.

В результате проведенных исследований были подобраны оптимальные методики для синтеза представленных перовскитов (в т.ч. образцов, допированных атомами ^{57}Fe) при высоких давлениях и температурах. Для всех полученных соединений были проведены детальный структурный анализ, а также магнитные, электрические и термодинамические измерения. В соответствии с результатами макроскопических исследований были найдены точки фазовых переходов, а именно температуры магнитных (T_{N1}, T_{N2}) и зарядового (T_{CO}) упорядочений. Показано, что для ряда AMn_7O_{12} (A = Ca, Sr, Cd, Pb) величина T_{N1} практически одинакова, тогда как T_{N2} возрастает при увеличении размера катиона A, а T_{CO}, соответствующая переходу из ромбоэдрической фазы в кубическую, уменьшается (от 493K для $CdMn_7O_{12}$ до 397K для $PbMn_7O_{12}$) (рис. 1).

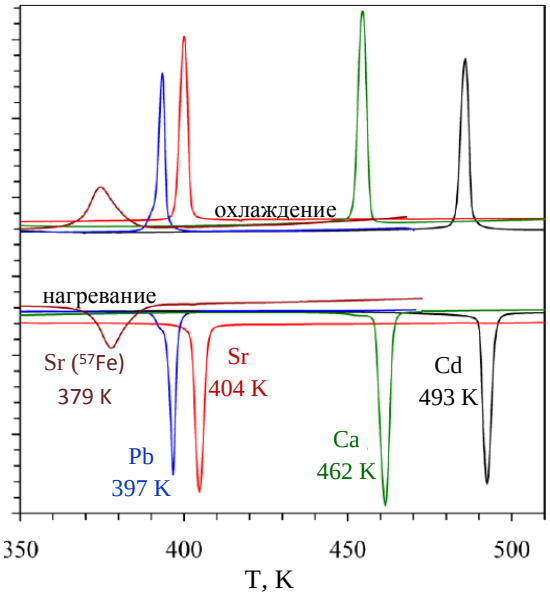


Рис. 1. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для манганитов AMn_7O_{12}.

Мессбауэровские спектры допированных манганитов были

измерены в широком диапазоне температур. При температуре $T_{300K} < T_{CO}$ они представляют собой суперпозицию двух парамагнитных компонент. Были проведены полуэмпирические расчёты параметров ГЭП в рамках «ионной» модели с использованием как формальных зарядов ионов, так и эффективных зарядов, рассчитанных по модели Брауна. Полученные значения параметров тензора ГЭП позволили осуществить кристаллохимическую идентификацию примесных катионов железа в структуре двойных манганитов. Установлено, что основная часть атомов ^{57}Fe стабилизируется в искаженных октаэдрических позициях катионов Mn^{3+} (компонента с бóльшим квадрупольным расщеплением Fe(1) на рис. 2). При этом вторая компонента Fe(2) соответствует атомам ^{57}Fe, замещающим катионы Mn^{4+} в неискаженных кислородных октаэдрах. В температурном диапазоне, соответствующем кубической фазе манганита ($T > T_{CO}$), в спектрах наблюдается только одна компонента, относящаяся к атомам железа в октаэдрической подрешетке, где все катионные позиции эквивалентны.

Методами мессбауэровской спектроскопии для образца $SrMn_{6.92}{}^{57}Fe_{0.08}O_{12}$ была определена узкая область температур $\Delta T_{CO} \approx 40K$, в которой сосуществуют и претерпевают взаимные превращения ромбоэдрическая и кубическая фазы, что хорошо согласуется с результатами физических измерений. Анализ температурной зависимости относительных интенсивностей парциальных спектров, соответствующих ромбоэдрической ($I^{ромб}$) и кубической ($I^{куб}$) фазам в $SrMn_{6.92}{}^{57}Fe_{0.08}O_{12}$, показал отсутствие гистерезиса.

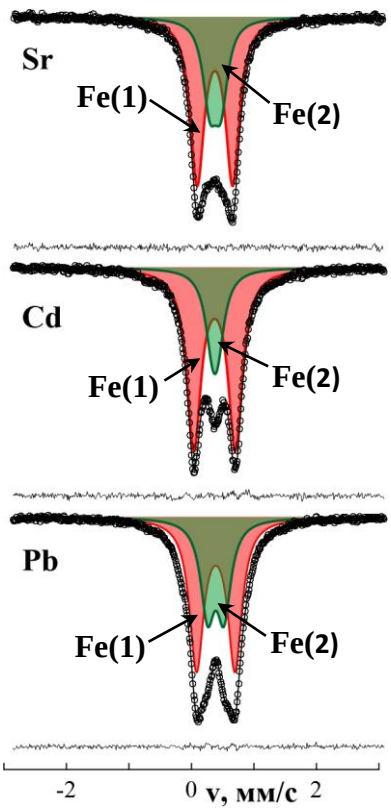


Рис. 2. Мессбауэровские спектры манганитов AMn_7O_{12}:^{57}Fe, измеренные при T = 300K.

Из анализа температурной зависимости ($T_{изм} < T_{N1}$) дисперсии ($D_{p(HFe)}$) распределения $p(H_{Fe})$ и среднего значения сверхтонкого магнитного поля $\overline{H}_{Fe}$ для образца $SrMn_{6.92}{}^{57}Fe_{0.08}O_{12}$ была определена температура начала проявления магнитных сверхтонких взаимодействий $T_{N1} = 79K$.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 14-03-00768.

[1] Y. S. Glazkova, N. Terada, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, A. A. Belik. *Inorganic Chemistry 54(18) (2015) 9081-9091.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $YVO_4:Eu^{3+}$ И $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$

Гольева Е.В.[*,**], Колесников И.Е.[***], Михайлов М.Д.[*,**], Соколов И.А.[*]

[*] *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195271, Санкт-Петербург, Россия, e-mail lena.ftim@gmail.com*

** *Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения «ГОИ им. С.И. Вавилова», 192171, Санкт-Петербург, Россия*

*** *Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Россия*

Разработка методов синтеза и исследование физико-химических свойств наночастиц, активированных редкоземельными элементами (РЗЭ), является актуальной задачей современной нанотехнологии. Особый интерес проявляется к нанолюминофорам на основе оксидов, в связи с рядом качеств, обеспечивающих их широкое применение в биомедицине, системах освещения, для покрытий ламп дневного света и т.п. Перспективными люминесцентными материалами являются наночастицы ванадата иттрия (YVO_4) и алюмомагниевой шпинели (АМШ, $MgAl_2O_4$), легированные ионами трехвалентного европия, благодаря тому, что возбуждение люминесценции в них возможно при воздействии света ближнего УФ диапазона. Поиск и разработка простого и эффективного метода синтеза оксидных люминесцентных наночастиц представляет собой сложную научно-техническую и прикладную задачу, решение которой возможно с применением методов неорганической химии.

Целью данной работы был синтез и исследование люминесцентных свойств наночастиц состава YVO_4: Eu^{3+} и $MgAl_2O_4$: Eu^{3+}. Наночастицы были получены модифицированным методом Печини с использованием дополнительной термообработки в расплаве инертной соли (хлорида калия) [1]. С помощью разработанной модификации синтезированы наноразмерные порошки с более слабой агломерацией, чем при стандартном методе Печини (разновидность золь-гель синтеза). Дополнительная термическая обработка в расплаве хлорида калия препятствует контактам между отдельными частицами синтезируемого вещества, тем самым, позволяя ослабить или полностью избежать процессов их агломерации и спекания. Рентгенофазовый анализ (РФА) подтвердил во всех случаях образования однофазного вещества: YVO_4 и $MgAl_2O_4$ соответственно. Результаты анализа размеров частиц с помощью

сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показали наличие как отдельных частиц размером 30-40 нм, так и более крупных образований в составе агломератов. Для их деагломерации использовалась ультразвуковая обработка (УЗ) в течение 5 минут. Для наночастиц ванадата иттрия продемонстрирована возможность получения устойчивых коллоидных растворов с лимонной кислотой в качестве стабилизатора, обладающих высокой интенсивностью люминесценции.

Согласно рис. 1, спектр люминесценции YVO_4: Eu^{3+} состоит из узких характерных пиков, в то время как для $MgAl_2O_4$: Eu^{3+} наблюдаются широкие линии, что связано с разным локальным окружением ионов Eu^{3+} в данных структурах.

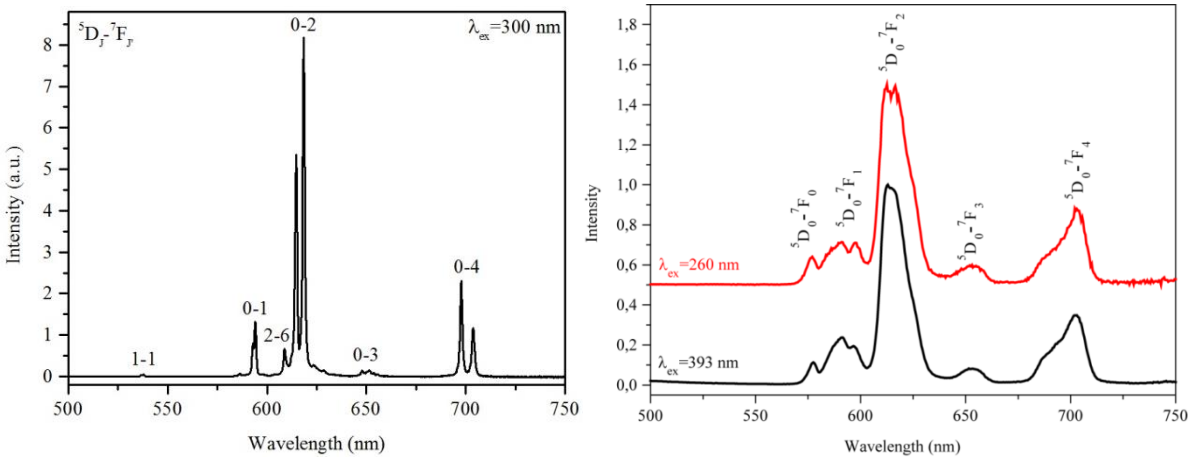


Рис. 1. Спектры люминесценции YVO_4: 5% Eu^{3+} (слева) и $MgAl_2O_4$: 5% Eu^{3+} (справа).

В работе также исследованы спектры возбуждения наночастиц YVO_4 и $MgAl_2O_4$, легированных европием, получены концентрационные зависимости интенсивности люминесценции, определены коэффициенты асимметрии ионов Eu^{3+}.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Соглашения № 14.604.21.0078 (RFMEFI60414X0078).

[1] E.V. Golyeva, D.V. Tolstikova, I.E. Kolesnikov, M.D. Mikhailov. *J. Rare Earths. 33(2) (2015) 129-134*.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР «ЯДРО – ОБОЛОЧКА» НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ, ДОПИРОВАННЫХ ЛЮМИНОФОРАМИ BODIPY

Кочергин Б.А., Тарасюк И.А., Гончаренко А.С., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В., Тимин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, Россия, e-mail: Alexs.goncharenko@yandex.ru, evr@isuct.ru

Борфторидные комплексы дипирринов (BODIPY) – широко известные люминофоры с высокостабильным координационным узлом [BF_2N_2], в настоящее время активно исследуются в качестве меток и сенсоров для изучения биологических процессов [1], а также компонентов оптически активных систем и преобразователей [2]. В рамках данного исследования решалась задача по созданию сферических частиц на основе полимерных неорганических матриц с использованием золь-гель технологии, содержащих BODIPY. Иммобилизация BODIPY внутри и на поверхности полученных частиц позволяет создавать наносистемы доставки лекарственных веществ с возможностью точной диагностики места локализации частиц в биологических объектах в режиме реального времени. Неорганическая матрица позволяет создавать гибридные материалы, сочетающие в себе уникальные свойства люминофора и индифферентного каркаса. Использование полупроводниковых матриц на основе оксида титана позволило получить материалы для фотоэлектрических преобразователей. Примечательно создание технологии воспроизводимого синтеза частиц заданных свойств, форм и размеров. Полученные данные будут использованы в дальнейшей работе по разработке маркеров систем доставки лекарственных препаратов и компонентов фотовольтаических ячеек. Идентификация, исследования структуры и морфологии частиц проведены с использованием ИК-спектроскопии, UV-VIS-спектроскопии поглощения и флуоресценции, РСА, лазерной дифракции и др.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-33-20002 мол_а_вед.

[1] X. Zhu1, H. Shinohara (2014) The Sci World J DOI: 10.1155/2014/165369

[2] S.P. Singh, T. Gayathri (2014) Eur J Org Chem. 22. 4689–4707.

НАНОНИТИ ВИСМУТА: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Гончарова А.С.[1], Скрябина О.В.[2], Столяров В.С.[2], Напольский К.С.[1,3]

[1]Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

[2]ИФТТ РАН, Россия

[3]Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия
e-mail goncharoAS@gmail.com

Наноструктуры висмута представляют большой интерес для исследователей из-за их необычных электронных свойств. Ранее на тонких кристаллах и монокристаллических плёнках Bi наблюдали осциллирующие зависимости электросопротивления и магнетосопротивления (эффект Шубникова – де Гааза), а также магнитного момента и магнитной восприимчивости (эффект де Гааза – ван Альфена), которые обусловлены особыми состояниями носителей заряда в приповерхностном слое [1]. Для нанонитей висмута, помимо этих явлений, экспериментально наблюдали переход в сверхпроводящее состояние, однако температура перехода и критический ток существенно отличались даже в экспериментах одной научной группы. Не исключены артефакты, связанные с изготовлением контактов при помощи фокусированного ионного пучка.

Целью данной работы является электрохимическое получение нитевидных наноструктур висмута и изучение их транспортных свойств.

В работе были получены нанонити висмута методом темплатного электроосаждения из водно-органического электролита висмутирования [2]. В качестве матриц выступали пленки анодного оксида алюминия, сформированные в 0,3 М растворе $(COOH)_2$ при напряжении 120 В. Электрохимическое осаждение Bi проводили из электролита, содержащего 0,4 моль/л $Bi(NO_3)_3$ в смеси этиленгликоля с водой в объемном отношении 7:3, деаэрированного перед экспериментом аргоном в течение 30 минут. Потенциал осаждения составлял -0,2 В относительно Bi в том же растворе.

По данным просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции (Рис. 1а,б) нанонити состоят из монокристаллических сегментов, длина которых существенно превышает их диаметр. Как для представленной на Рис. 1б, так и для всех изученных нанонитей, картины электронной дифракции имели преимущественно гексагональную симметрию. Это говорит о том, что ось *C3* преимущественно направлена перпендикулярно длинной оси нанонитей. Согласно индицированию,

кристаллографическое направление роста нити в гексагональной установке соответствует [11-20], что хорошо согласуется с данными РФА для массива нанонитей в матрице. На рентгенограммах мы можем наблюдать явно выраженную текстуру в направлении [11-20].

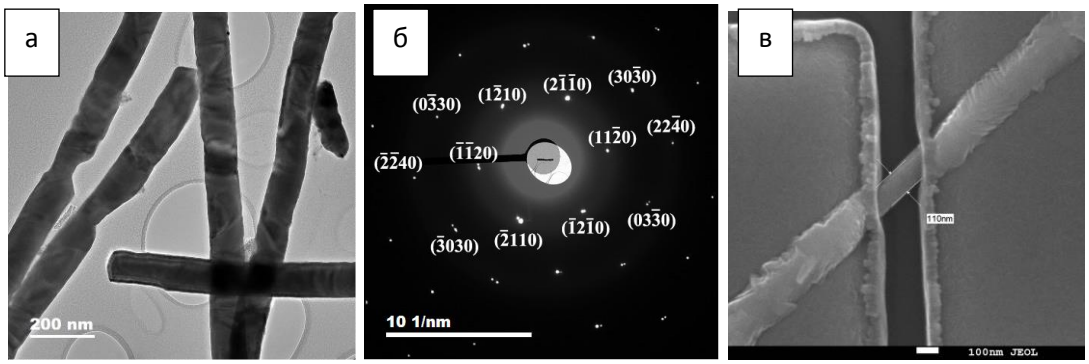


Рис. 1. а) ПЭМ изображение нанонитей висмута; б) картина электронной дифракции с единичной висмутовой нанонити; в) РЭМ изображение структуры Nb/Bi/Nb.

Измерение транспортных свойств висмутовых нанонитей проводили в двухконтактной геометрии. Подводящие контакты к висмутовым нанонитям были изготовлены из Nb методом электронной литографии и магнетронного напыления (рис. 1в). Была измерена проводимость единичных нанонитей Bi диаметром около 100 нм и длиной от 160 до 990 нм в температурном интервале от 300 до 1,2 K. Для всех изученных нанонитей температурная зависимость сопротивления носит полупроводниковый характер, *R* увеличивается с уменьшением *T*. Удельная проводимость наноструктур Bi составляет от 13,4 до 41,2 мкОм*м.

Оптимизация условий получения монокристаллических нанонитей Bi выполнена в рамках проекта Российского Научного Фонда (грант № 14-13-00809). Отработка условий формирования контактов и измерение транспортных свойств единичных Bi наноструктур проведено при финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-02-91058, № 13-03-01089 и № 14-02-31798.

[1] Tian M., et al. Nano Letters 9 (9) (2009) 3196-3202.

[2] Huang C.C., et.al. Material Research Bulletine (2006) 1604-1611.

НОВЫЕ СЛОИСТЫЕ ОКСОГАЛОГЕНИДЫ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ, ПРОИЗВОДНОЙ ОТ BiMeVOx

Горбачев А.В.*, Чаркин Д.О.**, Плохих И.В.**

* *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail toto_neutrino@list.ru*

** *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail charkin@inorg.chem.msu.ru*

Соединения, построенные по мотиву флюорита и перовскита, активно исследуются в связи с их важными прикладными свойствами, такими как сегнетоэлектричество, ионная проводимость, сверхпроводимость, фотокаталитическая активность и др. Целью данной работы является поиск новых слоистых перовскитных оксогалогенидов висмута (BiPOX) со структурой, производной от ванадата висмута $Bi_2V_{1-x}M_xO_{5.5-\delta}$ (BiMeVOx).

Нами успешно реализована серия твердых растворов на основе недавно обнаруженного соединения $PbBi_3VO_{7.5-x}Cl$. Синтез целевых соединений проводили в несколько этапов. Сначала проводили синтез исходных сложных оксидов $Bi_2V_{1-x}M_xO_{5.5-y}$ (Me=Sb, Nb, W) и $PbBiO_2X$ (X=Cl, Br, I), которые далее отжигали в ампуле для получения фаз BiPOX.

Для соединений $PbBi_3VO_{7.5-\delta}X$ (X = Cl, Br) и $PbBi_3V_{1-x}Sb_xO_{7.5-\delta}Cl$ (x = 0.3) проведено уточнение структуры методом Ритвельда по данным порошковой дифракции. Результаты уточнения приведены в таблице 1. Структура полученных соединений является производной от тетрагональной γ-формы $Bi_2VO_{5.5-\delta}$ (которая при обычных условиях неустойчива), в ней присутствуют две неэквивалентные позиции атомов висмута и три неэквивалентные позиции атомов кислорода (рис.1). Данные магнитных измерений $PbBi_3VO_{7.5-\delta}Cl$ показывают ненулевую магнитную восприимчивость, из чего можно сделать вывод о присутствии в составе соединения V^{+4}, что, по-видимому, является одним из факторов, стабилизирующих структуру BiPOX.

Изучено поведение ионного проводника BiMeVOx в условиях синтеза $PbBi_3VO_{7.5-x}Cl$ (вакуум) на примере наиболее протяженных твердых растворов $Bi_2V_{1-y}M_yO_{5.5-x}$ (M = Sb, Nb), и на примере ограниченного с двух сторон твердого раствора $Bi_2V_{1-y}M_yO_{5.5-x}$ (M = W). В то время как концентрационный переход $\alpha \rightarrow \gamma$ в $Bi_2V_{1-y}M_yO_{5.5-x}$ при $x = 0$ (отжиг на воздухе) происходит с M = Nb при y ~ 0.3, при x > 0 (отжиг в вакууме) он происходит уже при y = 0.1. В случае с M=Sb различий в симметрии и протяженности твердых растворов для двух режимов отжига

(воздух/вакуум) обнаружено не было, в то время как для M=W наблюдается изменение протяженности твердых растворов. При переходе к $PbBi_3V_{1-y}M_yO_{7.5-x}X$ (X=Cl, Br) максимальная протяженность твердого раствора для M=Sb, Nb практически не меняется, а в случае M=W – изменяется заметно (для X=Cl – непрерывный, для X=Br – ограниченный твердый раствор). При переходе к X=I фазы твердых растворов существуют, однако, выделить их в чистом виде не удалось.

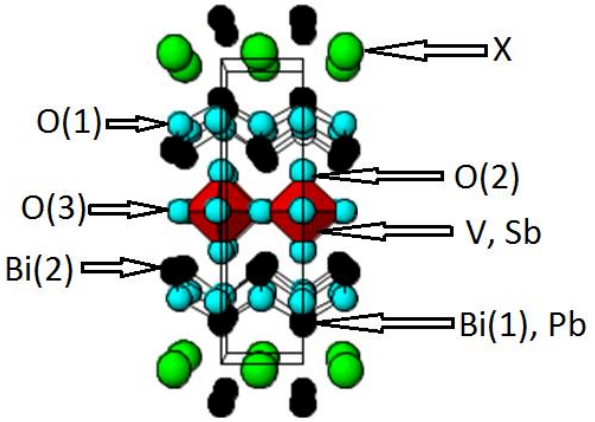


Рис. 1. Структуры соединений $PbBi_3VO_{7.5-\delta}X$ (X=Cl, Br) и $PbBi_3V_{0.7}Sb_{0.3}O_{7.5-\delta}Cl$

Таблица 1. Структурные данные для образцов $PbBi_3VO_{7.5-\delta}Cl$, $PbBi_3VO_{7.5-\delta}Br$, $PbBi_3V_{0.7}Sb_{0.3}O_{7.5-\delta}Cl$

	$PbBi_3VO_{7.5-\delta}Cl$	$PbBi_3VO_{7.5-\delta}Br$	$PbBi_3V_{0.7}Sb_{0.3}O_{7.5-\delta}Cl$
Симметрия	тетрагональная	тетрагональная	тетрагональная
Пр. группа	P4/mmm (# 123)	P4/mmm (# 123)	P4/mmm (# 123)
Параметры ячейки			
a, Å	3.9224(1)	3.9523(1)	3.9164(1)
c, Å	13.8968(2)	14.0760(4)	14.0836(3)
V, $Å^3$	213.810(3)	219.88(1)	216.019(1)
Z	1	1	1
Диапазон 2θ	$3\text{-}125^0$	$5\text{-}120^0$	$5\text{-}120^0$
Кол-во рефлексов	435	449	440
Кол-во структурных переменных	9	10	12
R – факторы			
Rp	0.0481	0.0294	0.0258
Rwp	0.0735	0.0460	0.0354
$\chi 2$	2.78	4.71	3.65

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОЙ БОРАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

Горбачев Е.А., Трусов Л.А., Зайцев Д.Д.

[*] *Факультет наук о материалах, Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail* gorbach.ev.genij@gmail.com

Гексаферриты М-типа благодаря своей уникальной совокупности свойств находят широкое применение в качестве материалов для изготовления постоянных магнитов, высокочастотных устройств и устройств для хранения информации. Магнитные свойства гексаферритов сильно зависят от химического состава и морфологии частиц. Так известно, что монодоменные частицы высокого кристаллического качества обладают наибольшими значениями коэрцитивной силы, а замещение атомов железа на алюминий приводит к значительному увеличению величины константы магнитокристаллической анизотропии. Однако, легирование гексаферрита алюминием протекает при высоких температурах, что обуславливается кинетическими факторами. Как правило, такие высокие температуры приводят к превышению размера частиц монодоменной области. Метод кристаллизации стекл в системе $SrO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3$ позволяет управлять и химическим составом и морфологией частиц.

Стекла с номинальными составами $17SrO–(6-m)Fe_2O_3–mAl_2O_3–nB_2O_3$ (m = 1 – 3, n = 4, 8) (2) были получены путем быстрого охлаждения расплавов с температурой 1300°C. Для получения стеклокерамики стекла были отожжены при 600 – 970°C в течение 2 или 24 ч. Частицы гексаферрита стронция были выделены путем растворения немагнитной матрицы в 5% растворе соляной кислоты. Химический состав образцов был подтвержден МС-ИСП. Рентгенофазовый анализ показал, что единственной боросодержащей кристаллической фазой в широком диапазоне составов является $Sr_2B_2O_5$. Таким образом, данная фаза может рассматриваться как инертная матрица, которая не влияет на фазовые соотношения между оксидами металлов в равновесном состоянии. Это предположение позволяет упростить предсказание фазового состава стеклокерамики и степени замещения в гексаферрите стронция. Кроме фазы бората стронция, образцы содержат кристаллические фазы в соответсвии с трехкомпонентной фазовой диаграммой $SrO-Fe_2O_3-Al_2O_3$. Степень замещения в $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$ варьируется от 1 до 2 в зависимости от условий синтеза. Более полное внедрение алюминия наблюдается при высоких температурах близких к

температурам плавления стеклокерамики. При низких температурах отжига присутствует единственная кристаллическая фаза со структурой перовскита $SrFeO_{3-x}$, которая исчезает при увеличении температуры одновременно с кристаллизацией фаз гексаферрита и бората стронция.

В соотвествии с РЭМ, ниже 750°С гексаферрит стронция имеет тенденцию кристаллизоваться в форме пластинчатых наночастиц с диаметром меньше 100 нм и толщиной около 5 нм. При более высоких температурах, но ниже температуры плавления гексаферрит формируется в виде субмикронных частиц с ярко выраженной гексагональной формой. С дальнейшим увеличением температуры отжига размер частиц увеличивается до микронного диапазона. Нами был разработан двухстадийный метод получения монодоменных частиц с малым распределением по размеру.

Измерение магнитных свойств показало, что для для образцов стеклокерамики с номинальными составами $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$-$8Sr_2B_2O_5$ (x=3, 4) зависимость намагниченности насыщения от температуры имеет экстремум, который смещается вправо с увеличением содержания железа, а для образца с x=2 зависимость выходит на насыщение. Значение коэрцитивной силы - H_c , сильно зависящее от степени замещения и микроморфологии, сильно возрастает при переходе частиц в монодоменную область одновременно с увеличением степени замещения. Наивысшее значение $(BH)_{max}$ было получено для порошков гексаферрита с x = 2, H_c = 10500 Э, M_s = 32 м.ед./г и со средним диаметром частиц 200 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-04277.

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИФТОРАЦЕТАТОВ РЗЭ С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Гребенюк Д.И., Рыжков Н.В.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail grebenyuk_di@mail.ru

Тонкие пленки фторидов редкоземельных (РЗЭ) и щелочноземельных (ЩЗЭ) элементов представляют интерес благодаря их уникальным оптическим свойствам. Метод химического осаждения из раствора металлорганических соединений требует разработки металлорганических прекурсоров и изучения комплексообразования в соответствующих системах. В качестве прекурсоров были предложены растворы разнолигандных комплексов (РЛК) трифторацетатов РЗЭ (HTFA – трифторуксусная кислота) с аминами: диэтилентриамином (DETA) и моноэтаноламином (MEA). Однако до настоящего момента такие разнолигандные комплексы в литературе не описаны.

Для прогнозирования возможности образования РЛК были проведены квантовохимические DFT-расчеты геометрии молекул $Ln(TFA)_3$, $Ln(TFA)_3DETA$, $Ln(TFA)_3(DETA)_2$ (Ln = Y, La) и оценен энергетический эффект реакций их образования (Рис. 1). DETA входит в координационную сферу центрального иона в обеих молекулах как тридентатный бихелатный лиганд, в то время как TFA-анион в молекуле $Ln(TFA)_3DETA$ ($КЧ_{Ln}$=8, r(Y-O)=2.42 Å, r(La-O)=2.57Å) выступает и как хелатирующий, и как терминальный; а в молекуле $Ln(TFA)_3(DETA)_2$ ($КЧ_{Ln}$=9, r(Y-O)=2.34Å, r(La-O)=2.65Å) – только как терминальный. Эти различия объясняются стерическими затруднениями размещения 12 донорных атомов в координационной сфере РЗЭ. Образование комплексов является энергетически выгодным, причем и для лантана, и для иттрия образование $Ln(TFA)_3(DETA)_2$ более предпочтительно.

Таблица 1. Энергетический эффект реакции ΔE, кДж/моль

Реакция	Ln = Y	Ln = La
$Ln(TFA)_3$+DETA=$Ln(TFA)_3DETA$	-383	-366
$Ln(TFA)_3DETA$+DETA=$Ln(TFA)_3(DETA)_2$	-183	-277

Синтезы РЛК трифторацетатов РЗЭ с MEA и DETA проводили на воздухе и в инертной атмосфере по реакции

$$Ln(TFA)_3(H_2O)_3 + n\,Q = Ln(TFA)_3Q_m + 3H_2O + (n-m)Q,$$

где Ln = La, Y; Q = MEA, DETA; n =1, 2, 3; m = 1, 2

В результате синтеза были выделены как кристаллические продукты, так и гели в зависимости от варианта проведения эксперимента. В большинстве случаев для экспериментов на воздухе были получены гели, однако в

определенных условиях наблюдалось образование кристаллических продуктов. В инертной атмосфере были получены безводные кристаллические вещества. Кристаллические продукты, по данным совокупности методов (РФА, ИК-спектроскопия, CHN-анализ, количественная ЯМР-спектроскопия, комплексонометрическое титрование), имели состав $Y(TFA)_3(DETA)_2$ и $La(TFA)_3(DETA)$. Для соединения $Y(TFA)_3(DETA)_2$ получен монокристалл и выполнен рентгеноструктурный анализ.

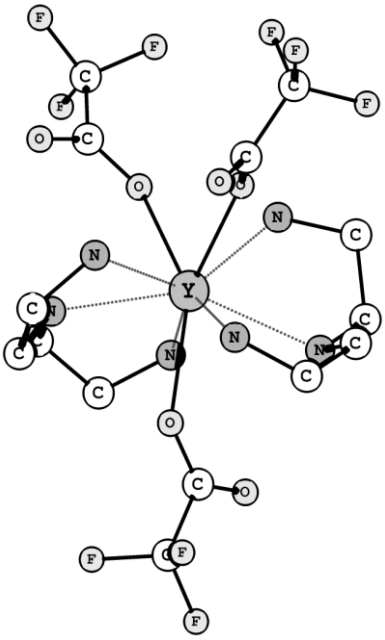


Рис. 1. Молекула $Y(TFA)_3(DETA)_2$

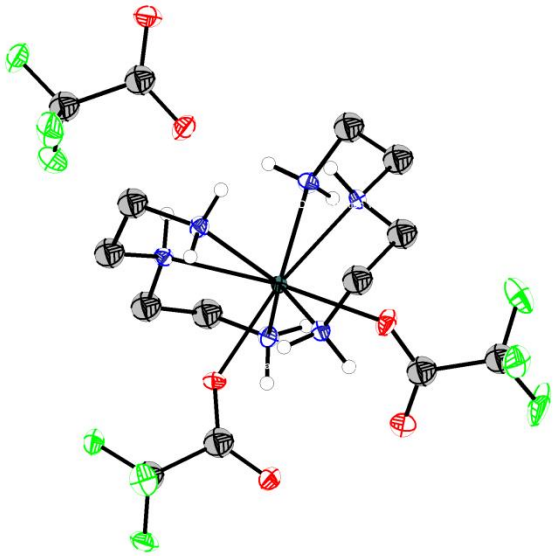


Рис. 2. Фрагмент структуры $Y(TFA)_3(DETA)_2$

$Y(TFA)_3(DETA)_2$ кристаллизуется в моноклинной ячейке. Структура построена из островных фрагментов $Y(TFA)_3(DETA)^+$, между которыми расположены внешнесферные трифторацетат-анионы TFA^- (Рис. 2). Отметим, что присоединение второго лиганда DETA вытесняет на внешнюю сферу один из TFA-анионов. Катион иттрия окружен 8 донорными атомами — шестью атомами азота от двух молекул диэтилентриамина и двумя атомами кислорода от двух терминальных трифторацетат-анионов. Среднее расстояние Y–O (без учета внешнесферного трифторацетат-аниона) составляет 2.267(3) Å, а Y–N — 2.522(3) Å, что согласуется с результатами квантовохимического расчета.

Для соединения $La(TFA)_3(DETA)$ выращен монокристалл и будет проведен его рентгеноструктурный анализ.

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ ВИСМУТА С МУЛЛИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Григорьев В.В, Розова М.Г.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail vlad.alhimik@yandex.ru

Эффект магнитной фрустрации является основой для многих открытий в физике твердого тела, сделанных в последние десятилетия. Причиной появления магнитно-фрустрированных систем является специфическое расположение магнитных центров, обеспечивающее наличие равных или приблизительно равных по силе магнитных взаимодействий, которые не могут быть полностью реализованы одновременно. Одной из потенциальных структур в этом направление является структура муллита. В структуре муллита в плоскости ab октаэдры, соединенные парами тетраэдров образуют пентагональную решетку, что дает возможность образования фрустрированной магнитной структуры.

Соединение $Bi_2Fe_4O_9$ имеет структуру заполненного муллита [1], кристаллизуется в ромбической сингонии Pbam с параметрами элементарной ячейки a = 7.950 Å b = 8.428 Å c = 6.005 Å. Структура представляет собой цепи из октаэдров, соединенных между собой парами тетраэдров. Железо находится в тетраэдрах и октаэдрах, висмут расположен в пентагональных каналах.

Был синтезирован твердый раствор $Bi_2Fe_{4-x}Cr_xO_9$ до x=1.2 из оксидов Bi_2O_3; Fe_2O_3 и Cr_2O_3, полученного термическим разложением $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Синтез осуществлялся в токе Ar, потому что при отжиге на воздухе в образце присутствовала примесь $(BiO)_2CrO_4$. Для уточнения распределения железа по позициям, был синтезирован образец $Bi_2Fe_3CrO_9$, обогащенный ^{57}Fe. По данным мессбауэровской спектроскопии был сделан вывод, что хром полностью локализуется в октаэдрических позициях. Поскольку ионные радиусы Cr^{3+} и Fe^{3+} в октаэдрическом окружении 0.615 Å и 0.645 Å соответственно, то наблюдается закономерное уменьшение параметров элементарной ячейки при замещении железа на хром. Магнитные измерения показали, что замещение железа на хром приводит к уменьшению температуры Нееля.

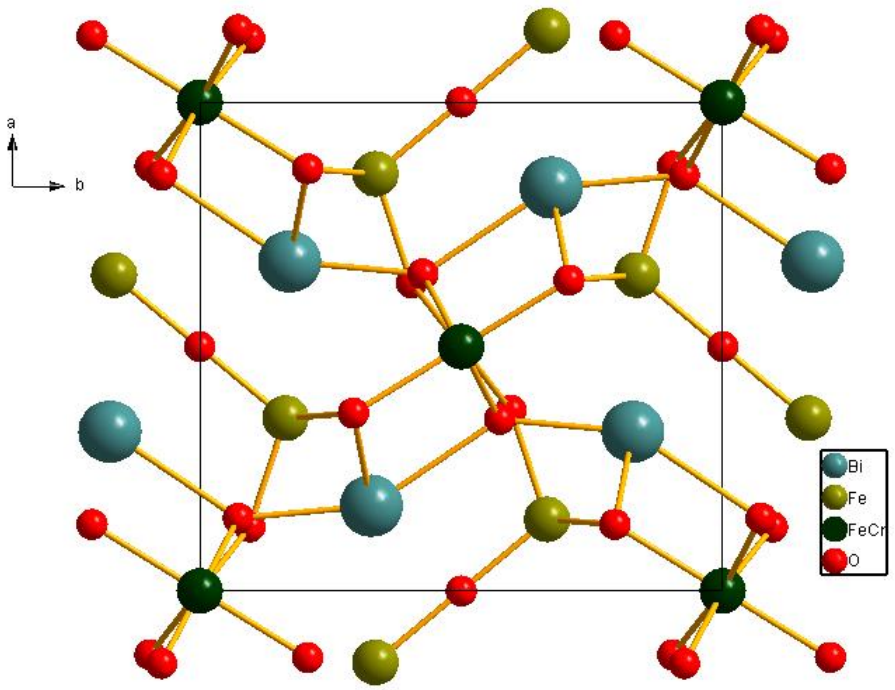


Рис. 1. Структура $Bi_2Fe_{4-x}Cr_xO_9$.

[1] Lliev M. N. et al. Phys. Rev. 2008.B81. P.024302(1-8).

ИЗУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЭФФЕКТА РАЗБАВЛЕНИЯ НЕЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ ИОНАМИ В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕРЕФТАЛАТАХ СОСТАВА $(LN_XM_{1-X})_2(BDC)_3{\cdot}4H_2O$ (LN = TB, EU; M = Y, GD, TB)

Гришко А.Ю., Кошелев Д.С., Аверин А.А., Уточникова В.В.

Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail grishko@inorg.chem.msu.ru

В координационных соединениях (КС) лантанидов органический лиганд выполняет роль сенсибилизатора и увеличивает эффективность возбуждения ионной люминесценции лантанидов. Частичное замещение люминесцирующих ионов (активаторов) вспомогательными ионами может приводить к изменению спектрального состава и яркости люминесценции конечных соединений.

Известно, что люминесценция ионов лантанидов в неорганических матрицах подвержена концентрационному тушению, поэтому степень допирования ионами лантанидов в этих соединениях не превышает единиц процентов, что лимитирует поглощение света образцом, и, следовательно, ограничивает яркость его люминесценции. В литературе часто упоминается, что концентрационное тушение для КС нехарактерно, однако систематических исследований этого вопроса не проводилось.

В настоящей работе экспериментально изучен вопрос концентрационного тушения в КС состава $(Ln_xM_{1-x})_2(BDC)_3(H_2O)_4$ (далее Ln_xM_{1-x}) и $(Tb_xY_{1-x})_2(BDC)_3$ (далее $Ln_xY_{1-x_дегидр}$, Ln = Eu, Tb; M = Y, Gd, Lu; BDC^{2-} = 1,4-бензолдикарбоксилат).

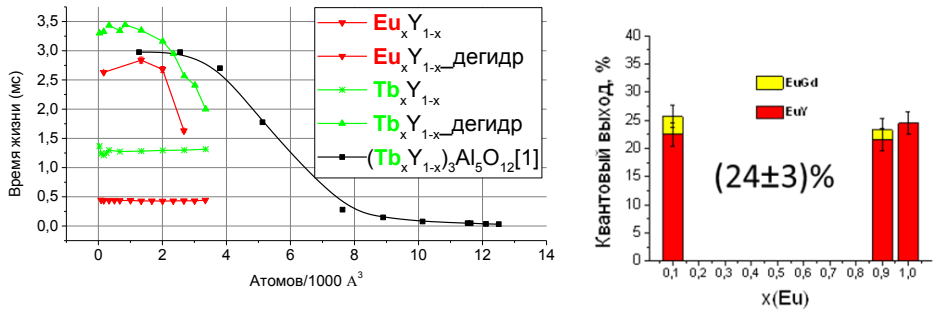


Рис.1. а) Зависимость времени жизни возбужденных состояний $^5D_4$ иона Tb^{3+} и $^5D_0$ иона Eu^{3+} от их концентрации в соединении; б) зависимость квантового выхода люминесценции соединений Eu_xY_{1-x}, Eu_xGd_{1-x} от их доли в соединении

Показано, что концентрационное тушение в сериях Eu_xY_{1-x}, Eu_xGd_{1-x}, Tb_xY_{1-x} не проявляется. Предположительно, это обусловлено низкими значениями времени жизни возбужденного состояния τ_{obs} (рис. 1,а).

Действительно, увеличение времени жизни возбужденных состояний $^5D_4$ иона Tb^{3+} и $^5D_0$ иона Eu^{3+} путем дегидратации соединений Tb_xY_{1-x}, Eu_xY_{1-x}, привело к проявлению концентрационного тушения при x > 1 ат./1000 Å^3.

Кроме того, в ходе анализа люминесцентных свойств серий Eu_xY_{1-x}, Eu_xGd_{1-x} была обнаружена уникальная для КС особенность – величина квантового выхода люминесценции в этих соединениях неизменна в диапазоне x = 0.05÷1 и может быть оценена как (23±3)% (рис.1,б), т.е. даже при существенном уменьшении концентрации Eu^{3+}, он остается доминирующим каналом релаксации люминофора. Эмиссия лиганда в этих соединениях пренебрежительно малоинтенсивна даже при x(Eu) = 0.005. Такое поведение обеспечивается: а) эффективной передачей энергии от лигандов, координированных нелюминесцирующими Y^{3+}, Gd^{3+} удаленным ионам Eu^{3+} (миграцией экситонов по кристаллу), б) последовательным излучением нескольких квантов света каждым ионом Eu^{3+} при его малом содержании в люминофоре.

Последовательное излучение нескольких квантов света каждым люминесцирующим ионом возможно только в случае, если лиганд способен находиться в возбужденном состоянии заведомо дольше иона лантанида, т.е. $\tau_{obs}(Ln) << \tau_{obs}(L)$. В случае серий Eu_xY_{1-x}, Eu_xGd_{1-x} это условие выполняется: $\tau_{obs}(Eu)$ = 0.44(3) мс << $\tau_{obs}(L)$ = 1.8 мс. В то же время для серий Tb_xY_{1-x} $\tau_{obs}(Tb)$ = 1.28(4) мс, т.е. того же порядка, что и $\tau_{obs}(L)$, что уже при x = 0.2 вместо последовательного испускания нескольких квантов каждым ионом Tb^{3+} приводит к одновременной релаксации лиганда и ионов лантанда в сериях Tb_xY_{1-x}.

На настоящий момент до конца не установлено, какие именно особенности терефталатов Eu_xY_{1-x}, Eu_xGd_{1-x} обеспечивают высокую эффективность переноса энергии по кристаллу. Предположение о возможной связи этого эффекта со специфической упаковкой терефталат-анионов в протяженные стопки, внутри которых ароматические кольца параллельны и связаны π-π-стэкингом инициировало изучение системы $(Eu_xY_{1-x})_2(BDC)_3(DMF)_2(H_2O)_2$, в которых π-π-стэкинг отсутствует. Однако в этой серии эмиссионная полоса лиганда не была обнаружена при столь же малых долях Eu^{3+} (x = 0,05), что и в Eu_xY_{1-x}, что свидетельствует об отсутствии прямой связи между наличием π-π-стэкинга и наблюдаемым эффектом. Не вызывает сомнений, однако, что большое время жизни триплетного возбужденного состояния лиганда (1.8 мс) способствует эффективной миграции экситонов и является необходимым условием наблюдения столь высокой толерантности люминесцентных свойств к уменьшению концентрации люминесцирующих ионов Eu^{3+}, Tb^{3+}.

ПОИСК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ $BaFe_2As_2$ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Гурьянов К.Е., Чаркин Д.О., Плохих И.В., Казаков С.М.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах, 119991, Москва, Россия
e-mail: GurianovKE@yandex.ru

Железосодержащие сверхпроводники на протяжении многих лет привлекают к себе особое внимание, поскольку (по своим свойствам) занимают промежуточное положение между интерметалидными и купратными сверхпроводниками. В структурах этих соединений содержатся двумерные бесконечные слои $[Fe_2As_2]^{2-}$, которые, по современным представлениям, отвечают за возникновение сверхпроводимости. К наиболее интенсивно исследуемым структурным типам следует отнести LaOAgS, для представителей которого обнаружены самые высокие температуры сверхпроводящего перехода в обсуждаемом классе соединений, и структурный тип $ThCr_2Si_2$, содержащий большое количество представителей. Для возникновения сверхпроводимости в наиболее подробно изученном $BaFe_2As_2$ необходимо введение легирующих добавок (как правило, гетеровалентных). В то время как допирование в катионные позиции изучено достаточно подробно, гетеровалентное замещение в анионной позиции практически не исследовано.

Целью настоящей работы было получение и исследование твердых растворов замещения на основе $BaFe_2As_2$ (а также $BaFe_2(As_{0.7}P_{0.3})_2$, обладающего максимальной температурой перехода в сверхпроводящее состояние). Были исследованы возможности замещения анионной позиции в данных соединениях на элементы 14 – 16 групп.

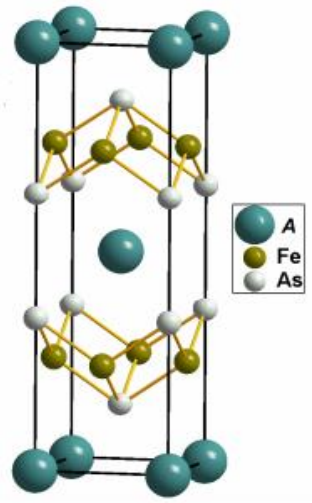


Рис. 1. Структура $BaFe_2As_2$

Образцы получали керамическим методом в вакуумированных кварцевых ампулах, покрытых слоем пиролитического углерода. Все операции осуществлялись в атмосфере аргона. Отжиг проводился при 950^0C. Данные РФА представлены в таблице. Рентгенограммы полученных образцов свидетельствуют о том, что такие твердые растворы образуются при замещении As на Si, Ge и Sn, но их протяженность относительно мала (не более 5 – 10%). При попытке замещения As на S, Se и Te твердые растворы не образовывались даже при степени замещения 2%, легирующая примесь выделяется в виде бинарной фазы BaCh.

Таблица. Параметры элементарных ячеек твердых растворов

Брутто-состав	a, Å	c, Å	Фазовый состав
$BaFe_2As_2^*$	3.9635	13.022	-
$BaFe_2As_{1.9}Si_{0.1}$	3.9628(5)	13.026(9)	Однофазный
$BaFe_2As_{1.8}Si_{0.2}$	3.9655(8)	13.036(7)	Однофазный
$BaFe_2As_{1.9}Sn_{0.1}$	3.9598(4)	13.036(1)	Однофазный
$BaFe_2As_{1.8}Sn_{0.2}$	3.9626(8)	13.020(7)	Однофазный
$BaFe_2As_{1.9}Sb_{0.1}$	3.9644(5)	13.040(8)	Неоднофазный
$BaFe_2As_{1.8}Sb_{0.2}$	3.9649(4)	13.038(10)	Неоднофазный

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости ряда образцов показали, что при легировании $BaFe_2As_2$ элементами 14 группы сверхпроводимость не возникает. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры приведена ниже на рисунке.

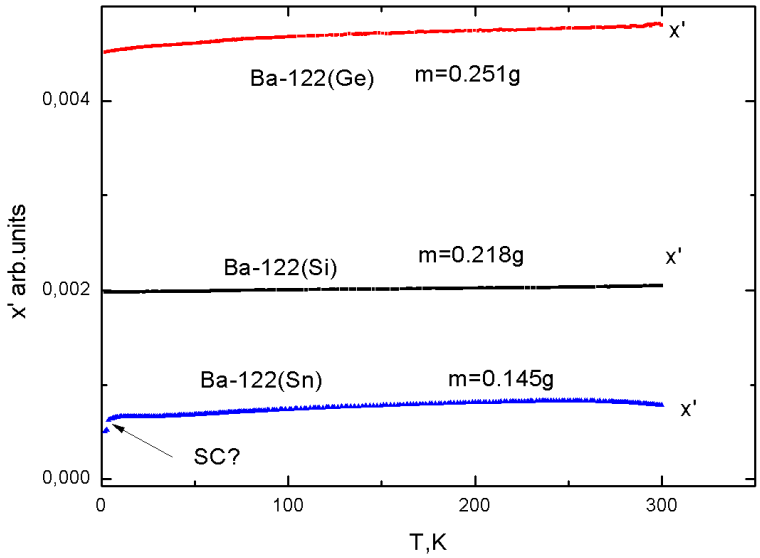


Рис. 2. Зависимость $\chi(T)$ твердых растворов $BaFe_2As_{2-x}Tt_x$ (Tt = Si, Ge, Sn)

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (N 14-13-00738).

РОСТ КОЛЛОИДНЫХ КВАЗИДВУМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ CdSe И ГЕТЕРОСТРУКТУР CdSe/CdS и CdSe/ZnS НА ИХ ОСНОВЕ

Гущина И.И., Шлёнская Н.Н., Васильев Р.Б.

Факультет Наук о Материалах Московского государственного университетаимени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail Iriska.Gu@gmail.com

В данной работе были исследованы квазидвумерные наночастицы CdSe и планарные гетероструктуры CdSe/CdS и CdSe/ZnS на их основе. Методом коллоидного синтеза были получены нанопластинки селенида кадмия толщиной ~ 1.5 нм (что соответствует 5 монослоям) и латеральными размерами ~ 100 нм. Гетероструктуры CdSe/ZnS и CdSe/CdS, в свою очередь, были получены методом послойного наращивания оболочки в полярной среде. В ходе работы на исходные наночастицы были нанесены 4 слоя CdS или ZnS.

Для синтеза двумерных частиц CdSe был использован некоординирующий растворитель 1-октадецен (ОДЕ), ацетат кадмия и триоктилфосфин селенид в качестве прекурсоров кадмия и селена соответственно и небольшое количество олеиновой кислоты для стабилизации частиц . Рост пластинок проводился в атмосфере аргона при 240°C в течение порядка 40 мин.

Гетероструктуры CdSe/ZnS и CdSe/CdS были получены методом низкотемпературного послойного осаждения материала оболочки в полярной среде (N-метилформамид - NMF). В качестве прекурсора S^{2-} был взят раствор Na_2S в NMF, а в качестве источника Zn^{2+} и Cd^{2+} - растворы соответствующих ацетатов в NMF. Данный метод позволяет точно контролировать количество монослоёв, осаждаемых на поверхности и тем самым получать оболочку желаемой толщины.

Полученные наночастицы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рисунке 1 представлены микрофотографии исходных наночастиц CdSe и гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS с толщиной оболочки 4 монослоя (см. рис. 1). По микрофотографиям можно заметить, что 2D частицы CdSe имеют тенденцию сворачиваться (см. рис.1(а)). Однако необходимо отметить, что

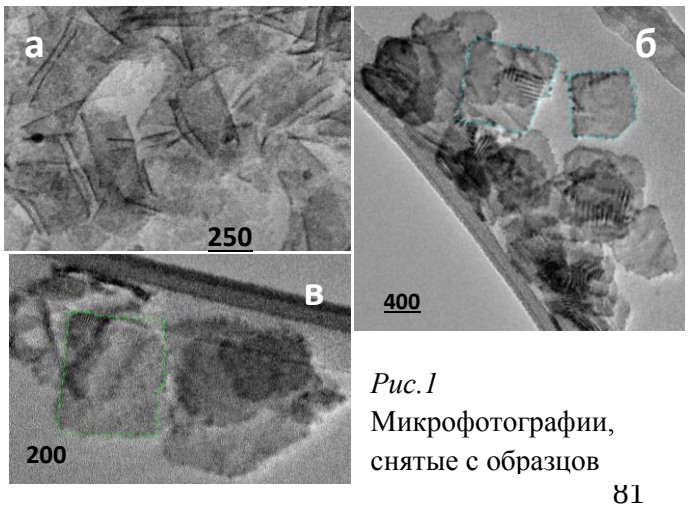


Рис.1 Микрофотографии, снятые с образцов

наращивание оболочки на поверхность частиц приводит к их полному разворачиванию (рис.1(б, в)).

Еще одним немаловажным методом исследования в данной работе является оптическая спектроскопия поглощения, с помощью которой были изучены оптические свойства всех полученных образцов. Анализируя представленные на рисунке 2 спектры поглощения, можно отметить две закономерности. Во-первых, увеличение толщины оболочки приводит к сдвигу полос поглощения в сторону меньших энергий, что в перспективе позволит варьировать положение полос в довольно широких пределах путем простого увеличения толщины оболочки. Однако есть и негативный эффект – падение оптической плотности частиц с появлением первого монослоя. Такая особенность может быть объяснена некоторыми факторами, например, частичным окислением частиц, а также концентрацией на границе раздела двух полупроводников дефектов решетки и нескомпенсированных зарядов.

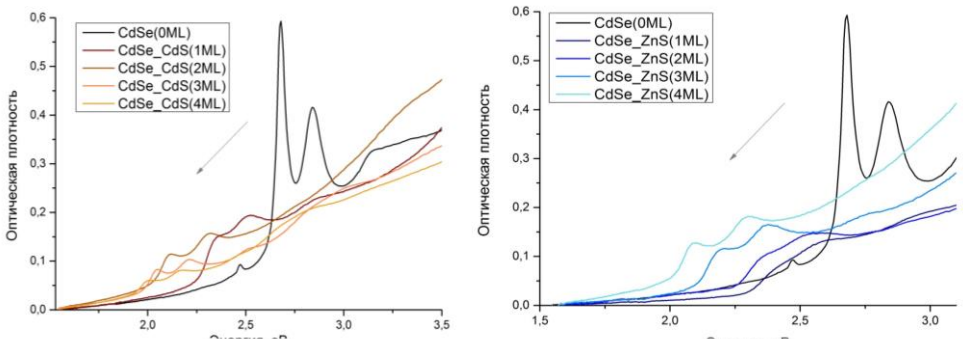


Рис.2 Спектры поглощения гетероструктур CdSe/CdS (а) и CdSe/ZnS (б)

Таким образом, в ходе данной работы были синтезированы квазидвумерные частицы селенида кадмия. Исследования их морфологии показали, что толщина всех частиц в популяции составляет ~ 1.5 нм, а латеральные размеры ~ 100 нм. Затем 2D наночастицы CdSe были взяты в качестве ядра для получения серии гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS с толщиной оболочки сульфида от 1 до 4 монослоев. Изучение морфологии гетероструктур показало, что наращивание оболочки приводит к разворачиванию исходных наночастиц с сохранением их латеральных размеров. Меняется лишь толщина частиц.

Также в рамках исследования было проведено систематическое изучение оптических свойств квазидвумерных полупроводниковых наночастиц CdSe и гетероструктур в зависимости от толщины оболочки. В результате было выявлено две стойкие закономерности – сдвиг полос поглощения в красную область, а также падение оптической плотности частиц. Такое поведение оптических свойств может объясняться наличием дефектов решетки и нескомпенсированных зарядов на границе между двумя полупроводниками. Именно поэтому данная тема требует дальнейших исследований с целью улучшения оптических свойств получаемых гетероструктур.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4\pm\delta}$

Демидович А.О.*, Лысков Н.В.**, Мазо Г.Н.*

* *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия e-mail* demidovich.art@gmail.com

** *Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Россия*

В настоящее время одним из основных направлений развития среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (СТ-ТОТЭ) является поиск новых катодных материалов. Для катодных материалов предъявляются следующие технические требования: высокая смешанная электронно-ионная проводимость, механическая стабильность, сопоставимость КТР материалов твердого электролита и катода.

В качестве перспективных катодных материалов могут рассматриваться купраты РЗЭ с общей формулой Ln_2CuO_4 (Ln= La, Pr, Nd, Sm). Среди данного семейства наименее изученным с точки зрения применения в качестве катода ТОТЭ является купрат самария. Обладая достаточно высокой электропроводностью, $Sm_2CuO_{4\pm\delta}$ имеет низкую подвижность ионов кислорода в структуре. Для решения этой проблемы было проведено допирование купрата самария церием, что должно способствовать повышению кислород-ионной проводимости и увеличению его каталитической активности в реакции восстановления кислорода.

Целью данной работы являются синтез твердых растворов состава $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4\pm\delta}$ (x=0.05, 0.15), определение дефектности кислородной подрешетки полученных соединений, исследование их термической устойчивости, а также измерение электропроводности и изучение совместимости с материалом твердого электролита $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC).

Синтез купратов $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4\pm\delta}$ (x=0.05; 0.15) осуществляли твердофазным методом. В качестве исходных веществ использовали предварительно прокаленные оксиды CuO, Sm_2O_3 и CeO_2, взятые в стехиометрических соотношениях. Смесь оксидов гомогенизировали в шаровой мельнице под слоем гептана, после чего полученный порошок спрессовывали в плотные таблетки, которые отжигали при 1100°C в течение 36 часов. По данным рентгенофазового анализа было установлено, что образцы являются однофазными. Рентгенограммы полученных образцов были проиндицированы в тетрагональной сингонии (пространственная группа *I4/mmm*), определены параметры элементарной ячейки: для состава $Sm_{1.95}Ce_{0.05}CuO_{4\pm\delta}$: a = 3.91632(20) Å; c = 11.9549(8) Å; для $Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4\pm\delta}$: a = 3.91968(13) Å; c = 11.9005(5) Å). Синтезированные соединения имеют T'-структуру, которую можно представить как структуру срастания

чередующихся блоков перовскитного и флюоритного типа. Методом йодометрического титрования для всех составов был определен индекс кислородной нестехиометрии. Проведен термогравиметрический анализ образцов в интервале температур 25-950°C на воздухе и в атмосфере аргона.

Электропроводность $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4\pm\delta}$ (x=0.05; 0.15) была измерена четырехконтактным методом на постоянном токе в интервале температур 100-900°C на воздухе ($\sigma(Sm_{1.95}Ce_{0.05}CuO_{4\pm\delta})$ = 11.1 См/см при 700°C). Полученные в работе результаты свидетельствуют, что исследованные соединения могут представлять интерес для дальнейшего их изучения в качестве катодных материалов СТ-ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-38-20247).

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ МАГНИТОТВЕРДЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТОВ НА АРХИТЕКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОСАЖДАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Елисеев А.А., Васильев А.В., Трусов Л.А.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия, e-mail artem.a.eliseev@gmail.com

Магнитотвердые гексагональные ферриты М-типа (MFe12O19, где M=Ba, Sr) широко применяются в промышленности, в частности для изготовления постоянных магнитов. На данный момент область использования последних постепенно сужается, в связи с заменой на более актуальные аналоги. Основной отличительной особенностью гексаферрита является высокая величина магнитокристаллической анизотропии, что обеспечивает высокую коэрцитивную силу данного материала. Другим промышленно важным аспектом является высокая химическая и термическая стабильность, что делает гексаферрит особо привлекательным в ряде областей [1]. В последнее время значительно возрос интерес к наночастицам гексаферрита, что вызвано несколькими уникальными свойствами: анизотропная пластинчатая форма и значительный остаточный магнитный момент вдоль оси с [2]. Подобный набор свойств обеспечивает ряд перспективных применений материала: магнитные устройства записи высокой плотности, наноструктуры и на нанокомпозиты, использование в медицинских целях. Однако, множество технологических процессов и медицинских областей требует нахождения наночастиц во взвешенном, коллоидном состоянии. Формирование коллоидного раствора из частиц с высоким магнитным моментом является сложной задачей ввиду появления дополнительного дестабилизирующего фактора – магнитного взаимодействия. В литературе ранее сообщалось о ряде попыток синтеза такого раствора. Однако, до определенного момента, все полученные феррожидкости содержали либо частицы в суперпарамагнитном состоянии, либо размер и магнитные характеристики были крайне малы [3]. Недавно в нашей группе [4] впервые были успешно получены стабильные коллоидные растворы, содержащие частицы гексаферрита с коэрцитивной силой более 2 кЭ. Стоит отметить одно из свойств дисперсной системы, связанное со спецификой дисперсной фазы. Пластинчатая форма наночастиц и нахождение последних в магнитотвердом состоянии обеспечивают оптический отклик при приложении внешнего магнитного поля. Другой важной особенностью является возможность использования таких коллоидных растворов для осаждения из них покрытий магнитотвердых частиц, причем

магнитоактивность частиц может быть использования как метод структурирования пленки.

Целью настоящей работы является изучение микроструктуры коллоидных растворов на основе гексаферрита в магнитном и влияние последней на архитектуру осаждаемых пленочных покрытий.

Выбранный метод синтеза позволяет получать частицы, изначально разделенные в стеклокерамике прослойками боратов, что препятствует агрегации. Стеклокерамика, полученная методом кристаллизации оксидного стекла механически измельчалась и помещалась в раствор соляной кислоты. Взвесь подвергалась ультразвуковой обработке в течение 15 минут, после чего производилось осаждение взвеси на магните и декантация раствора. Осадок частиц гексаферрита диспергировался в воде и отстаивался в течение нескольких часов, затем коллоидный раствор отделялся от твердой фазы.

Полученные по данной методике коллоидные растворы характеризуются широким размерным распределением дисперсной фазы (от 10 до 100 нм в диаметре). Ввиду магнитоактивности коллоидных частиц окно стабильности коллоидного раствора по величине pH (2-4,5) и допустимая концентрация электролита (50 ммоль/л) оказываются довольно малы, что резко сужает круг возможных методик осаждения покрытий. По результатам малоугловой рентгеновской дифракции частицы дисперсной фазы под воздействием постоянного магнитного поля формируют динамические агрегаты в виде нитей со средним расстоянием между пластинками порядка 30 нм. Для осаждения покрытий гексаферрита был использован ряд стандартных методик, таких как электрофорез, осаждение при выдерживании в растворе, осаждение в градиентном магнитном поле. С целью получения слоистых обменно-связанных композитов использовалось напыления слоев никеля разной толщины поверх осажденного слоя гексаферрита.

Таким образом, в ходе данной работы была исследована микроструктура коллоидного раствора магнитотвердых наночастиц в магнитном поле, и архитектура и магнитные свойства покрытий в зависимости использованного метода осаждения.

[1] Koutzarova T. et al. *ed. Aktas B. 2008. Berlin, Heidelberg: Springer. P.183-203.*

[2] Pullar R.. *Progress in Materials Science, 2012, V.57, P.1191-1334*

[3] Mueller R. et al. *Journal of Physics: Condenced Matter. 2006. V.18. P.S2527–S2542.*

[4] Trusov L. et al. *Chemical Communications, 2014, V.50, 93, P.14581-14584.*

НОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ИОДИДЫ ВИСМУТА(III): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Еловик Н.А.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail yelovickna@inorg.chem.msu.ru

В настоящее время все больше внимания уделяется поиску веществ, обладающих фотогальваническими свойствами для создания солнечных ячеек. В частности, в последнее время особый интерес представляют исследования в области неорганических и гибридных перовскитов на основе иодоплюмбатов(II) [1, 2], КПД которых от момента открытия возрос вплоть до 20% [3]. Главными преимуществами таких соединений является возможность создания на их основе компактного и стабильного во времени устройства без использования жидкого растворителя и НТМ (материала с дырочной проводимостью). Однако главное препятствие в широком использовании заключается в высокой токсичности свинца, содержащегося в системе в легкорастворимой форме. Аналогичные перовскиты на основе олова(II) также показывают высокие значения КПД, но сами по себе нестабильны и легко деградируют на воздухе в присутствии следов воды. Недавние исследования в альтернативном направлении показали наличие некоторых свойств у соединения $Cs_3Sb_2I_9$ [4] как полупроводника с шириной запрещенной зоны 2.05 эВ. Свойства же висмутовых аналогов не исследованы вовсе.

Целью нашей работы является поиск комплексных иодидов висмута(III), потенциально обладающих фотогальваническими свойствами, и исследование их структуры и физико-химических свойств. В литературе к настоящему времени описаны лишь несколько комплексных иодидовисмутатов(III) с Cu^+, Ag^+, Tl^+ и Cs^+ в качестве катионов.

Методами стандартного ампульного синтеза и синтеза из концентрированного раствора HI нам удалось получить около 25 новых соединений, для 14 из которых методом РСА установлена кристаллическая структура комплексных иодидовисмутатов(III) с катионами щелочных (Li^+, Na^+, K^+ и NH_4^+ как аналога, Rb^+), щелочноземельных (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}), переходных (Mn^{2+}, Ni^{2+}) и редкоземельных (La^{3+}, Nd^{3+}) металлов. Для найденных структур осуществлена классификация по наличию в структуре дополнительных молекул иода и дискретности аниона $\{Bi_xI_y\}^{n-}$(рисунок 1).

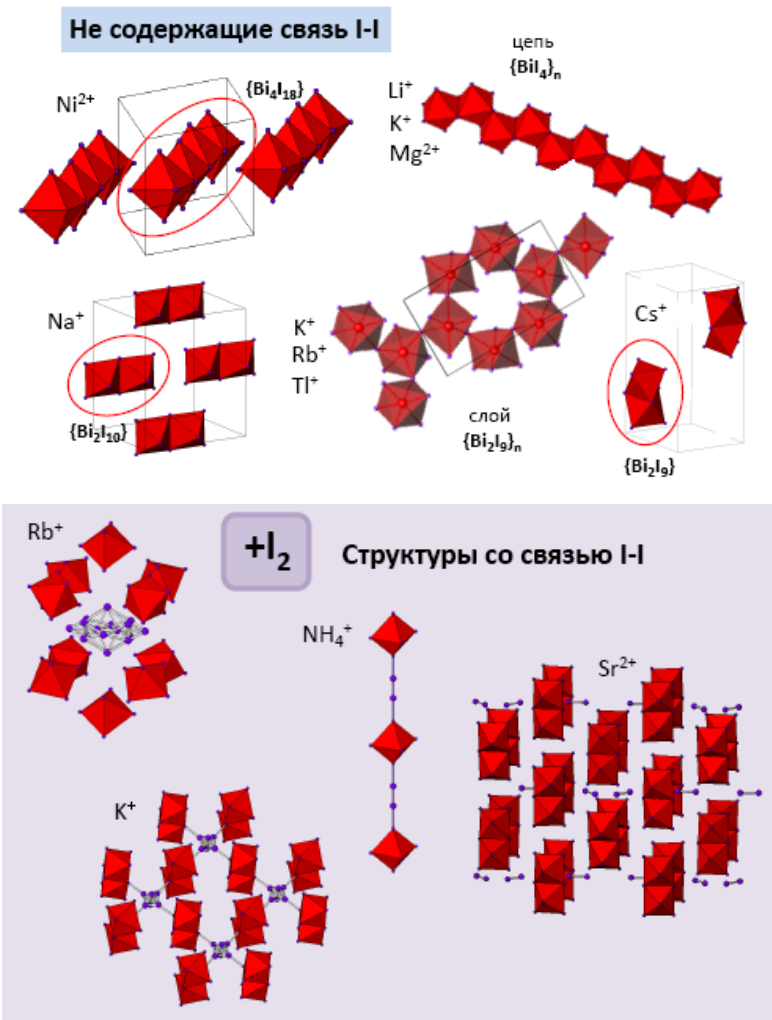


Рис. 1. Классификация иодидовисмутатов(III).

В работе соединения исследовались методами спектроскопии КР, СДО и СТА. Установлено, что для некоторых соединений ширина запрещенной зоны находится в диапазоне значений 1.70–1.76 эВ, что позволяет ожидать проявление фотогальванических свойств у материалов.

Таким образом, показано существование целого класса новых соединений – комплексных иодидов висмута(III) с различными катионами, которые могут быть получены методами ампульного или же растворного синтеза.

[1] S. Kazim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Ahmad. *Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 2812 – 2824*.

[2] J.W. Lee , D.J. Seol , A.N. Cho , N.G. Park. *Adv. Mater. 2014, 26, 4991–4998*

[3] S. D. Stranks, H. J. Snaith, *Nature Nanotech. 10 (2015) 391-402*

[4] B. Saparov, F. Hong, J.P. Sun, H.S. Duan, W. Meng, S. Cameron, I.G. Hill, Y. Yan, D.B. Mitzi. *Chem. Mater. 2015, 27, 5622−5632.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА (II) С о-ДИСАЛИЦИЛИДЕН-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ, АЗОТИСТЫМ ОСНОВАНИЕМ И МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Етмишева С.С.[*], Пиняскин В.В.[**]

[*] *Дагестанский государственный университет,*
[**] *Дагестанский государственный технический университет,*
367025, Махачкала, Россия, e-mail: sophi05@yandex.ru

Нами обнаружено [1], что координационное соединение кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином и азотистым основанием (пиридин, цитозин) обратимо взаимодействует с молекулярным кислородом. Для получения информации о строении и электронной структуре оксигенированного смешаннолигандного комплекса кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином и пиридином были проведены квантово-химические расчеты методом ab initio с помощью пакета программ PC GAMESS/Firely [2], частично основанного на кодах программы GAMESS (USA) [3], методом HF в полноэлектронных базисах.

Электронные свойства координационного соединения кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином, пиридином и молекулярным кислородом для равновесной структуры, которая соответствует глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии, определены на основе оптимизации его геометрических параметров.

В качестве начальной геометрии была выбрана плоская структура комплекса, в соответствии с которой атомы углерода бензольных колец, а также атомы кислорода и азота лигандов находятся в одной плоскости. Комплексы имеют плоскость симметрии, которая проходит через атомы молекулярного кислорода, кобальта и атома азота пиридина, и поэтому структуры относятся к группе симметрии C_s.

Параметры исследуемого комплекса, полученные на основе расчетов, представлены в таблице:

E_{tot}, а.е.	длина связи, Å	угол, град	Порядок связи	заряд на атоме (по Малликену)
-2316.93	$r(Co\text{-}O_{22})$ =1.77	$\angle Co\text{-}O_{22}\text{-}O_{23}$= 134	$(Co\text{-}O_{22})$ = 0.69	q(Co) = 1.21
	$r(Co\text{-}O_{12})$ = 1.92	$\angle O_{22}\text{-}Co\text{-}N_{24}$=171	$(Co\text{-}O_{12})$ = 0.43	$q(N_2)$ = -0.41
	$r(Co\text{-}N_2)$ = 1.97		$(Co\text{-}N_2)$ = 0.46	$q(O_{12})$ = -0.36
	$r(Co\text{-}N_{24})$ = 2.45		$(Co\text{-}N_{24})$ = 0.24	$q(O_{22})$ = -0.44
	$r(O_{22}\text{-}O_{23})$ = 1.34		$(O_{22}\text{-}O_{23})$ =1.13	$q(N_{24})$ = -0.24
	$r(O_{12}\text{-}C_{23})$ =1.26		$r(O_2\text{-}C_6)$ = 1.43	$q(O_{23})$ = -0.01
	$r(N_2\text{-}C_6)$ = 1.33		$r(N_{12}\text{-}C_{10})$ =1.33	

Расчетные данные показывают, что при присоединении молекулярного кислорода к смешаннолигандному комплексу координация по атому

кобальта происходит таким образом, что величина угла $\angle CoO_{22}O_{23}$ равна 134°, а угла $\angle O_{22}CoN_{24}$ – 171°; порядок связи Co-O_{22} соответствует 0,69, а расстояние r(Co-O_{22}) = 1.77Å. Эти данные свидетельствует о достаточно прочном связывании атома кобальта с одним из атомов кислорода и угловой координации молекулы кислорода (модель Полинга, рис.1),

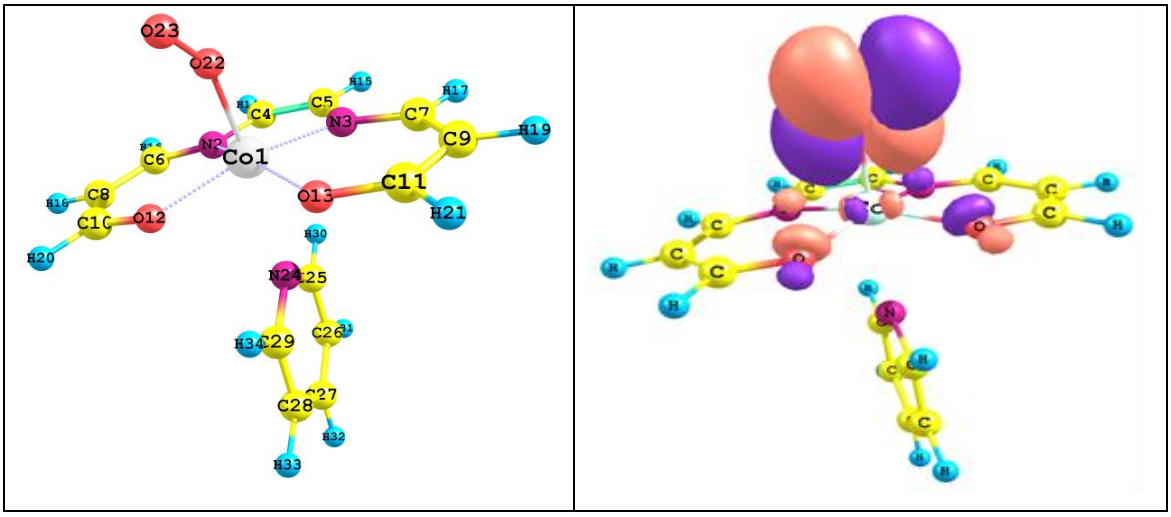


Рис.1. Молекулярная структура кобальта комплекса (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином, пиридином и молекулярным кислородом

[1] София С. Етмишева, Ухумаали Г. Магомедбеков, Умукусум Г. Гасангаджиева. *Вестник ДГУ (1) (2013) 167–170.*

[2] *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J. Comput. Chem.*, 1993. V. **14**. P. 1347-1363

[3] *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J. Comput. Chem.*, 1993. V. **14**. P. 1347-1363

МЕТИЛ-*ТРЕТ*-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР КАК НОВЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИНАРНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ SiO_2-TiO_2

Ёров Х.Э.[*], Сипягина Н.А.[**], Баранчиков А.Е.[***], Лермонтов С.А. [**]

[*] *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия, e-mail khursandy@gmail.com*

** *Институт фидиологически активных веществ РАН,Черноголовка*

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

Аэрогели представляют собой уникальные материалы, характеризующиеся высокой пористостью и удельной поверхностью, низкой плотностью и теплопроводностью. Особый интерес вызывает возможность получения композитов, сочетающих эти характеристики с высокой каталитической активностью. В качестве подобных систем предложено использовать смешанные аэрогели на основе SiO_2-TiO_2, которые могут быть использованы в качестве катализаторов (изомеризации и эпоксидирования алкенов) и фотокатализаторов (фотоиндуцированное разложение органических загрязнений воды и воздуха). Бинарные аэрогели SiO_2-TiO_2 получают, применяя различные вариации золь-гель метода с последующей сверхкритической сушкой.

Настоящая работа направлена на изучение влияния типа растворителя применяемого на стадии сверхкритической сушки, на свойства бинарных аэрогелей на основе SiO_2-TiO_2 различного состава.

Смешанные аэрогели на основе SiO_2-TiO_2 различного состава (0–50 мольн. % TiO_2) были синтезированы золь-гель методом с использованием тетраметоксисилана (ТМОС) и тетраизопропоксида титана (ТИП). Сушку лиогелей проводили с использованием как традиционных сверхкритических флюидов(СКФ): изопропанола (*i*-PrOH) и CO_2, так и ранее не использовавшегося для получения аэрогелей SiO_2-TiO_2 метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ).

Все полученные бинарные аэрогели SiO_2-TiO_2 характеризовались высокой удельной площадью поверхности (200–1200 $м^2/г$). Вне зависимости от используемого сверхкритического флюида микроструктура аэрогелей SiO_2-TiO_2 характеризуются отсутствием крупных мезопор (диаметром более 20 нм). Существенный вклад в высокую удельную площадь поверхности аэрогелей вносят микропоры, в особенности при проведении сверхкритической сушки в CO_2 и изопропаноле.

Использование СКФ с относительно низкой критической температурой (CO_2, $t_{крит.}$=31°C) привело к получению рентгеноаморфных аэрогелей. С другой стороны, при использовании изопропанола ($t_{крит}$ = 235 C) и МТБЭ ($t_{крит}$ = 224 C) аэрогели содержали нанокристаллический анатаз (размер частиц 10–20 нм). Таким образом, в ходе работы с использованием ряда СКФ получены смешанные аэрогели на основе SiO_2-TiO_2 и установлено, что природа СКФ существенным образом определяет текстурные характеристики и фазовый состав таких аэрогелей.

[1] S.A. Lermontov, A.N. Malkova, L.L. Yurkova, E.A. Straumal, N.N. Gubanova, A.Ye. Baranchikov, V.K. Ivanov. *Materials Letters, 116 (2014) 116-119.*

[2] S.A. Lermontov, N.A. Sipyagina, A.N. Malkova, A.E. Baranchikov, Kh.E. Erov, D.I. Petukhov, V.K. Ivanov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry, 60 (2015) 549-553.*

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С 2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ И РАЗЛИЧНЫМИ ДИКЕТОНАМИ

Жаринова И. С., Беззубов С.И., Долженко В.Д.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail ira2526@yandex.ru

Циклометаллированные комплексы (ЦМК) иридия(III) представляют собой соединения, содержащие пятичленный металлоцикл с ковалентной связью между атомами иридия и углерода. Высокая термодинамическая и кинетическая устойчивость, а также присущая многим из этих комплексов фосфоресценция делают эти соединения весьма перспективными для применения в органических светоизлучающих диодах, в качестве биологических меток и сенсоров на кислород. Сильное спин-орбитальное взаимодействие характерное для иридия(III) приводит к повышению интенсивности электронных переходов, что проявляется в спектрах поглощения его комплексов. Поэтому ЦМК иридия(III) также рассматривают в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) для ячеек Грэтцеля. В этих солнечных элементах ФС отвечает за абсорбцию света и перенос электронов в зону проводимости полупроводника. Для этого в структуре комплекса должны присутствовать как донорные лиганды, ответственные за поглощение солнечного излучения, так и лиганд с «якорными» группами (-COOH, $-PO_3H_2$), необходимыми для связывания комплекса с поверхностью оксидного полупроводника.

В связи с этим, в настоящей работе выбраны в качестве донорных лигандов производные 1-фенилбензимидазола, так как они содержат систему сопряженных гетероароматических колец, относительно несложно синтезируются и модифицируются. Циклометаллирование серии лигандов с различными по природе заместителями проводили трихлоридом иридия. Из полученных димерных нейтральных комплексов $[Ir(L)_2Cl]_2$, где L = 1-фенил-2-(4-R-фенил)-бензимидазол (R = H, Cl), 1-фенил-2-(3,4-диметоксифенил)бензимидазол и 1-фенил-2-(тиофен-2-ил)бензимидазол, синтезировали разнолигандные комплексы состава $[Ir(L)_2A]$, где A – дибензоилметан и метиловый эфир 3-(3-фенил-3-оксопропионил)бензойной кислоты.

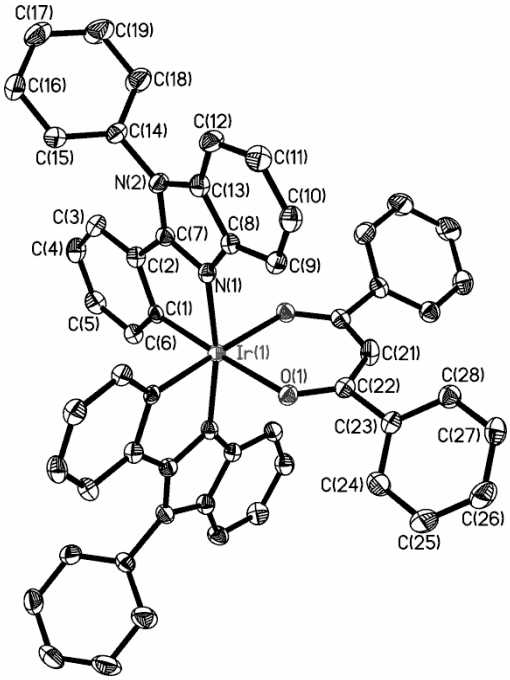


Рис. 1 Типичная структура комплекса состава $[Ir(L)_2A]$ по данным РСтА

Все полученные лиганды идентифицированы по спектрам ^1H и ^{13}C ЯМР. Конечные комплексы охарактеризованы CHN-элементным анализом, ^1H ЯМР, и масс-спектроскопически. Также, их изучали с помощью электронной абсорбционной и эмиссионной спектроскопии. Кроме того, проводили квантово-химическое моделирование этих соединений с целью определения оптимальной геометрии комплексов, положения ВЗМО и НСМО, и отнесения полос поглощения и люминесценции в спектрах.

Изменение природы заместителей в бензимидазольном лиганде с акцепторной (Cl) на донорную (OMe) приводит к сдвигу полос поглощения из области 400-430 нм в область 470-500 нм. Полосы в спектрах испускания при этом также претерпевают батохромный сдвиг (~500 нм – 590 нм).

ИЗУЧЕНИЕ ГЕЛИКОИДАЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ МУЛЬТИФЕРРОИКА $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ЛАНГАСИТА МЕТОДАМИ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НА ЯДРАХ ^{57}Fe

Замуруева Л.С., Федорова Д.М.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail lyubovzam@mail.ru

Одним из наиболее эффективных современных методов диагностики электронного состояния, локального кристаллического окружения и магнитных взаимодействий катионов железа в различных классах соединений является мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe. Данный метод неоднократно использовался для исследования систем со структурой типа лангасита [1]. Однако анализ опубликованных данных свидетельствует о принципиальных разногласиях разных авторов, касающихся не только методов расшифровки экспериментальных мессбауэровских спектров, но и всех последующих выводов о локальной структуре и магнитных взаимодействиях в исследуемых соединениях. В частности, в одной из первых работ детального мессбауэровского исследования семейства $A_3BFe_3D_2O_{14}$ (A = Ca, Sr, Ba; B = Ta, Nb, Sb и D = Si, Ge) [2], сложная магнитная сверхтонкая структура спектров, измеренных в магнитоупорядоченной области температур ($T << T_N$), аппроксимировалась в виде единственного зеемановского секстета, предполагая тем самым эквивалентность всех магнитных позиций катионов железа. Отметим, что подобное допущение никак не учитывает сложное геликоидальное магнитное упорядочение подрешетки железа.

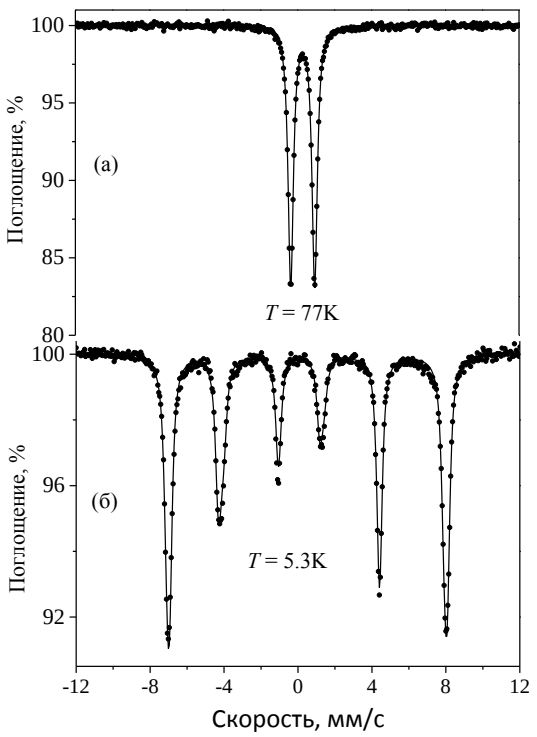


Рис.1 Мессбауэровские спектры ^{57}Fe лангасита $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$, измеренные при $T > T_N$ (а) и при $T < T_N$ (б).

Таким образом, ни один из предлагаемых в настоящее время подходов к модельному анализу мессбауэровских спектров семейства лангаситов $A_3BFe_3D_2O_{14}$ не позволяет получить

согласующуюся с данными других методов информацию о кристаллографической структуре и магнитном поведении этих сложных оксидов. В настоящей работе мы впервые предлагаем новый подход к описанию мессбауэровских спектров лангаситов на примере $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$, ранее применявшийся при анализе мессбауэровских данных оксидов $AgFeO_2$ [3] и $BiFeO_3$ [4], обладающих спин-модулированной неколлинеарной магнитной структурой. Показано, что в рамках предложенной модели удается удовлетворительно описать экспериментальные спектры без введения двух кристаллографических позиций катионов железа, но учитывая при этом образование несоразмерной геликоидальной магнитной структуры в исследуемых соединениях.

В результате проведенных исследований было показано, что мессбауэровский спектр ^{57}Fe образца $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$, измеренный в парамагнитной области температур, представляет собой единственный разрешенный дублет (рис. 1а) с высоким значением квадрупольного расщепления ($\Delta \approx 1.30$ мм/с), свидетельствующем о высокой степени искажения ближайшего окружения атомов железа, и химическим сдвигом ($\delta \approx 0.30$ мм/с при $T_{изм} = 77$K), позволяющим однозначно определить степень окисления катионов железа как “+3” в тетраэдрическом анионном окружении.

В магнитоупорядоченной области температур $T_{изм} = 5.7$K мессбауэровский спектр представляет собой сложный уширенный асимметричный зеемановский секстет (рис.1б). Анализ спектра в этой области температур был проведен в рамках полного гамильтониана комбинированных сверхтонких взаимодействий с привлечением данных о геликоидальной ангармонической магнитной структуре. Сопоставление сверхтонких параметров, полученных в результате такой математической обработки, показало удовлетворительное согласие с полуэмпирическими расчетами параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах ^{57}Fe в структуре $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 14-03-00768).

[1] I. S. Lyubutin, P. G. Naumov, B. V. Mill. *EPL 90 (2010) 67005-1-6*.

[2] K. Marty, P. Bordet, V. Simonet, M. Loire, R. Ballou, C. Darie, J. Kljun, P. Bonville, O. Isnard, P. Lejay, B. Zawilski, and C. Simon. *Physical Review B 81 (2010) 054416-1-11*.

[3] I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, A. V. Sobolev, A. M. Gapochka, M. E. Matsnev, A. A. Belik. *Hyperfine Interactions 226 (2014) 41-50.*

[4] A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, A. A. Belik, M. E. Matsnev, D. S. Gorchakov, I. S. Glazkova. *AIP Conference Proceedings 1622 (2014) 104-108.*

СИНТЕЗ ОЛОВОСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА BEA МЕТОДОМ КОНВЕРСИИ СУХОГО ГЕЛЯ

Засухин Д.С., Якимов А.В.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail zasuhinds@gmail.com

Оловосодержащий цеолит со структурным типом BEA (Sn-BEA) – активный и селективный гетерогенный катализатор ряда окислительно-восстановительных процессов, таких как реакции Байера-Виллигера и Меервейна-Пондорфа-Верлея-Оппенауэра, а также используемых при переработке непищевых биомасс в сырьё [1].

В настоящее время основным способом получения Sn-BEA является гидротермальный синтез (ГТС). В ходе такого синтеза гель состава 1 SiO_2: 0.27 $(TEA)_2O$: X SnO_2: 0.54 HF: 7.5 H_2O, (X = 0.005-0.02), кристаллизуют в автоклавных условиях, причем в зависимости от содержания олова в реакционной смеси, синтез каталитически активного материала занимает от 10 до 60 дней [2]. Такая длительность синтеза значительно затрудняет промышленное внедрение каталитических процессов с участием Sn-BEA. Цель работы – модифицирование условий гидротермального синтеза цеолита Sn-BEA.

В данной работе был предложен метод синтеза оловосодержащего цеолита Sn-BEA на основе метода конверсии сухого геля (КСГ). Особенностью такого метода является использование гелей с низкими отношениями H_2O/SiO_2. Были использованы гели состава 1 SiO_2: 0.27 $(TEA)_2O$: 0.01 SnO_2: 0.54 HF: 0.2 H_2O. Продукты кристаллизации были охарактеризованы комплексом физико-химических методов: РФА, ТПД NH_3, низкотемпературная адсорбция азота и ЯМР твердого тела на ядрах ^{29}Si и ^{19}F.

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов, с различным временем кристаллизации. В ходе синтеза был получен высококристаллический продукт с фазой цеолита BEA. Согласно данным РФА, структура конечного продукта не отличается от структуры образца, синтезированного в гидротермальных условиях [2] (рис. 1б, в).

На основании данных РФА также была построена кривая кристаллизации Sn-BEA (рис. 2а). При использовании метода КСГ высококристаллический продукт образовался за 4 дня, тогда как для гидротермально синтезированных продуктов с аналогичным отношением Si/Sn – за 60 дней [2] (рис. 2б). Таким образом, за счет использования

более концентрированных гелей достигалось уменьшение времени синтеза кристаллического материала в 15 раз.

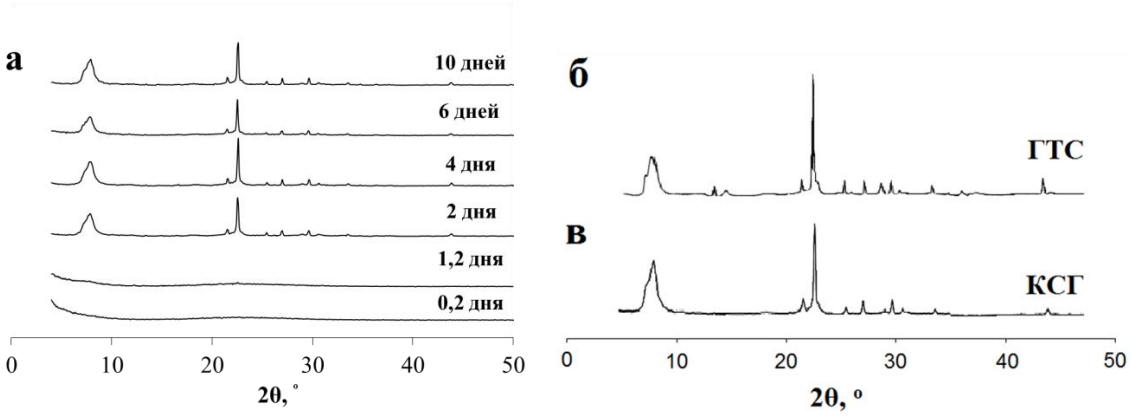


Рис. 1. Дифрактограммы образцов полученных методом КСГ с указанием времени синтеза (а). Дифрактограммы конечных продуктов ГТС Sn-BEA (б) [2] и полученных методом КГС (в).

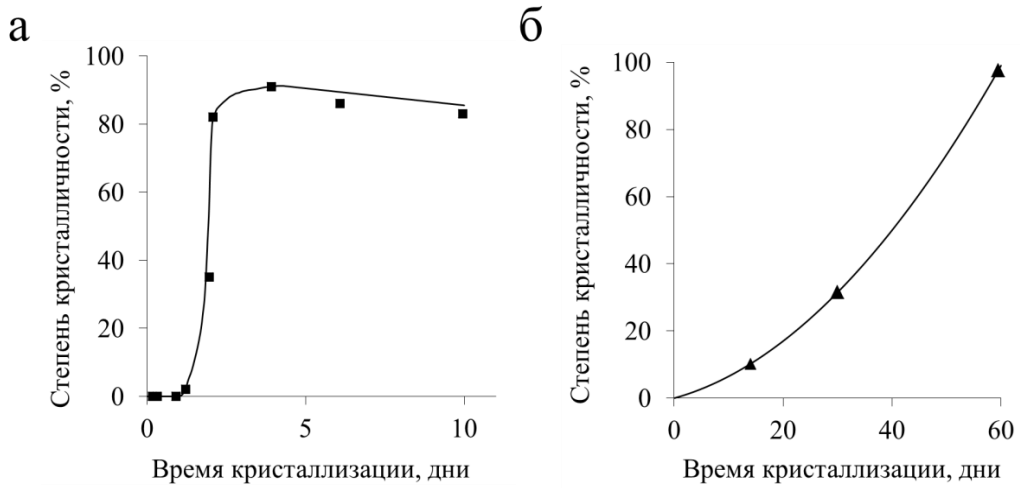


Рис. 2. Кинетические кривые для кристаллизации образцов оловосодержащего цеолита Sn-BEA, полученного методом КСГ (Sn/Si = 100) (а) и оловосодержащего цеолита SnBEA, полученного в ходе ГТС (Sn/Si = 100) [2] (б).

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094).

[1] Moliner M., Román-Leshkov Y., Davis M. // PNAS. **2010**. V. 107. P. 6164-6168.

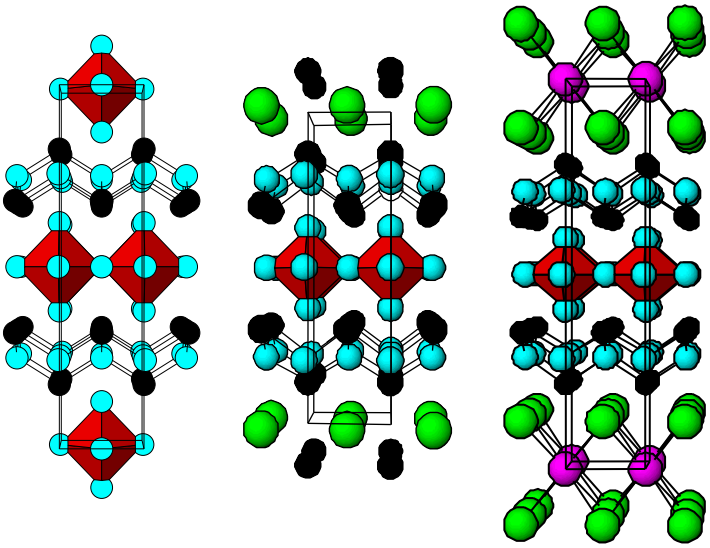
[2] Tolborg S., Katerinopoulou A., Falcone D.D., Sádaba I., Osmundsen C.M., Davis R.J., Taarning E., Fristrup P., Holm M.S. // J. Mater. Chem. A. **2014**. V. 2. P. 20252–20262.

НОВЫЕ ОКСОГАЛОГЕНИДЫ ВИСМУТА СО СТРУКТУРАМИ Bi_4NbO_8Cl И $Bi_4NB_{0.6}W_{0.4}CS_{0.6}O_8Cl_2$

Захаров А.Ю. , Чаркин Д.О., Казаков С.М.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail: alexan.zakharov@yandex.ru

Слоистые перовскиты – оксиды и оксогалогениды висмута – многочисленное и активно развивающееся семейство, представители которого обладают широким набором важных в прикладном отношении свойств, проявляют богатое разнообразие кристаллических структур и вариантов химического состава [1 – 3]. Такое уникальное сочетание взаимодополняющих достоинств делает это семейство одним из наиболее перспективных областей для поиска новых материалов, новых свойств и их сочетаний. Кроме того, оно открывает широкие возможности для поиска и исследования роли различных факторов (прежде всего геометрических), определяющих как возникновение свойств, так и само структурообразование. Одной из таких возможностей является гетеровалентное замещение в катионных позициях перовскитных слоев, прежде всего в позиции с октаэдрическим окружением (*B*), которая статистически заполняется катионами, различными по размеру и заряду. Влияние этих факторов на структурообразование прослежено нами на примере двух групп соединений, представляющих два близкородственных структурных типа (**1** и **2**), производных от структуры русселита Bi_2WO_6 (Рис.). Для обеспечения зарядового баланса необходимо частичное замещение W^{VI} на катионы с меньшим зарядом, так, для структуры **1** ($Bi_4W_{1-y}M_yO_8X$, X – галоген) она составляет $y = 1/(6-n)$, а для структуры **2** ($Bi_4W_{1-z}M_zQ_{0.6}O_8X_2$, Q = Rb, Cs) несколько меньше: $z = 0.6/(1-n)$, где n – заряд катиона M^{n+}, замещающего W^{VI}. Таким образом, в зависимости от



Bi_2WO_6 Bi_4NbO_8Cl (**1**) $Bi_4Nb_{0.6}W_{0.4}Cs_{0.6}O_8Cl_2$ (**2**)

химической природы и размера заместителя, могут быть реализованы либо обе структуры **1** и **2**, либо только структура **2**.

Поиск новых соединений со структурами **1** и **2** проводили для X = Cl, Br; Q = Rb, Cs; M^{I} = Li; M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn; M^{III} = Al, Sc, Cr, Fe, Mn, Ga, In, Lu, Bi; M^{IV} = Ge, Ti, Zr, Ru, Sn, Hf, Ce. Вещества синтезировали стандартным ампульным методом в вакууме или под варьируемым давлением кислорода. Температурный режим (800 – 850°C для структур типа **1** и 750 – 800°C для структур типа **2**), длительность отжига (48 – 120 ч) и исходные вещества (бинарные и тройные оксиды и оксогалогениды) подбирали индивидуально. В результате получен массив из более, чем 30 новых соединений.

Соединения со структурой **1** впервые получены нами для M = Li, Mg, Cr, Co, Ni и Sc. Образование оксобромидов идет с существенно худшим выходом, кроме того, они не получены для 3*d*-металлов конца ряда. Все рентгенограммы интерпретированы нами в предположении тетрагональных примитивных ячеек с $a \sim 3.8$Å и $c \sim 14$Å, что согласуется с литературными данными для родственного соединения $Bi_4W_{1-y}Cu_yO_8Cl$ [2]. Для соединений со структурой **2** набор возможных заместителей значительно больше и включает также Al, Ga, In, Sn, Zr и Hf. Набор катионов M, способных частично замещать W^{VI} в перовскитной позиции *B*, лишь немного уступает аналогичному набору катионов, стабилизирующих близкородственную слоистую перовскитную структуру – высокотемпературную форму γ-$Bi_2V_{1-x}M_xO_{5.5-\delta}$ [4]. Нами также впервые показана возможность вхождения Bi в позицию *B* перовскитоподобного слоя структуры **2**, чего не наблюдается ни в одной другой подобной системе.

[1] C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott, J.F. Scott. *Nature (London) 374 (1995) 627-629.*

[2] D.O. Charkin. *Russian Journal of Inorganic Chemistry 53 (2008) 1977 – 1996.*

[3] K.D.M. Harris, W. Ueda, J.M. Thomas, G.W. Smith. *Angewandte Chemie International Edition 27 (1988) 1227-1416.*

[4] G. Mairesse, P. Roussel, R.N. Vannier, M. Anne, M.C. Pirovano, G. Nowogrocki. *Solid State Science 5 (2003) 851-859.*

ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ОТХОДОВ НИХРОМА ДО МИКРО- И НАНОФРАКЦИЙ

Зубарев М.А.

Юго-Западный государственный университет, 305040, Курск, Россия,
e-mail koy747@gmail.com

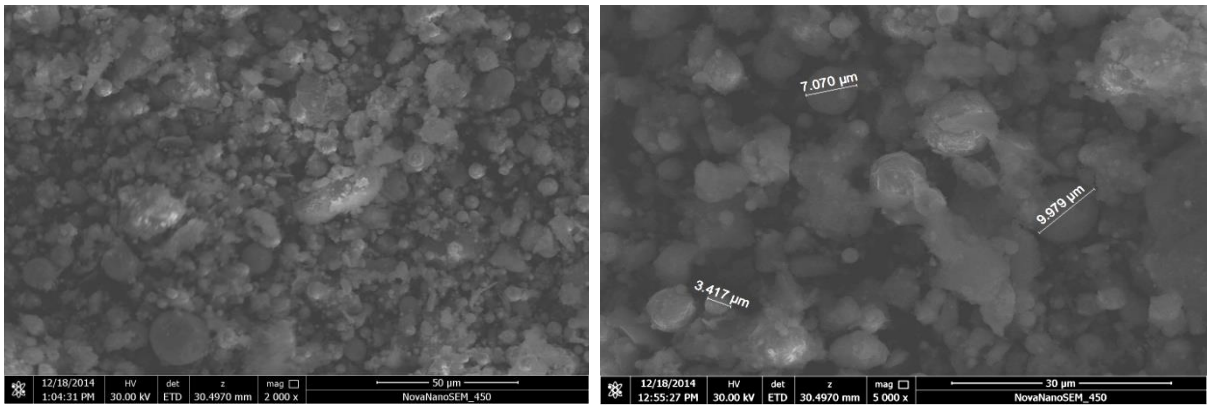
Методом электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) получены новые порошковые материалы из нихромовой проволоки отработанных электроплиток и охарактеризованы современными физико-химическими методами исследования. Полученные нихромовые порошки в дальнейшем могут использоваться по следующим направлениям: в качестве добавок к различным сплавам для улучшения их свойств; для напыления на различные металлические и неметаллические поверхности; в производстве металлокерамики. Однако, сколько бы не было областей в промышленности для дальнейшего использования нихромовых порошков, их главная функция всегда будет постоянна – это увеличение жаропрочности материалов. Хочется отметить, прежде всего и то, что процесс ЭЭД благополучно конкурирует с другими способами получения мелкодисперсных порошков. Его достоинства – это хорошая управляемость процесса, низкие показатели энергозатрат, экологичность, а также высокие показатели физико-химических и механических показателей получаемых порошков.

Для получения порошка из отходов нихрома методом электроэрозионного диспергирования использовали установку для ЭЭД токопроводящих материалов [1-2], в качестве исходного сырья - отработанную нихромовую проволоку из нагревательных элементов.

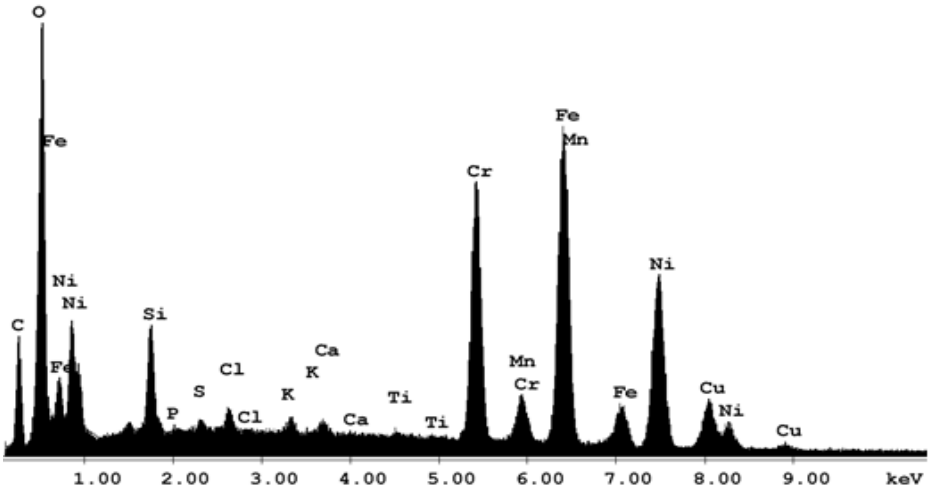
Отходы нихрома загружали в реактор, заполненный рабочей жидкостью – дистиллированной водой, процесс проводили при следующих электрических параметрах: емкость разрядных конденсаторов 25,5 мкФ, напряжение 200 В, частота следования импульсов 150 Гц. В результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами происходит разрушение материала отходов нихрома с образованием дисперсных частиц порошка.

Методом растровой электронной микроскопии с помощью детектора вторичных электронов были исследованы частицы образца нихромовых электроэрозионных порошков. С помощью энерго-дисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп Nova NanoSEM 450, были получены спектры характеристического рентгеновского излучения в различных

точках на поверхности образца порошков. Результаты микроскопии и микроанализа образцов порошка приведены на рис. 1.



а)



б)

Рис. 1. Микроструктура (*а*) и элементный состав (*б*) нихромового электроэрозионного порошка

По данным рентгеноспектрального микроанализа основными элементами в полученных порошках являются никель, хром и железо.

В результате проведенных гранулометрических исследований установлено, что средний размер частиц порошка, полученного из отходов нихрома методом электроэрозионного диспергирования в дистиллированной воде составляет 26,25 мкм, арифметическое значение – 26,245 мкм, удельная площадь поверхности – 23545,95 см^2/см^3, коэффициент элонгации (удлинения) частиц размером 7,433 мкм составляет 1,39.

[1] Евгений Агеев В. и др. *Патент РФ 2449859, заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. – № 2010104316/02; заяв. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012. – 4 с.*

[2] Евгений Агеев В. и др. *Известия ЮЗГУ 2(4) (2013) С. 85−90.*

БИОКОМПОЗИТ ПОЛИКАПРОЛАКТОН/β-ТКФ ПОЛУЧЕННЫЙ С ПОМОЩЬЮ 3D-ПЕЧАТИ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

Зуев Д.М.[**], Климашина Е.С.[*,**], Путляев В.И. [*,**], Евдокимов П.В.[**], Сивков С.П.[***]

[*] *Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[**] *Факультет наук о материалах, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия*
e-mail: zuev.dmitri@gmail.com

[***] *РХТУ имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Миусская пл., 9, Россия*

Современная регенеративная медицина требует создания резорбируемых биологически активных материалов для костных имплантатов. Резорбироваться с достаточной для образования костной ткани скоростью могут фосфаты кальция с соотношением Ca/P ≤ 1.5, например, брушит, октакальциевый и трикальциевый фосфаты [1]. Модификация имплантируемых кальцийфосфатных биоматериалов, биополимерами, такими как поликапролактон, полилактид или полигидроксибутират может значительно повысить скорость образования костной ткани *in vivo* [2].

Существует проблема получения кордов для 3D-печати композитов полимер/фосфатный наполнитель с равномерным распределением частиц фосфата кальция в термопластическом полимере и печати из них макропористых периодических структур. Решение проблемы связано с оптимизацией параметров получения кордов, определением фазового состава и микроморфологии композитов, наполненных фосфатами кальция, что необходимо для оптимизации их биоактивных и остеоиндуктивных свойств [3].

Целью работы являлось создание биологически активных композитов на основе трикальциевого фосфата и поликапролактона.

Задачи работы: физико-химическое исследование трикальциевого фосфата β-$Ca_2(PO_4)_3$ (β-ТКФ), получение наполненного β-ТКФ термопластичного полимера поликапролактона (ПКЛ) для объемной термоэкструзионной печати макропористых биокомпозитов для костной имплантации.

Для получения композиционных кордов предварительно размягченный на водяной бане поликапролактон смешивали с β-ТКФ, обработанным

дополнительным связующим агентом, вазелиновым маслом или этиловым спиртом:

а) 23%ТКФ/77% ПКЛ и 46%ТКФ/54% ПКЛ, с вазелиновым маслом;

б) 50%ТКФ/50%ПКЛ и 70%ТКФ/30%ПКЛ, с этиловым спиртом.

Из композитных кордов 46%ТКФ/54%ПКЛ и 70%ТКФ/30%ПКЛ на термоэкструзионном принтере Ultimaker (“Ultimaker”, Нидерланды) с максимальным разрешением до 100 мкм была напечатана периодическая решетчатая структура с размерами ячеек 0,5-1,5×0,45 мм; 1×0,5 мм (рис. 1).

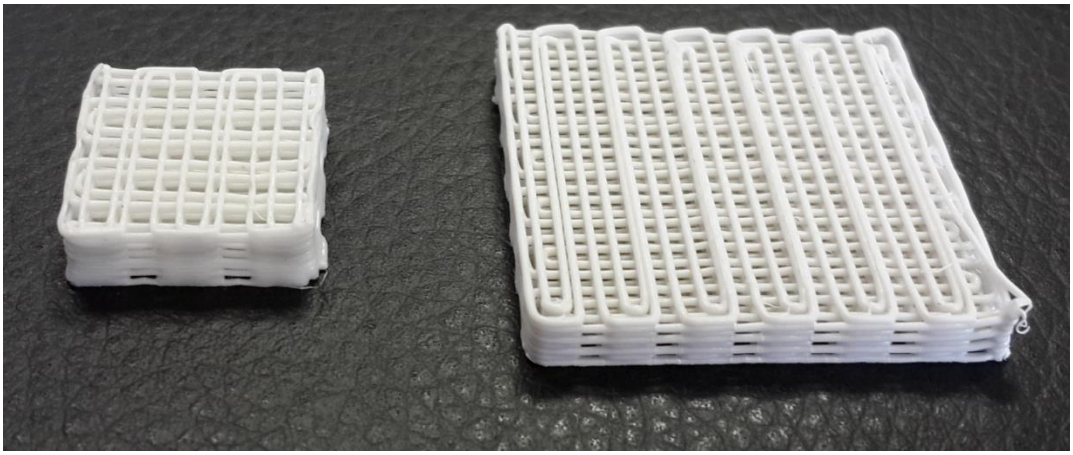


Рис. 1 3D периодическая решетчатая структура с различным соотношением β-ТКФ и ПКЛ: слева - 50%β-ТКФ/50%ПКЛ, справа - 70%β-ТКФ/30%ПКЛ, этиловый спирт в качестве дополнительного связующего агента.

Были сформованы композитные корды β-ТКФ/ПКЛ с разным отношением (23% и 46%, 50% и 70%) между β-ТКФ и ПКЛ и содержанием связующего агента (вазелинового масла и этилового спирта, соответственно). Методом экструзионной термопечати изготовлена 3D периодическая структура с размерами ячеек 0,5-1,5×0,45 мм; 1×0,5 мм. Показана принципиальная возможность извлечения дополнительного связующего агента, вазелинового масла, этилового спирта для получения биосовместимого микропористого композиционного материала для биомедицинского применения.

[1] Dorozhkin, S.V. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 4457-4475.

[2] Антонова Л.В., Бураго А.Ю., Матвеева В.Г., Кудрявцева Ю.А., Насонова М.В., Торопова Я.Г., Великанова Е.А., Головкин А.С. *Фундаментальные исследования* 7(2013) 17-23.

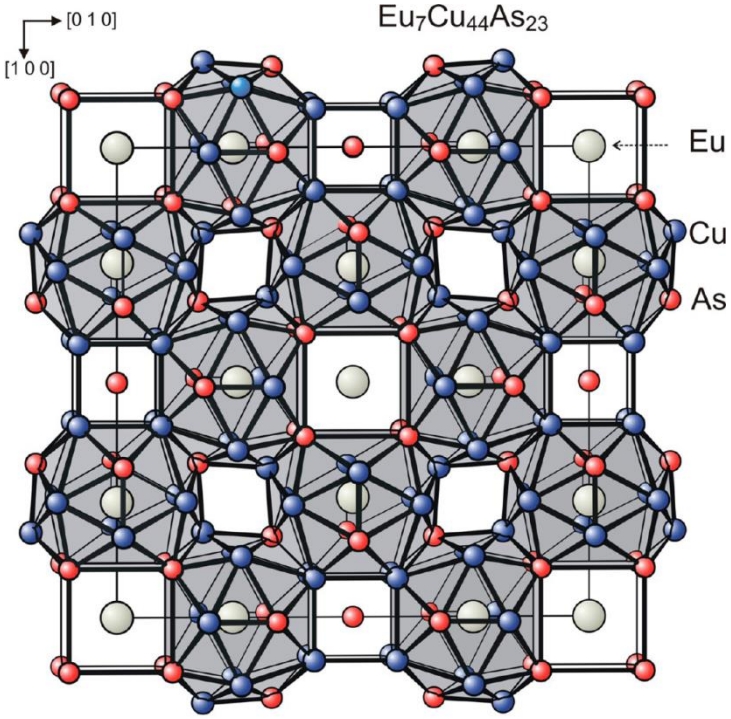
[3] Grover, L.M., et al. *Biomaterials* 34 (2013) 6631-6637.

НОВЫЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ПНИКТИДЫ МЕДИ

Игнатьев И.А., Чаркин Д.О., Плохих И.В., Казаков С.М.

Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,119991 , Москва, Россия, e-mail ivan-ignatyev1997@yandex.ru

Пниктиды переходных металлов привлекают немалый интерес благодаря большому разнообразию проявляемых свойств, интересных как в академическом, так и в прикладном аспектах. Активно изучаются соединения как со слоистыми (сверхпроводники), так и с трехмерными структурами (термоэлектрики и магнетики). В частности, недавно синтезированы тройные арсениды $M_7Cu_{44}As_{23}$ (M = Sr, Eu), структура которых относится к новому типу, производному от $BaHg_{11}$ [1], при этом соединение европия является ферромагнетиком ниже 17.3 K. Данные об этом структурном типе пока ограничены этими двумя арсенидами и немногочисленными твердыми растворами на основе соединения европия.



Цель настоящей работы состояла в дальнейшем развитии структурного типа $Eu_7Cu_{44}As_{23}$. Исследовали возможность получения изоструктурных антимонидов, а также образования твердых растворов замещения в $Sr_7Cu_{44}As_{23}$ по аналогии с известными $Eu_7Cu_{44-x}T_xAs_{23}$ (T = Fe, Co, Ni).

По нашим данным, $Sr_7Cu_{44}As_{23}$ образует достаточно протяженный твердый раствор замещения $Sr_7Cu_{44-x}Ni_xAs_{23}$ (по крайней мере до $x \leq 12$, для $Sr_7Cu_{32}Ni_{12}As_{23}$ a = 16.5824(4) Å). В целом, протяженность твердых растворов $Sr_7Cu_{44-x}T_xAs_{23}$ меньше, чем $Eu_7Cu_{44-x}T_xAs_{23}$ [3]. Кроме этого, существует твердый раствор замещения $Sr_7Cu_{44}As_{23-x}Sb_x$ (при x = 1 a = 16.782(1) Å).

Нами получен первый антимонид $Eu_7Cu_{44}Sb_{23}$ ($Fm\bar{3}m$, a = 17.387(3) Å) – граничный состав непрерывного твердого раствора $Eu_7Cu_{44}As_{23-x}Sb_x$. Новое соединение получено при 550ºC как прямым синтезом из элементов, так и с использованием прекурсора Cu_2Sb. Из-за низкой термической устойчивости вещество получено вместе с ~ 10% примесей EuCuSb и

Cu_2Sb. Попытки получения твердых растворов замещения $Eu_7Cu_{44-x}T_xSb_{23}$ из простых веществ при 550°C не привели к успеху, поэтому представляет интерес альтернативный вариант синтеза с использованием прекурсоров $Cu_{2-x}T_xSb$. Поскольку такие твердые растворы почти не описаны, нами проведены первичные исследования возможности замещения не только Cu на Ag, Au, Fe, Co, Ni, но и Sb на As, Bi, Sn и Te. Образцы получали отжигом смесей элементов, взятых в соответствии с предполагаемым составом, при 550ºC в течение 144 ч.

В использованных нами условиях синтеза твердые растворы замещения сурьмы $Cu_2Sb_{1-x}M_x$ (M = As, Bi, Sn, Te) ограничены $x \leq 1\%$. Это, в общем, согласуется с метастабильным характером изоструктурного Cu_2As [2] и отсутствием химического взаимодействия в системе Cu – Bi. Напротив, возможности замещения меди ее аналогами по группе существенно выше: до 5% при замене на серебро и до 8% при замещении на золото. Рентгеноструктурный анализ образца предельного состава $Cu_{1.8}Au_{0.2}Sb$ (*P*4/*nmm*, a = 4.0385(3)Å, c = 6.1489(6)Å) показывает, что золото преимущественно занимает лишь одно из двух кристаллографически независимых положений меди в структуре (координация 4Cu + 4Sb).

[1] Charkin D.O., Demchyna R., Prots Yu., Borrmann H., Burkhardt U., Schwarz U., Schnelle W., Plokhikh I.V., Kazakov S.M., Abakumov A.M., Batuk D., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Curfs C., Grin Yu., Shevelkov A.V. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 11173-11184.

[2] Naud J., Priest P. // Mater. Res. Bull. 1972. V. 7. P. 783-792.

[3] Charkin D.O., Demchyna R., Prots Yu., Borrmann H., Burkhardt U., Schwarz U., Plokhikh I.V., Kazakov S.M., Abakumov A.M., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Grin Yu., Shevelkov A.V.. // XVIII International conference on «Crystal chemistry, X-Ray diffraction and spectroscopic studies of minerals»: October, 13-15 2014, Yekaterinburg, Russia, Book of abstracts. P. 208-209.

КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ CH_4, СОДЕРЖАЩИЕ Rh, Ru, Ir

Игонина Е.Д. [*], Колесник И.В. [*], Напольский К.С. [**]

[*] *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия, e-mail: igoninal96@mail.ru*

[**] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия*

Катализаторы на основе системы (Pt,Pd)/Al_2O_3 широко используются для проведения реакции полного окисления метана. Одним из существенных недостатков данной системы является постепенное снижение каталитической активности при длительной эксплуатации. Известно, что наличие Rh, Ru, Ir в ряде случаев позволяет не только увеличить срок работы катализаторов и их устойчивость к серосодержащим соединениям, но и снизить рабочую температуру протекания реакции [1,2].

В связи с этим, целью данной работы является поиск состава катализатора полного окисления метана на основе системы (Pt,Pd)/Al_2O_3, дополнительно содержащей Rh, Ru, Ir для стабилизации свойств катализатора при длительной эксплуатации.

Необходимыми требованиями для прекурсоров, содержащих Ir, Rh и Ru, являются высокая растворимость в воде, устойчивость в водных растворах и отсутствие катионов щелочных металлов, которые могут отрицательно влиять на каталитическую активность платиновых металлов. Важным требованием является то, что соединение-прекурсор должно разлагаться до металла или соответствующего оксида [3]. В качестве прекурсоров, удовлетворяющих этим требованиям, нами были выбраны соединения $RuCl_3$*1,88H_2O, $H_3[Ir(C_2O_4)_3]$ *6,2H_2O, $H_3[Rh(C_2O_4)_3]$*H_2O, из которых $H_3[Rh(C_2O_4)_3]$*H_2O было синтезировано впервые. Согласно данным термоанализа и рентгенофазового анализа было установлено, что после кратковременного нагрева до 670°C на воздухе, соответствующего обработке катализаторов на производстве, $RuCl_3$*1,9H_2O, $H_3[Ir(C_2O_4)_3]$, $H_3[Rh(C_2O_4)_3]$*H_2O переходят в соответствующие оксиды.

Для установления фазового состава катализаторов после термической обработки, были синтезированы модельные образцы составов (Pt,Pd,Ru)/γ-Al_2O_3, (Pt,Pd,Ir)/γ-Al_2O_3, (Pt,Pd,Rh)/γ-Al_2O_3. Согласно данным рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии, все они содержат PdO, PtO_2 и RuO_2, IrO_2 или Rh_2O_3. К сожалению, состав металлических фаз

идентифицировать не удалось, так как их пики на рентгенограммах перекрываются с пиками оксидных фаз. Тем не менее, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что введение Ru, Ir и Rh приводит к стабилизации фазы PtO_2, отсутствующей в составе катализаторов (Pt,Pd)/Al_2O_3.

Согласно измерениям активности и стабильности свойств катализаторов в течение длительного времени, введение дополнительного компонента значительно влияет на эти параметры. Так, введение рутения приводит к плавному снижению активности катализатора на 65 % в течение 104 суток. Введение родия и иридия приводит к быстрому снижению активности в течение первых 30 суток работы катализатора и ее стабилизации на постоянном уровне.

Экспериментально показано, что введение иридия приводит к увеличению долговременной стабильности катализатора. Его активность, экстраполированная на срок измерения в течение 1 года, оказалась на 63 % выше по сравнению с системой (Pt, Pd)/Al_2O_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 13-08-12227 и 15-08-09012-а). В ходе исследований использовано оборудование Центра коллективного пользования МГУ имени М.В.Ломоносова «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование».

[1] Hirofumi Ohtsuka, «The Oxidation of Methane at Low Temperatures Over Zirconia-Supported Pd, Ir and Pt Catalysts and Deactivation by Sulfur Poisoning»// Catal Lett, 2011, 141, 413–419.

[2] Chong Kul Ryu, Min Wong Ryoo, In Soo Ryu, Sung Kyu Kang, «Catalytic combustion of methane over supported bimetallic Pd catalysts: Effects of Ru or Rh addition»//Catalysis Today, 1999, 47, 141-147.

[3] Kinnunen N. et al. «Role of the Interface between Pd and PdO in Methane Dissociation» // The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115, 19197–19202.

СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ MFI С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Караваев А.А., Левченко Д.А., Олязаев А.Э., Часова О.Д., Исаева Е.А., Локтев А.С., Дедов А.Г.

Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 19991, Москва, Россия, e-mail aleksankarav@yandex.ru

Традиционный гидротермальный синтез цеолиов типа MFI является достаточно сложным и трудоемким процессом. В [1-3] и других многочисленных работах показано, что для достижения высокой степени кристалличности необходим длительный нагрев реакционной смеси (от 24 часов и более).

Нами освоена методика синтеза цеолитов MFI с кремнеземным модулем (SiO_2/Al_2O_3) 87 и 40 гидротермально-микроволновым способом с использованием микроволновой установки SpeedWave-4 фирмы Berghof. Для синтеза использовали реактивы: тетраэтилортосиликат 98,0%, Fluka, CAS 78-10-4; алюминат натрия ч, Лаверна, ТУ 6-09-102-75; тетра-н-пропиламмоний гидроксид, 1 М водный раствор, Alfa Aesar GmbH, CAS 4499-86-9; натрий хлористый, хч, ОАО "Михайловский Завод Химреактивов", ГОСТ 54233-77. Реагенты, взятые в необходимых мольных соотношениях, перемешивали с дистиллированной водой и полученную смесь подвергали микроволновой обработке при мощности микроволнового излучения 60 Вт в тефлоновых автоклавах объемом 100 мл с датчиками температуры и давления. Проводилась двукратная обработка смеси на протяжении 120 мин каждая. Без учета времени достижения заданной температуры 190 °С (30 мин), суммарное время синтеза составило 3 ч. В сходных условиях стандартным гидротермальным методом был синтезирован цеолит с SiO_2/Al_2O_3=87. Синтез вели в стальном автоклаве с тефлоновым вкладышем, который нагревали в муфельной печи. Кристаллическая структура полученных материалов определялась на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония), детектор с графитовым монохроматором и медным антикатодом, Cu – K_α излучение, λ = 1.54187 Å. Дифрактограммы синтезированных цеолитов (рис. 1) сравнивали с дифрактограммой эталонного образца Tetrapropylammonium ZSM-5 (MFI), SiO_2/Al_2O_3=160 с сайта International zeolite association. Фазовый состав всех синтезированных цеолитов соответствует структурному типу MFI, на что указывает наличие интенсивных пиков при 2θ 7-10 и 22-25°. Степень кристалличности синтезированных цеолитов рассчитана как сумма интенсивностей пиков в области 2θ = 22-25°, отнесенная к сумме интенсивностей этих пиков для эталонного образца и умноженная на 100% [4].

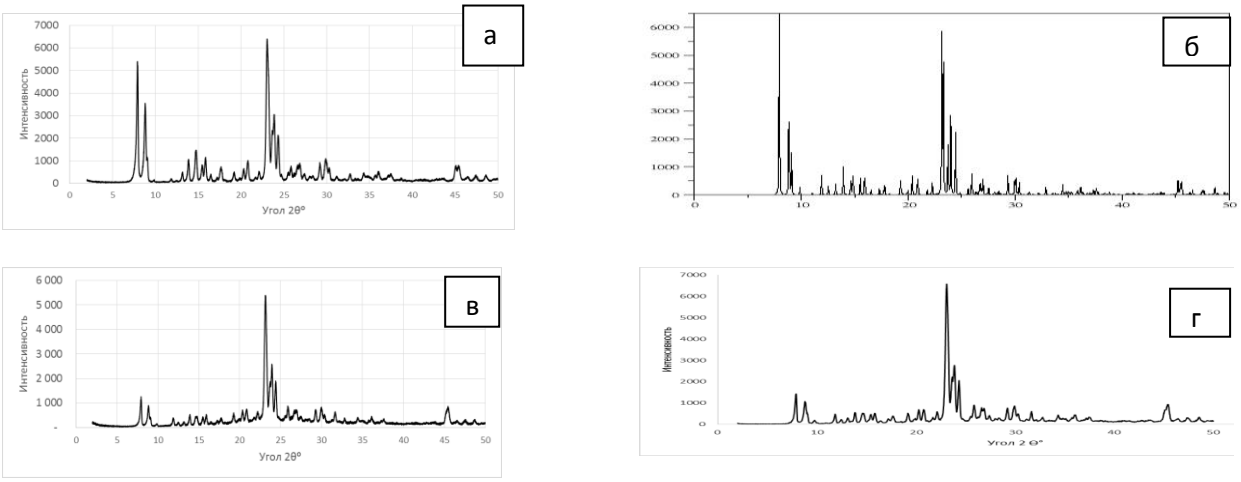


Рис.1. Дифрактограммы цеолитов: а- полученного гидротермально-микроволновым методом, SiO_2/Al_2O_3=87; б- эталонного; в- полученного гидротермальным методом, SiO_2/Al_2O_3=87; г- полученного гидротермально-микроволновым методом, SiO_2/Al_2O_3=40.

Степень кристалличности цеолитов, полученных гидротермально-микроволновым методом, составила 100%, а цеолита, синтезированного гидротермальным методом – 85%.

Таким образом, использование микроволновой обработки позволяет ускоренным методом получать цеолиты MFI с различным кремнеземным модулем, имеющие 100% кристалличность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422, проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/K и РФФИ (грант 14-03-31816).

[1] L. Shirazi, E. Jamshidi, M. R. Ghasemi. // Cryst. Res. Technol. 2008. I. 43, No. 12, pp. 1300-1306

[2] B. Lois, P. Reuse, L. Kiwi-Minsker, A. Renken Applied Catalysis A: General. 2001. V. 210. pp. 103-109

[3] Omprakash G. Somani, Anant L. Choudhari, B.S. Rao, S.P. Mirajkar // Materials Chemistry and Physics. 2003. V. 82 pp. 538–545

[4] Y. Cheng, R.H. Liao, J.S. Li, X.Y. Sun, L.J. Wang. // Journal of Materials Processing Technology. 2008. V. 206. P. 445-452.

СИНТЕЗ И ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ МЕТАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ОДНОЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ

Клюева А. А., Косова Д.А.

Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
e-mail: good-day.sasha@yandex.ru

Метансульфоновая кислота (CH_3SO_2OH) является простейшим представителем ряда сульфокислот. Благодаря слабо выраженной окислительной способности, сильной кислотности, высокой растворимости солей, низкой токсичности, термической стабильности и способности к биологическому разложению, CH_3SO_2OH часто используется в качестве растворителя и реагента [1]. Это вещество играет важную роль в биосистемах: метансульфоновая кислота является основным продуктом фотохимического окисления диметилсульфида в атмосфере и, как следствие, одним из звеньев биогеохимического цикла серы в окружающей среде [2, 3].

Метансульфоновая кислота обладает рядом ценных физико-химических и экологических свойств, поэтому неорганические производные этой кислоты могут представлять интерес как для аграрного сектора (в качестве серосодержащих удобрений), так и для других отраслей химического производства с повышенными требованиями к экологичности продукции. Для оптимизации процессов, в которых участвуют соли метансульфоновой кислоты, необходимо располагать информацией о свойствах этих соединений. В частности, такими свойствами являются температуры и энтальпии фазовых превращений, верхние пределы термической устойчивости и энтальпии разложения солей.

В качестве объекта настоящего исследования были выбраны следующие соли метансульфоновой кислоты: $CH_3SO_2ONH_4$, CH_3SO_2ONa, CH_3SO_2OK. Целью работы стал синтез соединений и изучение термоаналитических свойств солей методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГА).

Соли получали нейтрализацией соответствующих гидроксидов метансульфоновой кислотой. Раствор медленно упаривали при комнатной температуре до выпадения кристаллов. Состав полученных кристаллов подтверждали методами рентгенофазового и элементного анализа.

В настоящей работе методами ТГА и ДСК исследована термическая устойчивость и фазовые превращения $CH_3SO_2ONH_4$, CH_3SO_2ONa, CH_3SO_2OK в атмосфере сухого воздуха при давлении 1 бар в широком

диапазоне температур, впервые определены параметры плавления метансульфонатов аммония, натрия и калия. На основании полученных результатов высказано предположение об инконгруэтном типе плавления метансульфоната аммония.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ОАО «УРАЛХИМ» и РФФИ (номер гранта №16-33-00958).

[1] Gernon M. D., Wu M. Buzsta, T. Janney. Environmental Benefits of Methanesulfonic Acid. Comparative Properties and Advantages // Green Chemistry, 1999, 1, 127−140.

[2] Baker S. C., Kelly D. P., Murrell J. C. Microbial Degradation of Methanesulphonic Acid: A Missing Link in the Biogeochemical Sulphur Cycle // Nature, 1991, 350, 627−628.

[3] Hatakeyama S., Okuda M., Akimoto H. Formation of Sulfur Dioxide and Methanesulfonic Acid in the Photooxidation of Dimethyl Sulfide in the Air // Geophysical Research Letters, 1982, 9, 583−586.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С БИДЕНТАТНЫМ N,N-ДОНОРНЫМ ЛИГАНДОМ

Коваленко А. Д. [*], Уточникова В. В.[*,**]

[*] *Факультет Наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail adk1094@yandex.ru*

[**] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия, e-mail valentine@inorg.chem.msu.ru*

Люминесцентные материалы на основе координационных соединений (КС) лантанидов в последнее время привлекают все больше внимания благодаря их уникальным свойствам, среди которых высокая интенсивность, узкие полосы люминесценции, большие значение времен жизни и стоксового сдвига и другие. В биоанализе и биовизуализации особенно важны ИК излучающие КС РЗЭ из-за наличия «окна прозрачности» биотканей в инфракраснлом диапазоне.

Однако эффективность люминесценции ИК излучающих координационных соединений лантанидов все еще низка и обычно не превышает долей процента. В попытках увеличить эту эффективность были выявлены следующие две особенности лиганда, способного образовать КС РЗЭ с интенсивной ИК люминесценцией: 1) низкая энергия триплетного уровня для эффективной передачи энергии на ион лантанида и 2) большое число донорных атомов для отсутствия координированных молекул растворителя.

Варьированием заместителей в полидентатном основании Шиффа можно добиться низкого значения триплетного уровня, и для оценки влияния энергии триплетного уровня и координированных молекул растворителя на эффективность ИК люминесценции мы выбрали лиганд H_2L:

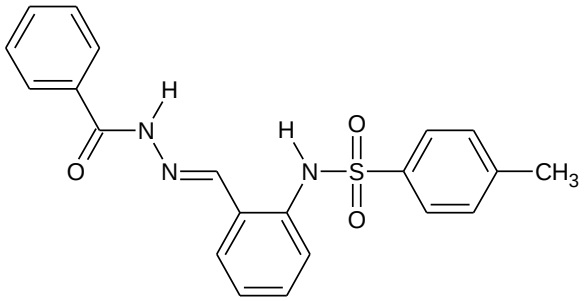


Рис. 1. Органический лиганд H_2L.

Комплексы лантанидов $Ln_2(HL)_3X_3$ ($X = Cl^-$, NO_3^-) были получены обменной реакцией калиевой соли KHL с солями лантанидов в спирте. При этом оказалось, что спиртовым раствором щелочи лиганд можно депротонировать только по первой ступени, что подтверждается структурными данными KHL [1]. Чтобы определить структуру $Ln_2(HL)_3X_3$ была проведена перекристаллизация комплекса иттербия из ДМСО, однако оказалось, что полученные монокристаллы имеют другой состав $Yb(HL)(L)(H_2O)_2$, один из лигандов в котором дважды депротонирован.

В отсутствие структурных данных комплексы $Ln_2(HL)_3X_3$ были охарактеризованы по совокупности методов элементного, термического, рентгенофазового анализов, ИК спектроскопии, масс-спектроскопии ЛДИ и ЯМР. Оказалось, что, в отличие от мономерного дигидрата $Yb(HL)(L)(H_2O)_2$, комплексы $Ln_2(HL)_3X_3$ являются олигомерами и не содержат молекул воды.

Комплексы иттербия, эрбия и неодима обладают интенсивной ИК люминесценций, квантовый выход которой достигает 1,5% для комплекса $Yb_2(HL)_3X_3$ [1]. Такое высокое значение квантового выхода мы объясняем в первую очередь отсутствием координированных молекул растворителя. Кроме того, несмотря на сравнительно высокое значение энергии триплетного уровня (19400 $см^{-1}$), эффективность переноса энергии с лиганда на металл высока. Мы предполагаем, что это связано с наличием состояния с переносом заряда, что подтверждается отсутствием люминесценции у комплекса европия.

[1] Utochnikova V.V., Kovalenko A.D. et al, *Dalton Transactions, 44(2015), 12660-12669.*

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЁНОК $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Колесников Е.А., Белич Н.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А.

Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991,Москва, Россия,e-mail efimkolesnikov12@gmail.com

Фотовольтаические устройства на основе перовскитоподобных соединений являются одним из перспективных направлений развития солнечной энергетики, способных обеспечить эффективность устройств до 20%[1], что является рекордным для солнечных элементов, содержащих сенсибилизатор. Впервые применение органо-неорганических перовскитов в качестве сенсибилизаторов в фотовольтаических ячейках было предложено в 2009 г, при этом эффективность солнечного элемента составила 3.8 %[2]. За последующие четыре года эффективность данного класса ячеек была увеличена более чем в четыре раза.

Целью данной работы являлся синтез и изучение свойств композитных плёнок $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$.Тонкие плёнки диоксида титана были получены путём нанесения на вращающуюся подложку (spin-coating). Для определения характеристик плёнки использовались электронная микроскопия, РФА, спектроскопия диффузного отражения. Удалось установить, что основными проблемами формирования тонких пленок анатаза с использованием изопропоксида титана в качестве прекурсора являлись растрескивание при отжиге и неравномерное покрытие диоксидом титана, что потребовало оптимизировать условия термообработки (уменьшение скорости и времени нагрева). Также был опробован метод нанесения перовскитоподобного сенсибилизатора на поверхность высокодисперсного TiO_2 из различных растворителей (ДМФА, ДМСО). В результате удалось получить тонкую равномерную плёнку анатаза, покрытую сплошной пленкой $CH_3NH_3PbI_3$.

[1] Silvia Collavini, Sebastian F. Völker, Juan Luis Delgado. *Angewandte Chemie International Edition. 54 (2015) 9757–9759.*

[2] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, Tsutomu Miyasaka. *Journal of the American Chemical Society 131(17) (2009) 6050–6051.*

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА $Ln_3Ba_3CuO_{14\pm\delta}$, Ln = La, Pr и Nd

Колчина Л.М.[*], Мазо Г.Н.[*], Лысков Н.В. [**]

[*] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail Ludmila.Kolchina@yandex.ru*

[**] *Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Россия*

Функциональные материалы на основе оксидной керамики со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью применяются в различных электрохимических устройствах, например, в качестве мембран для сепарации кислорода, газовых сенсоров, а также электродов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Кислород-ионная подвижность в структуре твердого тела может быть увеличена либо за счет создания дополнительных вакансий в кислородной подрешетке, либо за счет внедрения междоузельных атомов кислорода. Положительное влияние на рост подвижности ионов кислорода оказывает присутствие в структуре катионов, которые достаточно легко могут менять свое координационное окружение и степень окисления. Исходя из этого, интересными для исследования являются сложные оксиды состава $Ln_3Ba_3Cu_6O_{14\pm\delta}$, где Ln – катион редкоземельного металла. Данные соединения имеют анион-дефицитную перовскитную структуру, в которой одновременно присутствуют атомы меди в 4-, 5- и 6 координационном окружении [1-2]. Отличительной особенностью данной структуры является наличие большого числа кислородных вакансий и каналов проводимости, что может способствовать обеспечению быстрого кислородного транспорта. Целью данной работы явилось исследование влияния природы редкоземельного катиона на высокотемпературные физико-химические свойства $Ln_3Ba_3Cu_6O_{14\pm\delta}$ (Ln =La, Pr и Nd): изменение кислородной нестехиометрии при нагревании, термическое расширение и электропроводность.

Поликристаллические образцы исследуемых составов были синтезированы твердофазным методом при 950ºС на воздухе. Полученные составы были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции и иодометрического титрования. Для изучения изменения кислородного содержания при нагревании образцов от 100ºС до 950ºС на воздухе был использован метод термогравиметрического анализа. Коэффициенты термического расширения (КТР) были определены методом дилатометрии в температурном интервале 200-900ºС. Измерение электропроводности исследуемых образцов было проведено четырехконтактным методом на постоянном токе.

По данным рентгенофазового анализа было установлено, что все синтезированные образцы являются однофазными (пространственная группа *P/4mmm*). Иодометрическое титрование показало наличие сверхстехиометрического кислорода во всех образцах, при этом индекс $\delta \approx +0.2$. При исследовании термического расширения было обнаружено, что для всех образцов температурные зависимости относительного удлинения при температуре ~450ºС имеют излом, связанный, по-видимому, с потерей кислорода. Рассчитанные значения КТР варьируются в интервалах $12.7\text{-}14.9\cdot10^{-6}$ K^{-1} при 200-450ºС и $16.1\text{-}19.3\cdot10^{-6}$ K^{-1} при 450-900ºС. Наименьшие значения КТР демонстрирует образец состава $Pr_3Ba_3Cu_6O_{14\pm\delta}$.

Для всех исследуемых составов зависимости электропроводности от парциального давления кислорода указывают на *p*-тип проводимости. Электропроводность $Ln_3Ba_3Cu_6O_{14\pm\delta}$ (Ln =La, Pr и Nd) имеет максимум при температуре ~400ºС. Максимальное значение проводимости на воздухе варьируется в широком интервале 35-105 См/см в зависимости от типа редкоземельного катиона.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 14-08-01260), Сколковского института науки и технологий и Программы развития МГУ до 2020 года.

[1] B. Raveau. *Angewandte Chemie International Edition 52 (2013) 167-175.*

[2] P.S. Anderson, C.A. Kirk, J.M.S. Skakle. *Journal of Solid State Chemistry 170 (2003) 1-8.*

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЛАНТАНИДА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕРЕФТАЛАТОВ СОСТАВА $(LN_XY_{1-X})_2(TPH)_3 \cdot 4H_2O$ (LN = EU, TB)

Кошелев Д.С. *, Гришко А.Ю. *, Уточникова В.В. *, Аверин А.А. **

*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail dan_kosh@mail.ru

**Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН

Интерес к ионной люминесценции лантанидов связан с потребностью в новых люминесцирующих материалах для многих областей науки и техники. Координационные соединения (КС) лантанидов демонстрируют высокоинтенсивную ионную люминесценцию лантанидов за счет использования механизма сенсибилизации органическим лигандом. На люминесцентные свойства полученных соединений можно влиять введением вспомогательного иона, который замещает люминесцирующий в его кристаллографических позициях.

В нашей группе производилось изучение соединений состава $(Eu_xY_{1-x})_2(tph)_3 \cdot 4H_2O$ и была обнаружена уникальная для КС особенность – не происходило изменения спектрального состава и интенсивности люминесценции в диапазоне 1>x>0.005. Эта особенность, предположительно, обуславливается тем, что за время жизни возбужденного состояния органической подсистемы ион европия успевает испустить несколько фотонов, что в свою очередь возможно благодаря выполнению условия $\tau_{obs}(L) >> \tau_{obs}(Ln)$ ($\tau_{obs}(tph)$=1,84 мс >> $\tau_{obs}(Eu)$=0,44 мс). Проверку данной гипотезы можно осуществить, варьируя $\tau_{obs}(Ln)$.

В рамках настоящей работы проводится изучение влияния времени жизни возбужденного состояния люминесцирующего лантанида на люминесцентные свойства гетерометаллических терефталатов на примере соединений состава $(Ln_xY_{1-x})_2(tph)_3 \cdot 4H_2O$ (Ln = Eu, Tb с использованием двух способов влияния на время жизни возбужденного состояния соединения: 1) подбор лантанида с большим характерным временем жизни 2) дегидратация соединений.

Были получены соединения $(Ln_xY_{1-x})_2(tph)_3 \cdot 4H_2O$ и $(Ln_xY_{1-x})_2(tph)_3$ (Ln = Eu, Tb), состав которых был подтвержден по совокупности C,H,N, термогравиметрического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии.

В полученной серии $(Tb_xY_{1-x})_2(tph)_3 \cdot 4H_2O$ в результате фотовозбуждения лиганда эмиссионной полосы лиганда не наблюдается интенсивной в диапазоне 1>x>0,1. Этот диапазон более узок, чем в серии $(Eu_xY_{1-x})_2(tph)_3 \cdot 4H_2O$ (см. выше). Мы связываем уменьшение диапазона с нарушением правила $\tau_{obs}(L) >> \tau_{obs}(Ln)$, так как $\tau_{obs}(tph)$ (1,84 мс) сопоставимо с $\tau_{obs}(Tb)$ (1,28 мс).

За счет дегидратации в серии $(Tb_xY_{1-x})_2(tph)_3$ было дополнительно увеличено $\tau_{obs}(Tb)$, в результате чего полоса лиганда на эмиссионном спектре не наблюдается только при 1>x>0,2. Однако доля эмиссии лантанида на люминесцентном спектре увеличилась по сравнению со спектром гидратированных образцов. Мы связываем это с отсутствием молекул-гасителей люминесценции тербия ─ воды, в результате чего интенсивность эмиссии лантанида повысилась.

Таким образом, было установлено, что соотношение $\tau_{obs}(L) >> \tau_{obs}(Ln)$ оказывает существенное влияние на нижний предел концентрации люминесцирующего иона, в котором отсутствует эмиссионная полоса лиганда на люминесцентном спектре.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ГРАФЕНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА И МЕТОДА ОЧИСТКИ ОБРАЗЦА

Кузенкова А.С., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н.

Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail: Kyznastya@mail.ru

Испытания ядерного оружия, деятельность предприятий ядерного топливного цикла, поступление жидких и твёрдых радиоактивных отходов (РАО) в окружающую среду привели к загрязнению окружающей среды техногенными радионуклидами, в том числе трансурановыми элементами. Поэтому одними из важнейших задач современной ядерной энергетики являются разработка недорогих, простых, эффективных и экологичных методов обращения с РАО и реабилитация уже загрязненных территорий. В связи с этим в последнее время большое внимание уделяется перспективным углеродным наноматериалам. Среди них выделяется оксид графена, который обладает наиболее доступной поверхностью, и который можно достаточно просто и дёшево синтезировать.

Целью данной работы является установление сорбционных свойств оксида графена в зависимости от температуры синтеза и метода очистки образца. Для её выполнения были сформулированы следующие задачи: синтезировать образцы оксида графена с различной степенью очистки, изучить сорбционные свойства различных образцов оксида графена и исследовать возможные методы обращения с оксидом графена после сорбции радионуклида.

Для синтеза оксида графена был использован модифицированный метод Хамера, в котором происходит окисление графита в среде H_2SO_4 и H_3PO_4 перманганатом калия ($KMnO_4$). После этого была проведена промывка оксида графена, в процессе которой отбирались образцы с различной степенью очистки. Было проведено три серии синтеза ОГ. В первой серии (IGO) синтез проводился без контроля температуры, для разделения фаз при промывке использовалась декантация, на первом этапе промывки добавлялся H_2O_2. Во второй серии (IIGO) синтез проводился без контроля температуры, для разделения фаз использовалось центрифугирования. В третьей серии (IIIGO) синтез проводился при постоянном нагреве на 50ºС, для разделения фаз использовалось центрифугирование.

Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгенофазового анализа (РФА). РФЭС показала наибольшее наличие примесей SO_4^{2-} и PO_4^{3-} анионов в образцах, полученных после промывкой водой и в образцах

серии IGO, по сравнению с остальными. Наибольшее количество кислородсодержащих функциональных групп на поверхности оксида графена было обнаружено в образцах, полученных после промывки водой, HCl и ещё раз водой.

Были проведены эксперименты по сорбции Am(III) на поверхности полученных образцов оксида графена в присутствии конкурирующих катионов (Al, Na). Было установлено, что наивысшую величину сорбции показали образцы, промытые водой и соляной кислотой, разделение фаз у которых проводилось с помощью центрифугирования, что согласуется с результатами РФЭС.

Для обращения с ОГ после сорбции радионуклида было предложено два варианта. Первый заключается в отжиге образца с сорбатом на поверхности для минимизации образующихся отходов. Отжиг Z-GO (коммерческого оксида графена), сорбировавшего Eu проводился при температурах 70ºC, 250ºC, 500ºC и 900ºC. Полученные образцы были охарактеризованы с помощью РФА (рис. 1). Во время отжига при разных температурах менялся цвет твёрдой фазы с чёрного на белый и происходило уменьшение объёма. В итоге при отжиге при 900ºC была получена фаза $Eu_2O_2SO_4$, а весь углерод улетел.

Второй вариант обращения с ОГ после сорбции заключается в выщелачивании радионуклида. Для этого в суспензии ОГ, сорбировавшего Eu, понижалось значение pH, при этом наблюдался высокий процент выщелачивания и быстрая кинетика. При конечном значении pH=1 было достигнуто количественное выщелачивание европия.

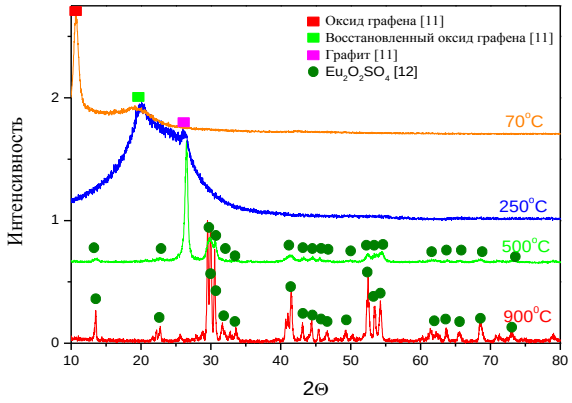


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ОГ с сорбированным Eu(III), отожжённых при 70ºC, 250ºC, 500ºC и 900ºC.

В результате показано, что после синтеза оксида графена промывка водой и HCl без добавления H_2O_2 и разделением фаз центрифугированием является оптимальной. При понижении pH после сорбции можно достичь быстрого и количественного выщелачивания сорбата. Отжиг оксида графена с сорбированным Eu(III), при 900ºC позволяет минимизировать объём образца, полностью избавиться от углерода и перевести сорбат в форму $Eu_2O_2SO_4$.

МОНО- И БИЯДЕРНЫЕ СУПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ (IV). УСТАНОВЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Кузин С. В., Парамонов Н. А.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail ksvinout@gmail.com

Супероксокомплексы платины (IV) были впервые синтезированы в начале 90-х годов XX века. Такие комплексы получают в виде смесей в щелочных растворах, в чистом виде выделить их не удается. Вопрос о количестве компонентов раствора и их структуре до сих пор остается открытым. Поскольку супероксокомплексы платины являются парамагнитными соединениями, а 33.83% всех ядер платины (стабильный изотоп ^{195}Pt) обладают магнитными свойствами, информативным методом изучения данных соединений является электронный парамагнитный резонанс. В настоящей работе супероксокплексы платины (IV) были синтезированы путём озонирования щелочных растворов $K_2[Pt(OH)_6]$ при концентрации щёлочи *10.0 моль/л* и *3.0 моль/л*. При помощи спектроскопии ЭПР изучен состав полученных растворов и строение супероксогидроксоплатинатов.

При проведении процесса озонирования в сильнощелочной среде образуется раствор розового цвета. Форма спектра ЭПР супероксокомплексов не изменяется в ходе их термического разложения, что свидетельствует о наличии в розовом растворе единственного парамагнитного вещества KI. Комплекс относительно устойчив при комнатной температуре (характерное время разложения составляет около 2 недель). Компьютерное моделирование спектра ЭПР розового раствора однозначно свидетельствует о моноядерной структуре комплекса KI.

В слабощелочном растворе по окончании реакции раствор имеет синюю окраску. Зависимость формы спектра ЭПР от степени термического разложения супероксокомплексов свидетельствует о наличии в синем растворе как минимум двух парамагнитных веществ. С помощью кинетического эксперимента были определены характеристические времена разложения комплексов KII и KIII при комнатной температуре, которые составили *52(±15) минуты* и *1570(±210) минут* соответственно. При помощи моделирования спектров ЭПР был сделан вывод о биядерном строении обоих комплексов. Магниторезонансные параметры всех изученных супероксокомплексов платины приведены в таблице 1.

С помощью специальных экспериментов было установлено, что изменение концентрации щелочи не приводит к взаимным превращениям моноядерного и биядерных супероксогидроксоплатинатов (IV).

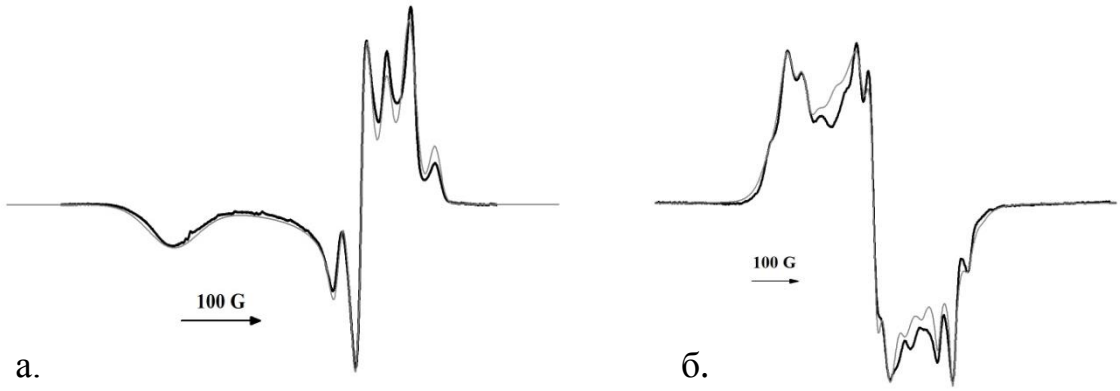


Рис. 1. Компьютерное моделирования спектров ЭПР супероксокомплексов платины (IV) в розовом (а) и синем (б) растворах. Чёрные линии – экспериментальные спектры, серые линии – результат моделирования.

Табл. 1. Магниторезонансные параметры супероксокомплексов платины (IV)

Тип комплекса	Главные значения g-тензора			Главные значения тензора СТВ		
	g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z
"Розовый" раствор						
KI	2.1705	2.0131	1.9764	–*	57.05	65.57
"Синий" раствор						
KII	2.1815	2.0567	1.9539	66,0	50,4	66,3
KIII	2.1586	2.0510	1.9773	72,1	68,6	70,9

**определение значения A_x затруднено, поскольку соответствующая линия в спектре ЭПР не разрешена.*

ПОИСК СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $MCu_5O_2(ChO_3)_2X_3$ (M = Na, K, Rb, Cs; Ch = Se, Te; X = Cl, Br)

Кузнецова Е.С.* , Верченко В.Ю.*, Цирлин А.А.[†,§], Бердоносов П.С.*, Долгих В.А.*

[*] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия,*
e-mail e.kuznetsova@inorg.chem.msu.ru

[†]*National Institute of Chemical Physics and Biophysics, 12618 Tallinn, Estonia*

[§] *Experimental Physics VI, Center for Electronic Correlations and Magnetism, Institute of Physics, University of Augsburg, 86135 Augsburg, Germany*

В последние годы пристальное внимание приковывает к себе раздел физики, посвященный квантовому магнетизму в системах с пониженной размерностью. Экспериментальное изучение низкоразмерных магнетиков показало уникальность их поведения при реализации различных геометрий расположения магнитных ионов. Однако многие аспекты в данной области остаются неясными, и на настоящий момент не удается выявить корреляции в ряду «состав – структура – магнитные свойства». В качестве решения может выступить системный синтез, структурная и магнитная характеризация возможных структурных аналогов известных соединений – низкоразмерных магнетиков.

В 2013 году была установлена структура минерала ильинскита $NaCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ [1]. В данной структуры ионы Cu^{2+} ионы образуют сетку по типу кагоме, сформированную тетраэдрами. Длины контактов между ионами меди находятся в пределах 2.8–3.2Å, что позволяет ожидать в этой структуре проявление магнитных взаимодействий при низких температурах. Известно также о существовании синтетических аналогов ильинскита с натрием и калием, полученных в виде монокристаллов [2] методом газового транспорта, при котором нужное вещество не переносилось из исходной шихты. Следует отметить, что до настоящего времени магнитные свойства этих соединений не изучались.

Целью настоящего исследования является поиск фаз со структурой минерала ильинскита $MCu_5O_2(ChO_3)_2X_3$ (M = Na, K, Rb, Cs; Ch = Se, Te; X = Cl, Br) с использованием ампульного и гидротермального методов синтеза. При использовании ампульного метода отжиг смесей проводили с варьированием температуры в интервале 300-400°C в течение 60-168 ч. Гидротермальный синтез проводили, используя CuO, MCl (M = Na, K), $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ и H_2SeO_3 без добавления воды в стальных автоклавах с фторопластовыми вкладышами объемом 10,6 мл при температуре 200°C в течение 168 ч.

В ряду составов $MCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ (M = Na, K, Rb, Cs) методом твердофазных реакций удалось получить фазу, содержащую калий. При этом были подобраны условия, оптимальные для синтеза монофазного объемного образца $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ (380°C, 168 часов). Образцы с другими ЩМ, согласно РФА, в этих условиях содержали в основном фазу $Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_2$ и хлориды соответствующих ЩМ.

Анализ образцов $MCu_5O_2(ChO_3)_2Br_3$ (M = Na, K, Rb, Cs; Ch = Se, Te) показал, что в процессе синтеза при указанных температурах проходит окислительно-восстановительное взаимодействие с образованием соединений Cu^+ и Ch^{6+}. Аналогичная ситуация наблюдается и для составов $MCu_5O_2(TeO_3)_2Cl_3$ (M = Na, K, Rb, Cs).

Попытки получения ильинскитоподобных соединений гидротермальным синтезом не увенчались успехом. По данным РФА в наших условиях получаются селениты меди состава $CuSeO_3 \cdot 2H2O$, хлориды ЩМ в реакцию не вступают.

Кривая температурной зависимости магнитной восприимчивости образца $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ приведена на рисунке 1. Можно сделать вывод о том, что наблюдается вполне характерное для купратов низкоразмерное поведение.

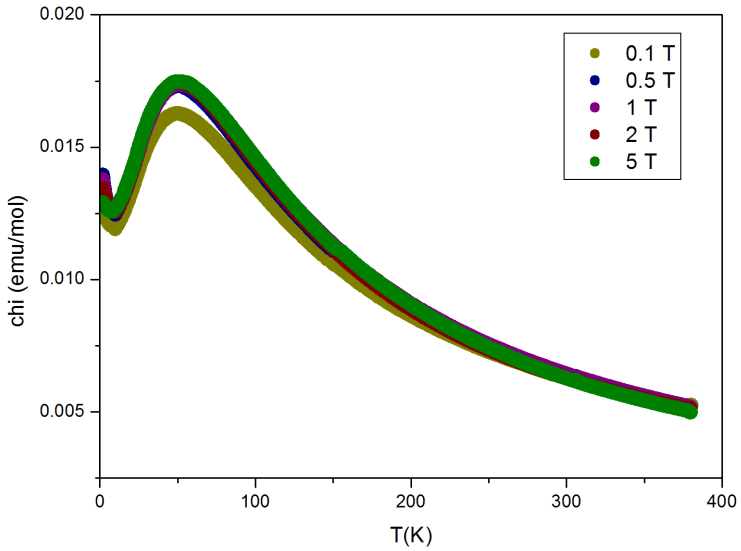


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $KCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$ в разных магнитном полях

[1] Krivovichev S.V., Filatov S.K., Vergasova L.P. *Miner Petrol. 107 (2013) 235.*

[2] Kovrugin V.M., Siidra O.I., Colmont M., Mentré O., Krivovichev S.V. *Miner Petrol. 109 (2015), 421-430*

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕКСАГИДРАТА СУЛЬФАТА АММОНИЯ-МАГНИЯ

Кузовчиков С.В.*, Косова Д.А.**, Дзубан А.В. *

* *Факультет наук о материалах, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

** *Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Моделирование геологических и технологических процессов требует знания термодинамических свойств участвующих в них соединений. При вскрытии серпентинитовых руд [1, 2], а также разработке новых комплексных удобрений [3] находят широкое применение серосодержащие соли аммония.

Объектом настоящей работы стала двойная соль – гексагидрат сульфата аммония-магния $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$, встречающийся в природе в виде минерала *буссенготита* (*boussingaultite*). Синтез соединения проводили кристаллизацией из пересыщенного водного раствора на основе сульфатов магния и аммония. Состав полученных кристаллов подтверждали методом рентгенофазового анализа (рис. 1) и титриметрически (Mg^{2+} 10.00 масс.% (теор. 10.00 масс.%); NH_4^+ 6.68 масс.% (теор. 6.67 масс.%)).

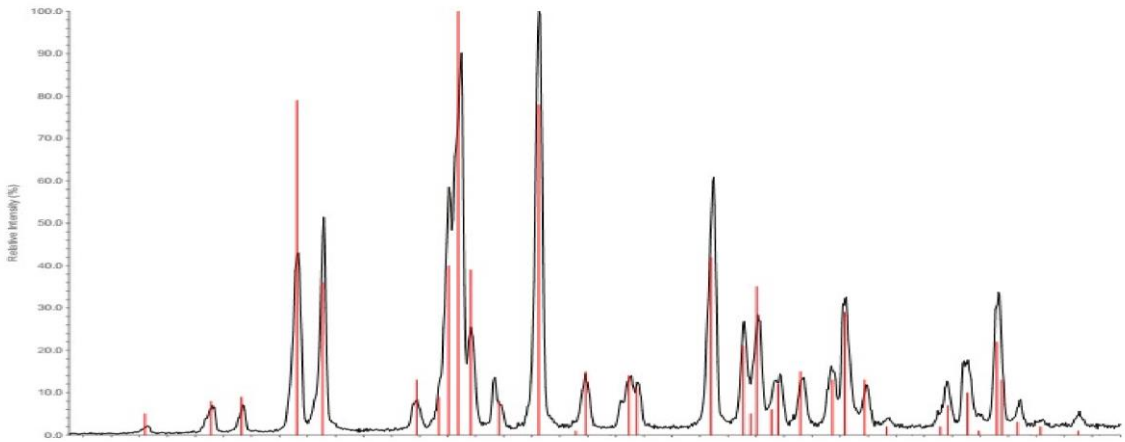


Рисунок 1. Рентгенограмма $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$. Черная линия – настоящая работа, красные линии – данные [3].

Термическую стабильность гексагидрата сульфата аммония-магния изучали на воздухе при атмосферном давлении. Установлено, что на первой стадии разложения он теряет воду с образованием в твердой фазе ефремовита $(NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3$ и сульфата аммония:

$$2(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6 \rightarrow (NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$$

С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) впервые были оценены параметры плавления $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$; для подавления процессов разложения использовали избыточное внешнее давление (100 бар). Методом ДСК при стандартном давлении измерена изобарная теплоемкость вещества в диапазоне температур 133 – 323 K. Полученные значения $C_p(T)$ аппроксимированы линейной комбинацией функций Планка-Эйнштейна. Оценены значения абсолютной энтропии соединения при 298.15 K.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ОАО «УРАЛХИМ» и РФФИ №16-33-00958.

[1] James Highfield, HuiQi Lim, Johan Fagerlund and Ron Zevenhoven. Activation of serpentine for CO_2 mineralization by flux extraction of soluble magnesium salts using ammonium sulfate. *RSC Adv.*, **2012**, 2, 6535–6541.

[2] Mokhles M. Abd-Elzaher. Investigation of the Reaction of Roasted Serpentine Ore with Some Ammonium Salts. *J Chin. Chem. Soc. Taip.,* **1999**, 46, 975 – 982.

[3] K.H. Zapp, Ammonium Compounds in Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2012, 273–274

[4] STOE WinXPow, version 2.24, STOE & Cie GmbH. Darmstadt, Germany. 2009. [ICDD 35-771].

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ $Na_7Fe_7(PO_4)_6F_3$ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Кузовчиков С.М.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail: sk804475@gmail.com

Фторидофосфат $Na_7Fe_7(PO_4)_6F_3$ является перспективным катодным материалом для металл-ионных аккумуляторов за счет высокой теоретической удельной ёмкости, высокого теоретического потенциала циклирования и наличия протяженной системы обширных пустот и каналов, в которой возможна миграция ионов Na^+ [1, 2]. Цель данной работы – получение и изучение катодного материала на основе $Na_7Fe_7(PO_4)_6F_3$.

Образцы $Na_7Fe_7(PO_4)_6F_3$ получены керамическим и сольвотермальным методами. Сольвотермальный синтез проводили при 215 °C в течение 40 ч из $FePO_4 \cdot 2H_2O$ и NaF в тетраэтиленгликол. Затем $Na_7Fe_7(PO_4)_6F_3$ смешивали с аскорбиновой кислотой и отжигали при температуре 550÷650 °C.

Кристаллическая структура и пространственная группа подтверждены методами рентгеновской и электронной дифракции. $Na_7Fe_7(PO_4)_6F_3$ кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр. гр. $P6_3$, a = 13.623(4) Å, c = 6.732(1) Å). Цепочки соединённых по ребрам октаэдров FeO_5F связаны между собой тетраэдрами PO_4 в прочный трехмерный каркас. В образующихся пустотах и каналах вдоль направления c находятся атомы натрия. Дополнительного упорядочения атомов не выявлено. Атомное соотношение Na:Fe:P установлено методом локального рентгеноспектрального анализа.

Электродный материал на основе $Na_7Fe_7(PO_4)_6F_3$ проявляет обратимую электрохимическую активность при циклировании с литиевым и натриевым анодами (2.0÷4.5 В отн. Li/Li^+ и 2.0÷4.2 В отн. Na/Na^+).

[1] О. В. Якубович, Ю. А. Малиновский, О. К. Мельников, *Вестник МГУ, 4, 4, (1990) 92-98*

[2] T. Ramireddy, M. M. Rahman, N. Sharma, A. M. Glushenkov, Y. Chen, *J. Power Sources, 271 (2014) 497-503*

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) В ПРИСУТСТВИИ ЦИНКА

Куликова Е.И., Пьянова Д.А., Огородникова Н.П., Старкова Н.Н.

Астраханский государственный технический университет, 414056, Астрахань, Россия, e-mail: ogorodnikova1503@rambler.ru

Прямой метод отличается одностадийностью, отсутствием сложной аппаратуры и в связи с этим является одним из перспективных направлений координационной химии [1, 2]. На основе стехиометрического взаимодействия α- и β-аминокислот с медью, протекающего с достаточно высокими выходами, разработан прямой метод синтеза хелатных аминокислотных комплексов меди(II) [3, 4]. В продолжении таких исследований изучена возможность эффективного стехиометрического взаимодействия металлической меди с α-аминокислотами в воде или органических растворителях в присутствии цинка.

Реакции глицина (H_2NCH_2COOH), α-аланина [$H_3C(H_2N)CH(COOH$] и β-аланина ($H_2NCH_2CH_2COOH$) (10 ммоль) с порошкообразными медью (5 ммоль) и цинком (5 ммоль) в 10 мл растворителя (ДМФА, вода) осуществляли при кипячении в круглодонной колбе с обратным водяным или воздушным холодильником при перемешивании в течение часа. Твёрдую фазу отделяли декантированием, обрабатывали водой, растворяя образовавшийся осадок голубого (β-аланина) или сине-фиолетового цвета и фильтровали. После частичного упаривания и охлаждения к раствору добавляли спирт. Выделившийся продукт перекристаллизовывали в воде (частично упаривая раствор при 50 ^{0}C) или переосаждали из воды спиртом, отфильтровывали, промывали 3 раза петролейным эфиром и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 105 ^{0}C в течение часа.

Цинк практически не влияет на взаимодействие меди с глицином, образования комплексов цинка не наблюдается. В растворах с β-аланином кроме комплексов меди образуется также β-аланинат цинка.

Наиболее эффективно (75-80 %) медь переходит в окисленное состояние, взаимодействуя с α-аланином в ДМФА в присутствии цинка. При этом выход комплекса составляет 90 %. Такое взаимодействие может служить прямым способом получения аланината меди.

[1] Гарновский А.Д., Рябухин Ю.И., Кужаров А.С. // Координационная химия. – 1984. – Т. 10. – № 8. – С. 1011-1028.

[2] Прямой синтез координационных соединений / Под ред. В.В. Скопенко. – Киев: Вентури, – 1997. – 176 с.

[3] Огородникова Н.П., Старкова Н.Н., Рябухин Ю.И. Прямой метод синтеза комплексов меди(II) с аминокислотами в неводных растворителях.

Известия вузов. Химия и химическая технология, 2009. – Т. 52. – Вып. 12. – С. 45-47.

[4] Рябухин Ю.И., Старкова Н.Н., Огородникова Н.П. Прямой химический и электрохимический синтез аминокислотных комплексов металлов / XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т. 1: тез. докл. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – С. 635.

СИНТЕЗ LTA ЦЕОЛИТОВ ИЗ МЕТАКАОЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ

Кульпина Ю.Н., Петухова Н.В., Газахова С.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 15300, Иваново, Россия, e-mail ulicka9319@gmail.com

В работе [1] был описан синтез LTA цеолита из метакаолина с использованием механохимических воздействий. Там было отмечено, что для получения фазы LTA необходимо образование алюминатов натрия кубической сингонии на первых стадиях синтеза. С этой целью в исходную смесь вводят оксид алюминия сверх стехиометрии, что позволяет получать целевую фазу уже на стадии термической обработки.

В настоящей работе для синтеза LTA цеолита ($Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$, сингония кубическая, параметр элементарной ячейки a = 12.3 Å) была использована ультразвуковая обработка (УЗО) суспензии на основе метакаолина (частота колебаний 22 кГц, амплитуда 8 мкм, Т:Ж = 1:10). Были исследованы две смеси: 1 – стехиометрическая ($6Al_2Si_2O_7$ + 12NaOH); 2 – с 33 %-м избытком оксида алюминия ($6Al_2Si_2O_7$ + 12NaOH + $3Al_2O_3$).

Согласно данным рентгенофазового анализа и ИК спектрометрии в случае использования стехиометрической смеси метакаолина и NaOH после ультразвуковой обработки образуется алюмосиликат натрия кубической сингонии (параметр элементарной ячейки a = 7.29 Å) (рис. 1), который в своей структуре имеет Т–О (где Т – атом Si или Al) связи, из которых могут быть сформированы β-ячейки, служащие основой для самосборки цеолитного каркаса на последующих стадиях синтеза. Термическая обработка при температуре 650 °С не приводит к сколь-нибудь существенным изменениям в фазовом составе. Конечный продукт синтеза LTA цеолит формируется на стадии гидротермальной кристаллизации в щелочном растворе.

После ультразвуковой обработки смеси метакаолина и гидроксида натрия с избытком оксида алюминия в системе методом рентгеновской дифракции был обнаружен алюминат натрия кубической сингонии с параметром элементарной ячейки a = 12.7 Å (рис. 1). Термическая обработка при температуре 650 °С приводит к образованию LTA цеолита, степень кристалличности которого составляет около 60 %. Последующая гидротермальная кристаллизация в растворе NaOH позволяет увеличить степень кристалличности целевой фазы до значения более 95 %. Необходимо отметить, что схема синтеза LTA цеолита с использованием ультразвуковой обработки аналогична схеме синтеза при использовании механохимической активации, предложенной в работе [1].

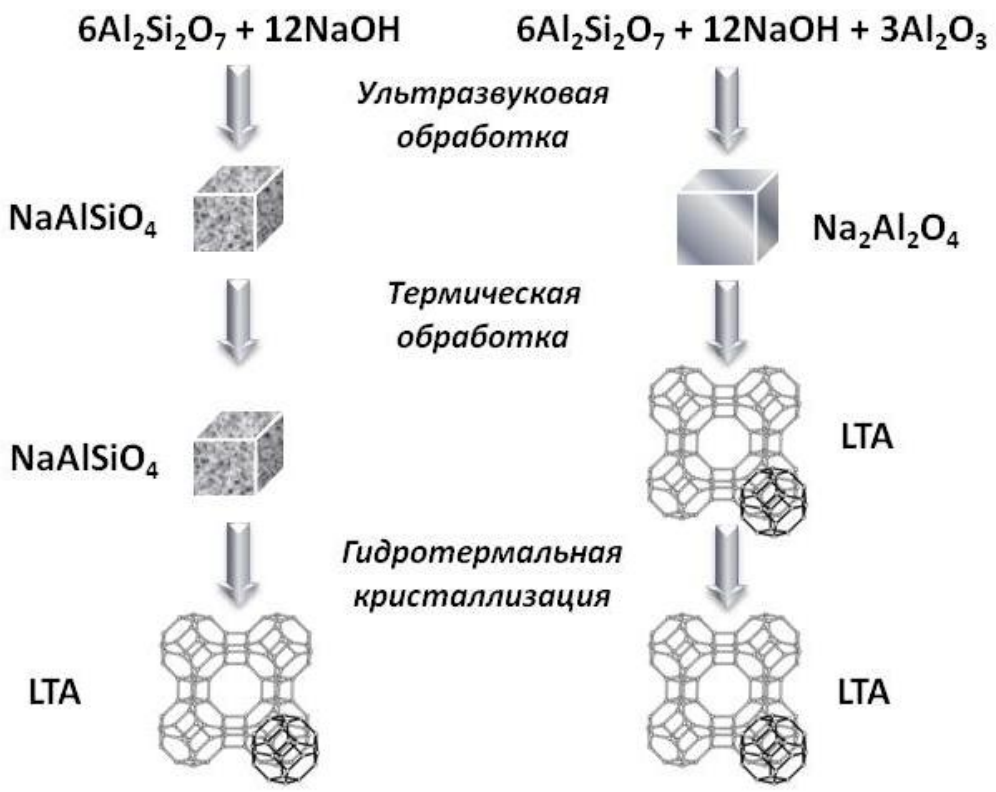


Рис. 1. Схемы синтеза LTA цеолита из метакаолина с использованием ультразвуковой обработки.

Степень кристалличности фазы LTA цеолита после гидротермальной кристаллизации определяется концентрацией щелочного раствора. При относительно небольшой концентрации NaOH (2 моль/л) имеем максимально возможный выход целевого продукта, при увеличении концентрации щелочи более 6 моль/л конечным продуктом в обоих случаях является SOD. Указанные закономерности согласуются с данными работы [2].

В заключении также необходимо отметить, что избыток оксида алюминия в исходной смеси при прочих равных условиях позволяет синтезировать LTA цеолит с более высокой степенью кристалличности. Это обусловлено тем, что наличие в системе алюмината натрия обеспечивает формирование каркаса цеолита уже на стадии термической обработки.

[1] Prokof’ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B., Efremov A.M. *Journal of Materials Science 47(14) (2012) 5385-5392.*

[2] Prokof’ev V.Yu., Gordina N. E., Efremov A.M. *Journal of Materials Science 48(18) (2013) 6276-6285.*

БИОРЕЗОРБИРУЕМАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Курбатова С.А.[*], Сафронова Т.В.[*,**], Путляев В.И.[*,**]

[*] *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail kurbatova.snezhana@yandex.ru*

** *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Современная регенеративная медицина требует создания резорбируемых биологически активных керамических материалов для костных имплантатов. У фосфатов кальция способность к резорбции наблюдается при соотношении Ca/P < 1,67 и возрастает при уменьшении этого соотношения [1]. Уменьшение соотношения Ca/P достигается при введении в состав керамических композиционных материалов фаз конденсированных фосфатов кальция, таких как пирофосфат кальция (Ca/P=1,0) и полифосфат кальция (Ca/P=0,5).

Известно, что частицы, полученные методом осаждения из растворов, имеют форму, близкую к изометричной [2]. При полу□чении керамических композитов предпочтительно использование порошков, состоящих из равноосных частиц, поскольку такая форма способствует получению более плотной упаковки частиц и, следовательно, созданию благоприятных условий их спекания. Однако при осаждении из растворов всегда образуется побочный продукт реакции, который может по-разному влиять на свойства и структуру порошка и керамического материала. Чтобы исключить это влияние, побочный продукт реакции должен быть легко удаляемым. Таким удаляемым побочным продуктом реакции является, например, нитрат аммония, удаляемый при термообработке. Нитрат аммония как побочный продукт реакции образуется при взаимодействии нитрата кальция и фосфата аммония (или соответствующей кислоты), которые коммерчески недоступны. В связи с этим был разработан метод получения растворов конденсированных фосфорных кислот с использованием ионного обмена.

Целью работы стало получение и исследование порошков и керамики на основе фосфатов кальция с соотношением $0,5 \leq Ca/P \leq 1$. Для изучения различных процессов, происходящих в данном интервале составов, было выбрано пять объектов исследования с соотношением Ca/P = 0,5 (полифосфат кальция $Ca(PO_3)_2$); 1 (пирофосфат кальция $Ca_2P_2O_7$); а также 0,625; 0,75; 0,875.

Для синтеза исходных порошков к растворам кислот (поли- или пирофосфорной), полученных с помощью ионного обмена из поли- или пирофосфата натрия, приливали раствор нитрата кальция и подщелачивали полученный раствор до pH = 10. Это приводило к образованию аморфных осадков, которые после сушки формовали и подвергали высокотемпературной обработке.

На основании термического анализа порошков было установлено, что при нагревании их от 20 до 1000°С потеря массы составляла 16-24%. Потеря массы происходила в две стадии: первая стадия, от 40 до 200°С, была связана с удалением адсорбированной воды, вторая (от 200 до 600°С) – с удалением кристаллизационной воды и разложением нитрата аммония. Исходя из полученных данных, были установлены молекулярные формулы гидратированных фосфатов: $Ca(PO_3)_2*H_2O$, $Ca_2P_2O_7*2H_2O$.

По данным РФА образцов керамики было установлено, что для всех составов, кроме 100%-ного содержания пирофосфата, исходное соотношение Ca/P при обжиге не сохранялось, что было связано с возможным термогидролизом полифосфата кальция в течение обжига:

$$2Ca(PO_3)_2 + H_2O = Ca_2P_2O_7 + 2HPO_3.$$

С увеличением содержания полифосфата кальция плотность образцов уменьшалась, а пористость увеличивалась, однако, несмотря на низкую плотность, такие образцы демонстрировали значительную прочность за счет присутствия полифосфата кальция, формирующего расплав во время обжига. По данным СЭМ образцы с высоким содержанием полифосфата кальция имели систему взаимосвязанных между собой пор, то есть обладали остеокондуктивными свойствами.

Таким образом, гомогенные порошки фосфатов кальция с соотношением $0,5 \leq Ca/P \leq 1$ были синтезированы методом химического осаждения из растворов конденсированных фосфорных кислот, полученных с помощью ионного обмена. Биосовместимая керамика на основе поли- и пирофосфата кальция пригодна для использования в медицине за счет высокой скорости и степени резорбции и остеокондуктивности.

[1] Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция// Наука, 2005

[2] Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Третьяков Ю.Д. Способ получения активного к спеканию порошка пирофосфата кальция: Патент РФ RU 2395450, 27.07.2010.

СИНТЕЗ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ «$LiNi_{0.23}Mn_{0.54}Co_{0.23}O_2$ – УГЛЕРОД» ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Куриленко К.А., Полякова Т.Р., Шляхтин О.А.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail kostik_msu@mail.ru

Катодные материалы на основе $Li(Ni,Mn,Co)O_2$ обладают потенциально высокой электрохимической емкостью (теоретическая емкость составляет 274 мАч/г), а также являются более предпочтительны с экологической и экономической точек зрения, чем традиционный $LiCoO_2$. Единственной проблемой материалов такого типа является их невысокое значение электронной проводимости, что серьезно затрудняет процесс деинтеркаляции лития при высоких скоростях разряда. Данное явление приводит к значительным потерям электрохимической емкости при циклировании на высоких токах, что ограничивает применение данного типа материалов в отраслях промышленности (космической), требующих от аккумуляторов высоких мощностных характеристик [1].

Одним из способов повышения электронной проводимости данных материалов является нанесение на частицы катодного материала различных проводящих покрытий, которые улучшают контакт между отдельными частицами, а также токосъемником. Самой распространенной добавкой такого типа является углерод. Он также может являться защитным слоем, уменьшающим воздействие электролита на частицы $Li(Ni,Mn,Co)O_2$ при циклировании.

Таким образом, целями данной работы явились синтез композитов «$Li_{1.3}Ni_{0.23}Mn_{0.54}Co_{0.23}O_2$ – углерод» с использованием полистирола в качестве углеродного прекурсора, а также исследование влияния углеродной добавки на электрохимические характеристики катодного материала.

Полученные при различных температурах синтеза (450-550°C) композиты на основе $Li_{1.3}Ni_{0.23}Mn_{0.54}Co_{0.23}O_2$ характеризуются 2-4% содержанием углерода в своем составе. Спектры комбинационного рассеяния данных композитов имеют типичные для аморфного углерода пики в районе 1350 и 1590 $см^{-1}$. По данным кривых циклической вольтамперометрии (Рис. 1) при уменьшении температуры синтеза углеродного композита разность потенциалов между пиками анодной и катодной области уменьшается с 0.3В для чистого $Li_{1.3}Ni_{0.23}Mn_{0.54}Co_{0.23}O_2$ до 0.115В для композита, полученного при 450°C. Данное явление свидетельствует об увеличении обратимости процессов интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития при циклировании. Кривая циклической вольтамперометрии углеродного композита, полученного при 550°C характеризуется размытым пиком при потенциалах заряда 3.1-3.5В, который соответствует фазе со структурой шпинели [1]. По

всей видимости, при синтезе композита при 550°С происходит частичное восстановление ионов переходных металлов углеродом и промежуточными продуктами пиролиза полистирола [2].

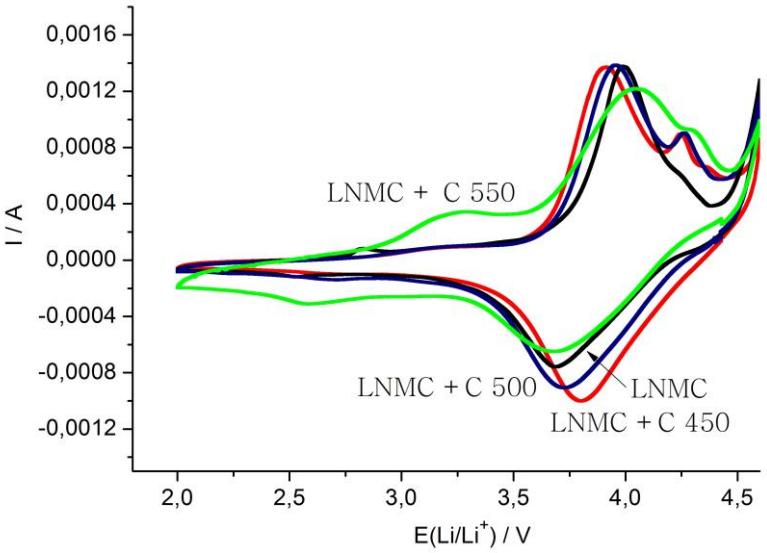


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы (1 цикл) углеродных композитов на основе $Li_{1.3}Ni_{0.23}Mn_{0.54}Co_{0.23}O_2$, полученных при различных температурах синтеза (450-550°С). Скорость развертки потенциала 50 мкВ/с.

Данные спектроскопии электрохимического импеданса также свидетельствуют об уменьшении сопротивления переноса заряда на границе твердая фаза-электролит при уменьшении температуры получения углеродного композита до 450°С. Электрохимическая емкость композита «$Li_{1.3}Ni_{0.23}Mn_{0.54}Co_{0.23}O_2$ – углерод», полученного при 450°С более чем на 40 мАч/г выше емкости чистого $Li_{1.3}Ni_{0.23}Mn_{0.54}Co_{0.23}O_2$ при скорости разряда С/2.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № «14-08-31644 мол_а».

[1] Christopher S. Johnson, Naichao Li, Christina Lefief, John T. Vaughey, Machael M. Thackeray. *Chemistry of Materials 20 (2008) 6095-6106.*

[2] Konstantin A. Kurilenko, Oleg A. Shlyakhtin, Oleg A. Brylev, Oleg A. Drozhzhin. *Ceramics International 40 (2014) 16521-16527.*

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ СОСТАВА $[LnNi_6(PRO)_{12}][Ln(NO_3)_3(OH)_3]$

Лаврова М.А.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail: maryapril05@mail.ru

Полиядерные комплексы 3d и 4f переходных металлов представляют интерес в качестве потенциальных ионных сенсоров, прекурсоров для создания 3d – 4f смешанных оксидов и молекулярных магнетиков.

Целью настоящей работы является синтез и исследование гетерометаллических комплексов никеля и РЗЭ с L-пролином $[LnNi_6(pro)_{12}][Ln(NO_3)_3(OH)_3]$ (pro = L-пролин). На первой стадии синтезировали $Ni(pro)_2 \cdot 2H_2O$. Для этого к водному раствору L-Hpro добавляли свежеосажденный и промытый гидроксид Ni(II), раствор нагревали при перемешивании, отделяли нерастворившийся гидроксид фильтрованием, фильтрат упаривали. При охлаждении выпадали игольчатые кристаллы. Пролинат никеля(II) охарактеризован РФА и ДТА.

Навески $Ni(pro)_2 \cdot 2H_2O$ и нитрата РЗЭ при нагревании растворяли в EtOH (пролинат брали в избытке, так как $Ni(Pro)_2$ в спирте малорастворим), раствор приобретал фиолетовую окраску (λ_{max}=305нм, 370нм, 550нм, 735нм, 840нм). Границы образования фиолетовых растворов в ряду РЗЭ зависят от природы аминокислоты. Ранее нами установлено, что в случае L-аланина комплексообразование обнаружено для РЗЭ от La до Nd включительно; в присутствии нитрата Sm аланинат никеля не растворяется. Пролинат никеля растворяется в присутствии всех элементов ряда РЗЭ, но фиолетовый раствор, аналогичный растворам комплексов $Ni(ala)_2$, образуется только при использовании нитратов La-Tb. В реакции с нитратами Dy-Lu образуется синий раствор.

В спектрах поглощения всех соединений проявляются d-d переходы иона Ni^{2+}. Положение максимумов поглощения в спектрах растворов комплекса $[LaNi_6(ala)_{12}]^{3+}$ и комплексов $Ni(Pro)_2$ с La-Tb близки, что свидетельствует об одинаковом геометрическом строении комплексов. Изменение вида спектров в ряду Dy-Lu (рис. 1) свидетельствует о наличии в системе 2-х или более комплексов, находящихся в равновесии, причем доля «октаэдрического» комплекса при уменьшении радиуса РЗЭ падает.

Для выделения комплексов из раствора к фильтратам фиолетовых комплексов добавляли спиртовой раствор нитрата соответствующего РЗЭ или Gd. При этом выпадал фиолетово-розовый кристаллический осадок.

Осадок фильтровали, промывали спиртом и диэтиловым эфиром.

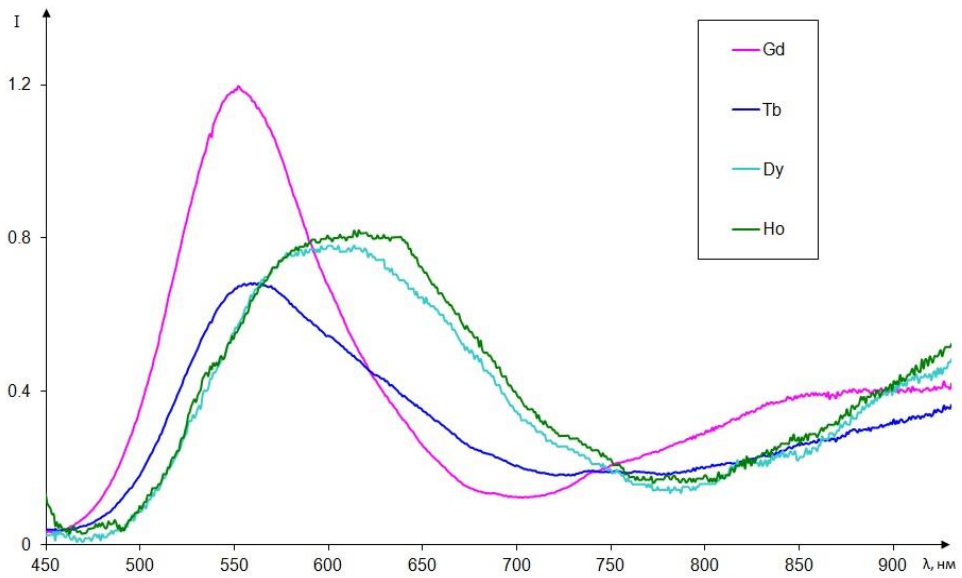


Рис.1 Электронные спектры поглощения

С L-пролином выделена серия комплексов $[LnNi_6(pro)_{12}][Ln(NO_3)_3(OH)_3]$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu). Состав установлен на основании элементного анализа (EDX), ДТА, РФА. По данным РФА, в сериях соединения изоструктурны. Для комплексов состава $[LnNi_6Pro_{12}][Ln(NO_3)_3(OH)_3]$ (Ln = La, Ce, Nd, Eu, Sm) получены монокристаллы, причем для La, Ce, Nd они представляют собой тригональные призмы, как в комплексах с аланином, а в случае Eu и Sm имеют игольчатую форму.

Соединения с Ce и Nd кристаллизуется в кубической сингонии (пространственная группа: $P2_13$) с параметрами элементарной ячейки: ***a*** = 22.317(2) и ***a*** = 22.266(2) A˚, ***V*** = 11116(2) и 11039(2) $A^{\circ 3}$, R-фактор=4.58% и 5.19%, соответственно. В центре катиона $[Ce(Nd)Ni_6(pro)_{12}]^{3+}$ располагается атом лантанида, ближнее координационное окружение которого представляет собой икосаэдр (к.ч. = 12), образованный атомами кислорода 12 карбоксильных групп пролинат-иона. В центре аниона $[Ce(Nd)(NO_3)_3(OH)_3]^{3-}$ расположен одноименный атом лантанида, окруженный тремя нитратными и тремя гидроксильными группами (кч=9).

ХИМИЧЕСКОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ДЛИННОМЕРНЫХ БИАКСИАЛЬНО-ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ - МАТЕРИАЛА С ПЕРЕХОДОМ ДИЭЛЕКТРИК-МЕТАЛЛ

Лелюк Д.П.

Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail lelyuk_darya@mail.ru

Диоксид ванадия при температуре 68°С проявляет резкий переход металл-полупроводник, сопровождающийся значительным изменением проводимости (до 10^5 раз) и оптической прозрачности в ИК- и ТГц-диапазонах, что открывает перспективы его использования в микроэлектронике и оптике. Однако для практического применения необходимо синтезировать пленки VO_2 высокого качества, например, в виде эпитаксиальных покрытий на различных подложках. Металлические ленты с буферными слоями могут заменить монокристаллические подложки, так как они позволяют получать высококачественные эпитаксиальные пленки функциональных оксидов в текстурированном виде, обладают высокой гибкостью и низкой стоимостью. В качестве металлических лент с буферными слоями могут быть использованы архитектуры, широко используемые в технологии получения ВТСП-проводов второго поколения (MgO/Hastelloy) и содержащие оксидные слои близкие по кристаллографическим параметрам к VO_2 (YSZ, Y_2O_3).

Целью данной работы является химическое осаждение длинномерных биаксиально текстурированных пленок диоксида ванадия методом MOCVD на гетероструктуры Y_2O_3/YSZ/MgO/Hastelloy и YSZ/MgO/Hastelloy. В соответствии с этим были поставлены следующие задачи: синтез прекурсоров оксидных пленок на основе b-дикетонатов металлов, оптимизация процесса химического осаждения оксидных буферных слоев и VO_2, получение тонкопленочных гетероструктур Y_2O_3/YSZ/MgO/Hastelloy и YSZ/MgO/Hastelloy, получение на них эпитаксиальных пленок диоксида ванадия и изучение свойств полученных материалов.

В ходе работы синтезирован гексафторацетилацетонат ванадила (прекурсор пленок VO_2) по реакции $VO(SO_4)*3H_2O + 2Hhfa + 2NaOH = VO(hfa)_2(H2O) + Na_2SO_4 + 4H_2O$. Химическое осаждение буферных слоев YSZ и Y_2O_3 проводилось по реакциям окислительного разложения b-дикетонатов металлов. Нанесение пленок VO_2 проводили по реакции пирогидролитического разложения гексафторацетилацетоната ванадила в инертной атмосфере. Проведены эксперименты по химическому

осаждению из газовой фазы тонких пленок VO_2 на монокристаллические подложки сапфира и YSZ. Получены тонкопленочные гетероструктуры VO_2/Y_2O_3/YSZ/MgO/Hastelloy и VO_2/YSZ/MgO/Hastelloy (рис. 1) с высокой степенью биаксиальной текстуры. Проведена характеризация полученных пленочных материалов совокупностью физико-химических методов анализа с целью определения их фазового состава (РФА), ориентации кристаллических зерен (2θ/ω-, φ-сканирование), морфологии (СЭМ). Изучены транспортные свойства полученных пленочных материалов на основе VO_2.

Таким образом, в ходе работы впервые в мировой практике были получены пленки диоксида ванадия на металлических подложках с системой буферных слоев. По результатам исследований свойств пленочных материалов был сделан вывод, что нанесение на систему буферных слоев Y_2O_3/YSZ/MgO/Hastelloy приводит к лучшим транспортным свойствам диоксида ванадия, чем в случае системы YSZ/MgO/Hastelloy, что связано с особенностями эпитаксиального роста пленок VO_2. Полученные пленочные материалы демонстрируют высокие характеристики перехода металл-полупроводник (изменение сопротивления составляет 10^4 Ом).

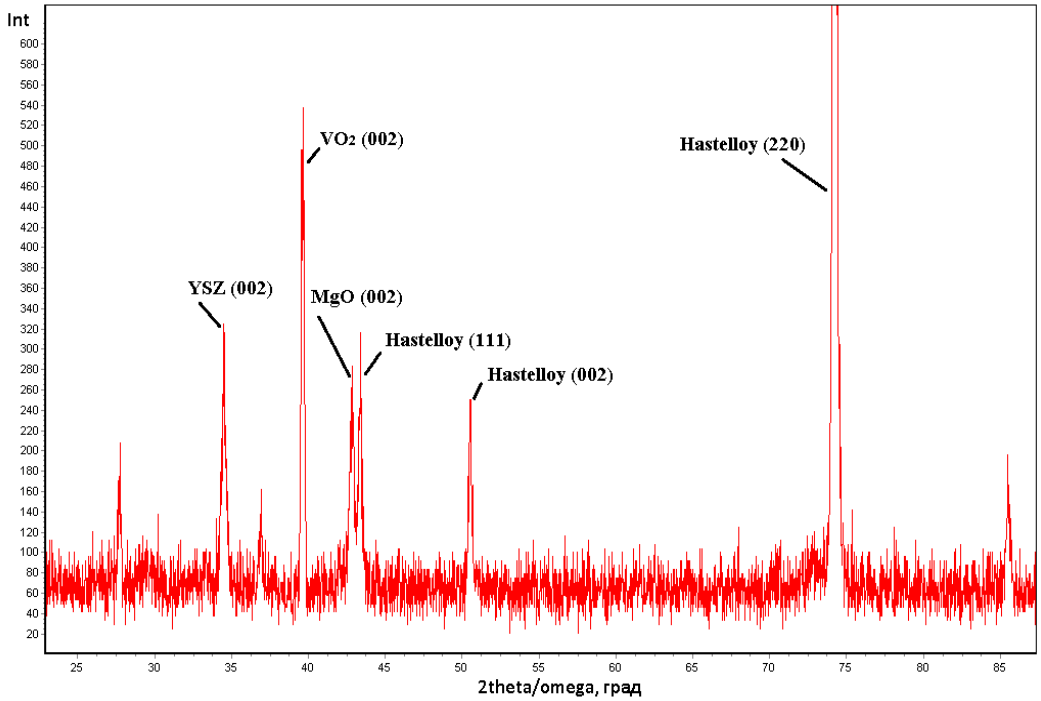


Рис. 1. Рентгенограмма пленки VO_2/YSZ/MgO/Hastelloy на образце 1*1 $см^2$.

ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ НАНОНИТЕЙ

Леонтьев А.П[*], Росляков И.В.[*], Брылёв О.А.[*], Напольский К.С.[*, **]

[*] *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail leontyevalecsey@mail.ru*

** *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Плёнки анодного оксида алюминия (АОА), формируемые путем электрохимического окисления металла в кислых растворах электролитов, широко применяются в науке и технике [1]. Варьируя условия анодирования, параметры их пористой структуры можно изменять в широких пределах, что открывает перспективы использования АОА в качестве газовых и жидкостных мембран, а также матриц для получения одномерных наноструктур. Для вышеперечисленных областей применения требуется свободная от алюминия плёнка АОА со сквозными каналами. Однако процедуры селективного травления алюминия, не прореагировавшего во время анодирования, и последующее удаление барьерного слоя, закрывающего дно пор, затруднены из-за хрупкости плёнок анодного оксида алюминия [2]. Особенно критично это проявляется при получении и использовании тонких (менее 10 мкм) мембран. В то же время, в структуре толстых плёнок АОА содержится значительное количество тупиковых и двоящихся пор, которые существенно уменьшают проницаемость и степень заполнения каналов внедряемым веществом при темплатном синтезе нитевидных наноструктур.

Целью работы являлось получение магнитных нанокомпозитов Co/АОА на основе тонких мембран анодного оксида алюминия.

Плёнки АОА получали методом двухстадийного анодирования в 0,3 М $H_2C_2O_4$ при напряжении 40 В с кулонометрическим контролем толщины на второй стадии. Продолжительность первого цикла анодирования составляла 6 часов. Для увеличения прочности мембраны непрореагировавший алюминий удаляли лишь с части поверхности образца, формируя тем самым свободно подвешенную пленку на металлическом каркасе. Структурирование алюминиевой основы было выполнено с помощью фотолитографии. В результате были получены массивы идентичных образцов шестиугольной формы с площадью ~1 см^2 с располагающейся в центре круглой свободной пористой пленкой АОА диаметром 4 мм. Такая конструкция мембраны позволяет работать с очень

тонкими плёнками анодного оксида алюминия и получать сразу несколько образцов за один технологический цикл. Для того, чтобы матрицы имели идентичное распределение пор по диаметру, использовался метод контролируемого травления барьерного слоя. Затем в полученные матрицы осаждали кобальт из раствора 0,3 М $CoSO_4$ + 0,2 М H_3BO_3 при потенциале осаждения -0,8 В отн. Ag/AgCl. Хроноамперограммы, регистрируемые в процессе электроосаждения металла, имеют типичный для темплатного осаждения вид, что позволяет останавливать процесс на разных стадиях (см. рис. 1). Стоит отметить, что применение тонких пористых матриц с малым количеством глухих и двоящихся каналов позволило получить нанокомпозиты с высокой степенью заполнения пор металлом. Степень заполнения каналов, рассчитанная как отношение объёма кобальта к объёму пор, составила 88 %. На микрофотографиях образцов не видно фронта роста нитей, что подтверждает однородное заполнение пористой матрицы внедряемым веществом. В дальнейшем планируется проведение магнитных измерений полученных нанокомпозитов в зависимости от геометрической анизотропии нанонитей Co.

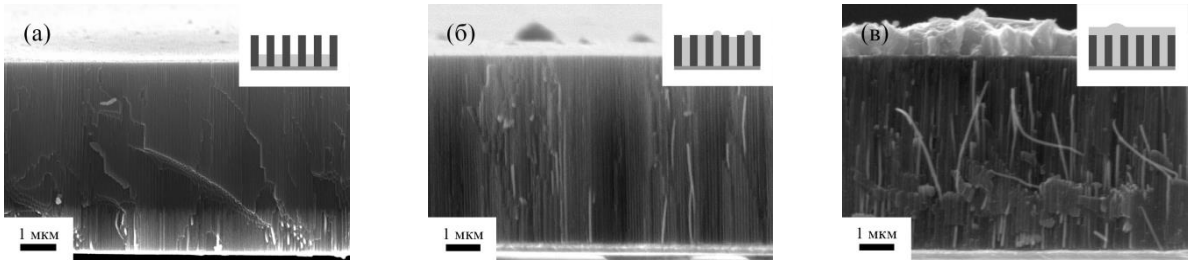


Рис. 1. Микрофотографии поперечного скола нанокомпозитов Co/АОА, сформированных путём электрохимического заполнения каналов пористой пленки анодного оксида алюминия кобальтом. На врезках приведено схематичное изображение структуры образцов, характеризующихся различным зарядом осаждения (увеличивается от (а) к (в)).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 14-13-00809).

[1] Lee Woo, Park Sang-Joon, *Chemical Review 114 (2014) 7487-7556.*

[2] Alexey P. Leontiev, Oleg A. Brylev, Kirill S. Napolskii, *Electrochimica Acta 155 (2015) 466-473.*

ЗОНДОВАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА ХРОМИТОВ $TlCr_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_3$ И $BiCr_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_3$

Лёкина Ю.О, Соболев А.В., Пресняков И.А., Белик А.А.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail yuliyalyokina@gmail.com

Были синтезированы и охарактеризованы образцы $TlCr_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_3$ и $BiCr_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_3$. Оба сложных оксида были синтезированы при высоком давлении (6 ГПа) и температуре (1500 К и 1700К соответственно). Кристаллические структуры были уточнены методом порошковой рентгеновской дифракции на синхротронном излучении. Они показали образование однофазных образцов орторомбической сингонии с пространственной группой $Pnma$. Так же по результатам исследования были уточнены параметры элементарных ячеек и координаты атомов.

Были проведены мессбауэровские исследования поученных соединений в широком интервале температур. Значения химических сдвигов соответствуют высокоспиновым ионам Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении. Наличие узких компонент показывает, что в случае $TlCr_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_3$ при $T > T_N$ все катионы Fe^{3+} занимают в структуре хромита единственный тип кристаллографических позиций. В случае $BiCr_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_3$ катионы Fe^{3+} занимают в структуре хромита 2 типа кристаллографических позиций, что хорошо согласуется с данными о кристаллической структуре.

Высокие квадрупольные расщепления означают, что на ядра ^{57}Fe в этих позициях действуют сильные градиенты электрических полей (ГЭП), которые невозможно объяснить, принимая в полуэмпирический теоретический расчет только монопольный вклад (V_{ij}^{mon}), большой вес имеет дипольный вклад (V_{ij}^{dip}), зависящий от поляризации кислорода, а в случае хромита висмута и от поляризации висмута. На основании полуэмпирических расчетов тензоров ГЭП были получены высокие значения поляризуемостей кислорода и висмута: $TlCr_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_3$: $\alpha_O = 1.09(1)$ Å^3, $BiCr_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_3$: $\alpha_{O^{2-}} \approx 2.1(3)$Å^3 и $\alpha_{Bi^{3+}} \approx 6(1)$ Å^3.

Мессбауэровские спектры $TlCr_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_3$ и $BiCr_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_3$ на ядрах атомов ^{57}Fe, измеренные в магнитной области ($T < T_N$), представляют собой сверхтонкую зеемановскую структуру, отражающую комбинированные электрические и магнитные взаимодействия. Для хромита таллия $TlCr_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_3$ была исследована температурная зависимость сверхтонких

магнитных полей и получено значение сверхобменного интеграла J_{FeCr} = -10.4, знак которого говорит об антиферромагнитном типе сверхобменного взаимодействия Cr-O-Fe. Так же показано, что интеграл J_{FeCr} для $TlCrO_3$ «выпадает» из монотонной зависимости для других хромитов, что свидетельствует о влиянии природы таллия.

Сопоставление полученных значений сверхтонких магнитных полей насыщения хромитов $TlCr_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_3$ и $BiCr_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_3$ с ранее определенной зависимостью сверхтонких магнитных полей насыщения от $\cos^2\theta$, где θ – угол Cr – O – Cr - угол сверхобменных связей хромитов $RCrO_3$ (R = Lu,Y.La) (рис.1а) показало, что сверхтонкие поля H_{Fe} в хромитах с R = Tl, Bi выпадают из линейной зависимости вместе с зависимостью температур Нееля хромитов $RCrO_3$ (R = Lu - La) от $\cos^2\theta$. (рис.1б).

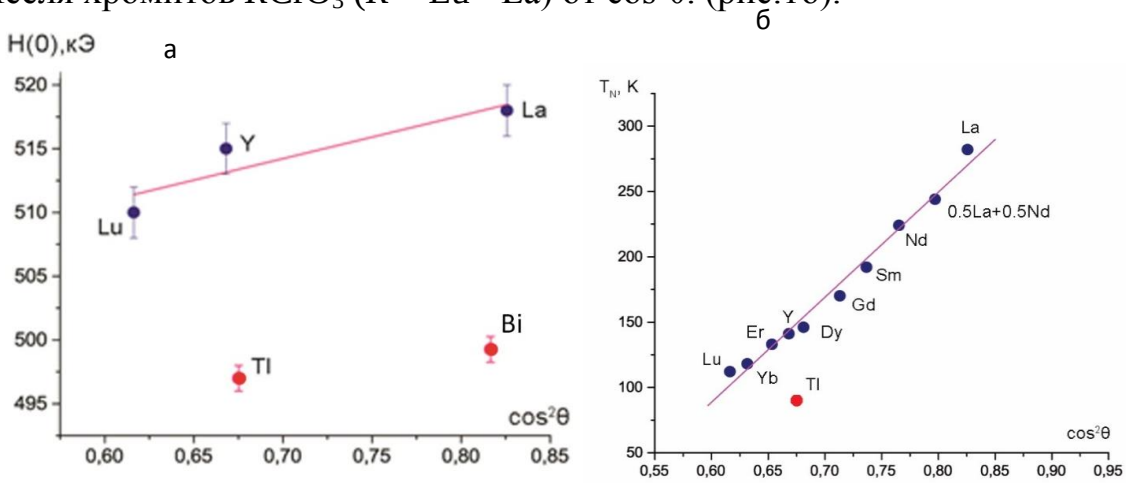


Рис.1 Зависимость а) сверхтонкого магнитного поля насыщения для хромитов $RCrO_3$ (R = Lu, Y, La); б) Температуры Нееля (R = Lu - La) от $\cos^2\theta$.

Таллий известен образованием прочных ковалентных связей с кислородом Tl-O. Индуктивное влияние ионов таллия приводит к ослаблению связей O-Cr и O-Fe. Это приводит к ослаблению сверхобменных магнитных взаимодействий и, в свою очередь, к падению температуры магнитного упорядочения хромита таллия и уменьшению сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe.

Особенности висмута заключаются в том, что Bi^{3+} обладает стереохимически активной неподеленной электронной парой $6s^2$. За счет нее искажается кристаллическая решетка соединения, изменяются длины связей Cr-O (а значит, и Fe-O). Это, а также склонность висмута к образованию ковалентных связей с кислородом приводит к ослаблению сверхобменных магнитных взаимодействий и, в свою очередь, к падению температуры магнитного упорядочения хромита висмута и уменьшению сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ, ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Fe_{1-x}Ni_xGa_3$

Лиханов М.С., Верченко В.Ю.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail: maxim.likhanov@gmail.com

Интерметаллические соединения, образованные атомами переходного элемента и металла р-блока, как правило, демонстрируют металлический тип проводимости, а исключения из этого правила весьма редки. Так, половинные сплавы Хёйслера (Half-Heusler alloys), имеющие 18 валентных электронов на формульную единицу, и 14-электронные фазы Новотного (Nowotny chimney-ladder) являются полупроводниками.

Еще один класс интерметаллических соединений, в которм может наблюдаться неметаллический тип проводимости – это соединения, кристаллизующиеся в структурном типе $IrIn_3$ с числом валентных электронов, равным 17. Интересно, что 18-электронные аналоги при этом демонстрируют металлический тип проводимости.

Ранее нами был исследован непрерывный твердый раствор $Fe_{1-x}Co_xGa_3$ [1, 2, 3], тогда как в данной работе изучены возможность замещения железа на никель в $FeGa_3$, а также термоэлектрические свойства $Fe_{0.975}Ni_{0.025}Ga_3$ в сравнении с $Fe_{0.95}Co_{0.05}Ga_3$ как его изоэлектронного аналога. Данный состав твердого раствора выбран неслучайно, поскольку образец, содержащий 5% кобальта, показывает наилучшее значение термоэлектрической добротности [3].

В настоящей работе впервые синтезирован ограниченный твердый раствор $Fe_{1-x}Ni_xGa_3$ и установлено, что $x_{max} = 0.04$. По разработанной ранее методике синтеза [1] были получены кристаллы целевого твердого раствора и показано, что состав выделенных кристаллов точно соответствует заложенному в синтезе.

Измерение магнитных свойств образца $Fe_{0.975}Ni_{0.025}Ga_3$ демонстрирует его диамагнитное поведение с наличием минимума на температурной зависимости магнитной восприимчивости, который может свидетельствовать о слабых антиферромагнитных корреляциях.

Исследование термоэлектрических свойств образца $Fe_{0.975}Ni_{0.025}Ga_3$ в сравнении с $Fe_{0.95}Co_{0.05}Ga_3$ показывает наличие особенностей на температурных зависимостях удельного сопротивления, коэффициента Зеебека и теплопроводности, вследствие которых зависимость термоэлектрической добротности характеризуется максимумом, для

которого получены следующие значения: ZT_{max} = 0.09 (Ni 2.5%) и 0.14 (Co 5%) при T ≈ 620K (рис. 1).

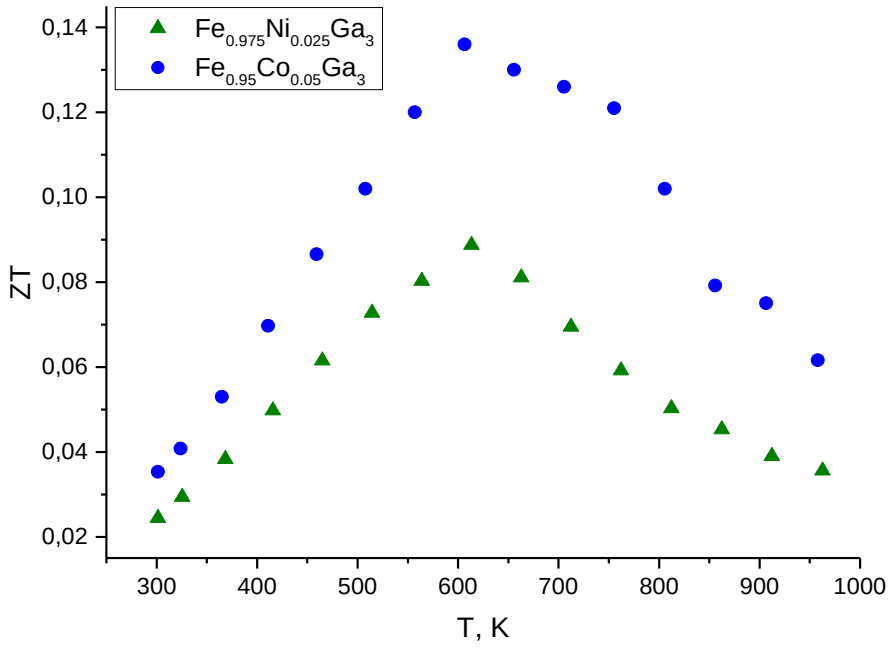


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента термоэлектрической добротности ZT.

[1] V. Verchenko, M. Likhanov, M. Kirsanova, A. Gippius, A. Tkachev, N.Gervits, A. Galeeva, N. Buttgen, W. Kratschmer, C. Lue, K. Okhotnikov, A. Shevelkov. Intermetallic solid solution Fe1−xCoxGa3: Synthesis, structure, NQR study and electronic band structure calculations // J. Solid State Chem., 2012, V. 194, p. 361 – 368.

[2] A. Gippius, V. Verchenko, A. Tkachev, N. Gervits, C. Lue, A. Tsirlin, N.Buttgen, W. Kratschmer, M. Baenitz, M. Shatruk, A. Shevelkov. Interplay between localized and itinerant magnetism in Co substituted FeGa3 // Phys. Rew. B., 2014, V. 89, №. 104426.

[3] B. Ramachandran, K. Syu, Y. Kuo, A. Gippius, A. Shevelkov, V. Verchenko, C. Lue. Thermoelectric performance of intermetallic FeGa3 with Co doping // J. Alloys Compd., 2014, V. 608, p. 229 – 234.

УЛЬТРАТОНКИЕ МЕМБРАНЫ ТВЁРДОГО ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

Луковкина А.Р., Визгалов В.А., Иткис Д.М.

Факультет Наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail luk-94@mail.ru

В ходе данной работы были получены образцы литий-проводящих мембран на основе $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ (LAGP), которые могут быть использованы в качестве твёрдого электролита в литий-воздушных, литий-серных аккумуляторах. Для получения частиц LAGP применялся метод кристаллизации стекла с использованием Y_2O_3 в качестве зародышеобразователя, т. к. этот метод позволяет осуществить контролируемый рост частиц, а остатки стеклообразной фазы улучшают спекание. Были получены образцы LAGP с различным временем кристаллизации стеклокерамики. После помола в планетарной мельнице из стеклокерамики LAGP были изготовлены мембраны по технологии *tape-casting* [1], для оптимизации которой было подобрано соотношение частиц LAGP, связующего (ПВБ), пластификатора (ПЭГ) и растворителя (этанол).

Температура удаления органических добавок при изготовлении мембран была определена на основании данных ТГ и составила 500 °C (рис. 1). Согласно данным ДТА, температура спекания мембран должна быть выше 750 °C, вследствие чего, для отжига были выбраны температуры 750 °C и 800 °C (рис. 1).

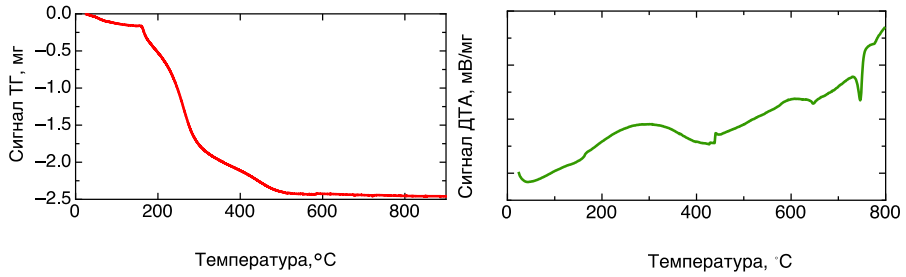


Рис. 1. ТГ анализ мембран не подвергавшихся термообработке и ДТА мембран после термообработки при 500 °C.

Фазовый состав полученных мембран был установлен РФА, все мембраны содержат фазу LAGP со структурой NASICON с незначительными примесями GeO_2 и YPO_4. Ионная проводимость была

исследована методом спектроскопии импеданса. Было показано, что зависимость ионной проводимости мембран, изготовленных из стеклокерамики с различным временем предварительной кристаллизации, спекаемых при 800 °С в течение двух часов, имеет максимум, который соответствует времени кристаллизации исходной стеклокерамики в течение 120 минут (рис. 2). В связи с этим, для дальнейших исследований мембраны изготавливались из стеклокерамики с данным временем предварительной кристаллизации, а спекание мембран производилось при температурах 750 °С и 800 °С в течение различных периодов времени.

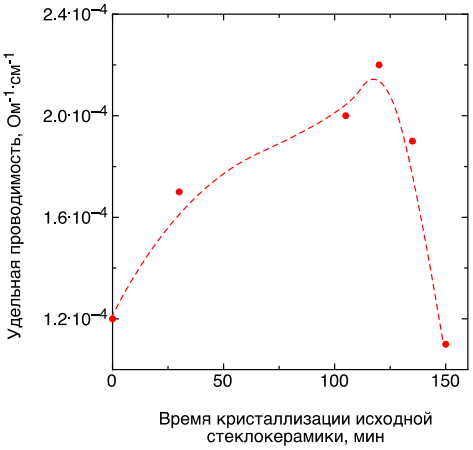


Рис. 2. Зависимость ионной проводимости мембран от времени кристаллизации исходной стеклокерамики.

Исследование ионной проводимости показало, что мембраны, подвергавшиеся термообработке при 800 °С, имеют более высокую ионную проводимость, чем мембраны, подвергавшиеся термообработке при 750 °С. Такое изменение ионной проводимости предположительно связано с достижением лучшего контакта между частицами при увеличении времени и температуры спекания.

Таким образом, в результате работы наибольшее значение ионной проводимости было достигнуто для мембран, изготовленных из стеклокерамики со временем кристаллизации 120 минут, подвергаемых термообработке при 800 °С в течении 8 часов, и составило $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1}см^{-1}$. По данным РЭМ такая мембрана состоит преимущественно из кристаллической фазы LAGP, частицы которой имеют средний размер 0,81 ± 0,28 мкм.

Работа была выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-7167.2015.3.

[1] Ming Zhang, Keita Takahashi, Ichiro Uechi, Yasuo Takeda, Osamu Yamamoto, Dongmin Im, Dong-Jonne Lee, Bo Chi, Jian Pu, Jian Li, Nobuyuki Imanishi. *Journal of Power Sources Volume 235 (2013) 117–121.*

КАРКАСНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАПОДАЛЬНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ЛАНТАНИДОВ

Лунёв А.М., Трубников А.В., Белоусов Ю.А.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail lunev94@yandex.ru

Каркасные координационные полимеры (MOF) – перспективные материалы для хранения и разделения газов, химической сенсорики, катализа и многих других перспективных направлений химической науки и материаловедения. Дизайн новых MOF – рутинная задача в случае комплексов d-элементов: благодаря предопределённости координационного окружения (КЧ и полиэдра) достаточно выбирать мостиковые лиганды, обеспечивающие задуманную топологию координационного полимера. Однако, при переходе к лантанидам этот подход не срабатывает: высокие координационные числа (7-12) и отсутствие предпочтительных координационных полиэдров может приводить к большому разнообразию кристаллических структур комплексов. При этом именно комплексы лантанидов особенно привлекательны для химических люминесцентных сенсоров, что связано с уникальными особенностями 4f-электронной оболочки.

В настоящей работе мы синтезировали тетраподальный лиганд на основе пентаэритрита и 4-оксибензойной кислоты, ряд комплексов лантанидов с которым был описан в последние годы. Синтез проводился в 2 стадии по следующей схеме:

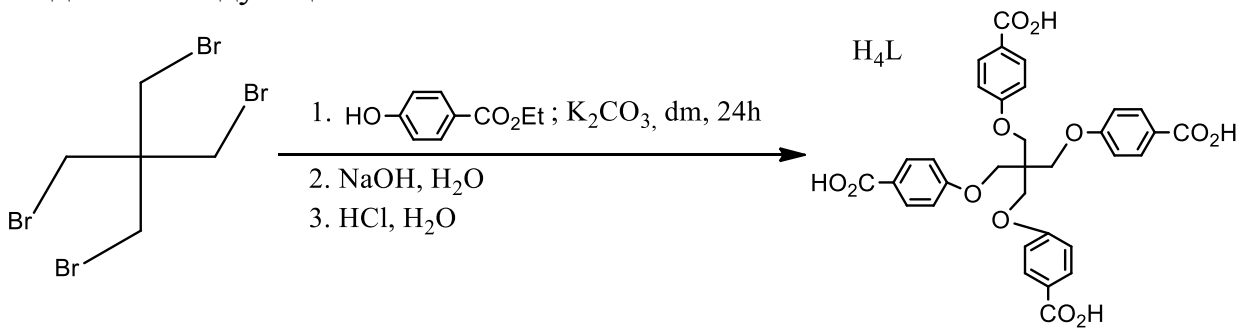


Рис. 1. Схема синтеза лиганда H_4L

Целью работы было получить разнолигандные комплексы лантанидов с H_4L и ароматическими дииминами – 1,10-фенантролином и 2,2'- и 4,4'-дипиридилами. Было показано образование таких разнолигандных комплексов в растворе в виде аморфных осадков (только для phen и 2, 2'-bipy). При попытке сольвотерального синтеза в автоклаве из системы $4Sm(NO_3)_3$+12Phen+$3H_4L$ в смеси dmf и воды были неожиданно получены

монокристаллы нового комплексного соединения $(NMe_2H_2)[SmL*dmf]*2,5(H_2O)*1,5(dmf)*0,25(EtOH)$, не содержащего фенантролина. Кристаллическая структура существенно отличается от близких по составу описанных в литературе комплексов лантана, иттрия и диспрозия.

Кроме того, в работе изучены спектроскопические свойства полученных соединений, обнаружено изменение спектров отражения, разгорание люминесценции тербия и европия при введении фенантролина и 2,2'-дипиридила по сравнению с несодержащими этих лигандов комплексами.

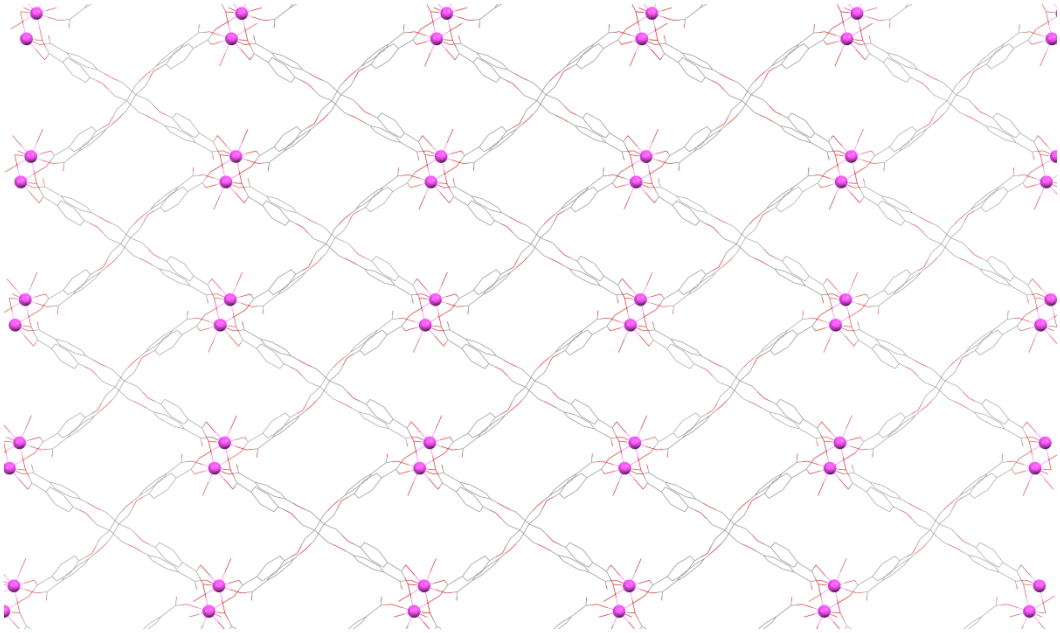


Рис. 2. Упаковка в кристаллической структуре MOF $(NMe_2H_2)[SmL*dmf]*2,5(H_2O)*1,5(dmf)*0,25(EtOH)$ (атомы водорода и молекулы растворителей не показаны для наглядности).

РАСТВОРНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК $LuFe_2O_4$

Маклаков А.С., Харченко А.В.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail maklakov.alehandro@gmail.com

Магнитоэлектрические материалы (мультиферроики) обладают одновременно магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями, благодаря чему могут найти применение в СВЧ-, сенсорной технике, устройствах хранения информации. Фаза $LuFe_2O_4$ рассматривается как перспективный мультиферроик, так как обладает большой поляризацией и высокой намагниченностью, а также высокими температурами Кюри: сегнетоэлектической T_c=320 K, магнитной T_c=240 K. Для практических приложений наибольший интерес представляют мультиферроики в виде тонких плёнок. В данной работе мы предложили химическое нанесение тонких пленок из раствора *MOCSD* (металл-органическое химическое осаждение из раствора).

Раствор прекурсора был приготовлен из четырёхводных карбоната лютеция и ацетата железа, которые растворяли в пропионовой кислоте. Содержание металлов в исходных соединениях уточняли с помощью комплексонометрического титрования. Полученный после упаривания без нагревания сухой прекурсор изучали методом термогравиметрии, показавшей, что вещество разлагается как минимум в три стадии. Первая находится в области 110-150°C и связана с отделением воды (100°C), а так же пропионовой кислоты (141°C). Вторая и третья стадии относятся к процессам разложения пропионатных лигандов. Завершается разложение образованием оксидов.

Две пленки прекурсора различной толщины на монокристаллической подложке $MgAl_2O_4$ (111) отжигали с использованием геттера в запаянной кварцевой ампуле. Геттер был использован с целью создания необходимой для образования фазы $LuFe_2O_4$ активности кислорода. Для его получения проводили отжиг смеси FeO и Fe_3O_4 в запаянной кварцевой ампуле в течение 24 ч. при 1000°C.

По данным РФА определить образование пленки удалось только для более толстого слоя, полученного в результате трех нанесений. Однако полученный образец состоял из трех фаз $LuFe_2O_3$, $LuFeO_3$ Fe_3O_4. Задача дальнейшего исследования состоит в увеличении доли целевой фазы.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №14-03-32063

ТВЁРДЫЕ РАСТВОРЫ $NdCaCo_{1-x}Ni_xO_4$ – ПРЕКУРСОРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Малышев С.А.[*], Мухин И.Е. [**] Шляхтин О.А.[*], Локтев А.С.[**]

[*] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail malyshev.sergey.a@gmail.com*

** *Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Россия*

Одним из перспективных направлений переработки природного газа является парциальное окисление метана кислородом в синтез-газ (ПОМ). Однако без катализатора реакция ПОМ протекает при экстремально высоких температурах – до 1500°С. В настоящее время идёт активный поиск катализаторов ПОМ на основе сложных оксидов. Одним из них является $NdCaCoO_4$, однако его каталитические свойства изучены в недостаточной степени.

В данной работе впервые проведён синтез ряда соединений состава $NdCaCo_{1-x}Ni_xO_4$ (x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 и 1) и изучены области существования твёрдых растворов в данной системе. Для получения указанных соединений применяли твердофазный метод. Для этого $Nd(OH)_3$, $CaCO_3$, NiO и Co_3O_4, взятые в стехиометрическом соотношении, подвергались помолу в планетарной мельнице в течение 1 часа (700 об/мин). Синтез соединений проводили в изотермических условиях. На первой стадии проводили предварительный отжиг при 1100 °С в течение 12 часов. Далее отожжённый порошок прессовали, полученные таблетки подвергали двухстадийной термообработке при 1200 °С в течение 20 и 10 часов с дополнительным измельчением таблеток и прессованием между отжигами.

Полученные образцы охарактеризованы с помощью рентгеновской дифрактометрии. Установлено, что в интервале составов x = 0 – 0.8 наблюдается образование фазы, отвечающей структурному типу K_2NiF_4 (I4/mmm), который характерен для $NdCaCoO_4$ [1,2]. По мере увеличения степени замещения x наблюдается систематический рост значений параметров элементарной ячейки. Это свидетельствует об образовании твёрдых растворов замещения на основе фазы $NdCaCoO_4$.

Для образца, отвечающего составу $NdCaNiO_4$, установлено образование фазы со структурой La_2CuO_4 (Cmce). Для твёрдых растворов $NdCaCo_{1-x}Ni_xO_4$, обладающих различной кристаллической структурой, следует ожидать различной устойчивости в условиях проведения реакции.

Каталитические испытания полученных материалов проводили в проточном реакторе, в качестве реагентов использовали газовую смесь CH_4:O_2 = 2:1. Для всех образцов были получены высокие значения селективности по CO (> 90 %) при значительной степени конверсии CH_4. Установлено, что твёрдые растворы $NdCaCo_{1-x}Ni_xO_4$ в процессе каталитической реакции претерпевают восстановительное разложение с образованием металлической фазы переходного элемента. Кроме Ni(Co), среди кристаллических продуктов восстановительного разложения $NdCaCo_{1-x}Ni_xO_4$ обнаружены Ni(Co)O, Nd_2O_3, CaO. Таким образом, в процессе реакции наблюдается образование металл-оксидных композитов, особенности строения которых, по-видимому, являются причиной столь высоких значений их каталитических параметров.

Показано, что увеличение содержание никеля в композитах, получаемых в результате разложения, способствует заметному увеличению каталитической активности материала. Увеличение степени замещения в $NdCaCo_{1-x}Ni_xO_4$ способствует также заметному снижению температуры, при которой катализатор демонстрирует максимальные значения конверсии CH_4 и селективности по CO.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 13-03-00381 и 13-03-12406) и Российского научного фонда (грант 14-13-01007).

[1] A.G. Dedov, A.S. Loktev, D.A. Komissarenko, G.N. Mazo, O.A. Shlyakhtin et al. Appl. Cat. A, 2015, 489: 140-146.

[2] O.A. Shlyakhtin, G.N. Mazo, M.S. Kaluzhskikh et al. Mater. Lett. 2012, 75:20-22.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОФОСФАТОВ $LiNaCo_{1-x}Mn_xPO_4F$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Манойлов А.И., Федотов С.С., Хасанова Н.Р.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail Alexhappyscientist@gmail.com

В настоящее время идёт активный поиск новых катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Это вызвано несовершенством существующих материалов (высокая стоимость, токсичность, средние значения удельной энергоёмкости) [1]. Материалы на основе фторидофосфатов переходных металлов $(Li,Na)_2MPO_4F$ (M = Ni, Co) активно исследуются как перспективные катодные материалы, так как они обладают большой теоретической ёмкостью (~290 мАч/г) и высоким значениями рабочего потенциала [2, 3]. Актуальной задачей является изучение возможности варьирования электрохимических показателей, в т.ч. удельной емкости, рабочего потенциала, а также электрокинетических показателей во фторидофосфатах со смешанной заселенностью позиций переходных металлов.

Цель данной работы – синтез и исследование катодных материалов на основе твёрдых растворов $LiNaCo_{1-x}Mn_xPO_4F$.

Образцы $LiNaCo_{1-x}Mn_xPO_4F$ (x = 0 – 0.4) получены путем двухстадийного керамического синтеза с привлечением метода сублимационной сушки для гомогенизации прекурсоров. Фосфаты $LiCo_{1-x}Mn_xPO_4$ (x = 0 – 0.4), синтезированные на первой стадии, смешивали с эквимолярным количеством NaF и отжигали с последующей закалкой, что приводило к образованию целевых фаз. Для образцов состава $LiNaCoPO_4F$, $LiNaCo_{0.25}Mn_{0.75}PO_4F$, $LiNaCo_{0.67}Mn_{0.33}PO_4F$, $LiNaCo_{0.6}Mn_{0.4}PO_4F$ установлено образование двух различных структурных типов в зависимости от условий отжига: низкотемпературной фазы со слоистой структурой ($P2_1/c$, a = 6.8390(13) Å, b = 11.2254(21) Å, c = 5.0746(9) Å, β = 90.306°) и высокотемпературной с каркасной структурой ($Pnma$, a = 10.911(2) Å, b = 6.3146(9) Å, c = 11.361(2) Å) [2, 3]. Образцы состава $LiNaCoPO_4F$ так же получены путем одностадийного синтеза, без использования в качестве промежуточного продукта $LiCoPO_4$.

Морфология образцов исследована с помощью метода растровой электронной микроскопии. Частицы округлой формы имеют линейные размеры 1-2 мкм.

В ходе работы найдены оптимальные условия синтеза чистых фторидофосфатов $LiNaCo_{1-x}Mn_xPO_4F$ (x = 0 − 0.33), а так же углерод-содержащих композитов на их основе. Электрохимические свойства композитного материала $NaLiCoPO_4F/C$ исследованы в двухэлектродной ячейке с Li-анодом, в высоковольтном электролите (1M $LiBF_4$ в тетраметиленсульфоне $C_4H_8SO_2$). На вольтамперограмме наблюдаются обратимые переходы в области ~4.5 В (отн. Li/Li^+), отвечающие электрохимической активности Co^{3+}/Co^{2+}.

[1] John B. Goodenough, Youngsik Kim. *Chemistry of Materials 22(3) (2009) 587-603.*

[2] Shigeto Okada, Mizuki Ueno, Yasushi Uebou, Jun-ishi Yamaki. *Journal of power sources 146(2005) 565-569.*

[3]Hambdi Yahia, Masahiro Shikano, Shinji Koike, Kuniaki Tatsumi, Hironori Kobayashi. *Dalton Transaction 41(2012) 5838-5847.*

СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ЗОЛОТА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Мартынова Н.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А.

Факультет наук о материалах, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
natalia.nn21@gmail.com

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) – универсальный метод для анализа малых количеств веществ с высокой чувствительностью. Он заключается в многократном усилении сигнала КР от молекул аналита, находящегося на подложке, содержащей наночастицы или наноструктурированную пленку благородных металлов. В результате лазерного облучения на поверхности металла образуются плазмоны, увеличивая электрическое поле вокруг металла, что приводит к росту интенсивности сигнала КР до 10^{11} раз. Необходимо учитывать, что различные анализируемые вещества поглощают (и флуоресцируют) на разных длинах волн, и при анализе будут использоваться лазеры с различной энергией. Следовательно, актуальной задачей является формирование подложки для спектроскопии ГКР с несколькими полосами плазмонного резонанса в широком энергетическом диапазоне. В качестве таких структур в данной работе предложены золотые инвертированные опалы, представляющие собой пористые пленки различной морфологии с полностью или частично гексагонально упорядоченными порами.

Au инвертированные опалы с разными нормированными толщинами в диапазоне k ~ 0.05 – 1.1 получали методом электрохимического осаждения золота из хлоридного, сульфитного и цитратного электролитов в упорядоченные матрицы коллоидных кристаллов, состоящие из полистирольных микросфер диаметра D = 400 и 530 нм, а также в неупорядоченные матрицы, состоящие из микросфер D = 200, 300, 500 и 600 нм (со стандартным отклонением, не превышающим 5%).

Установлено, что в спектрах зеркального отражения упорядоченных пористых пленок золота присутствует полоса ППР, связанная с возбуждением поверхностных плазмон-поляритонов, что отличает их от компактных пленок. Экспериментально подтверждено, что данные полосы имеют признаки брэгговских плазмонов, однако в большей степени соответствуют смешанному состоянию локализованных и брэгговских плазмонов, причем условие их возбуждения определяется только морфологией поверхности золотой пленки.

Результаты измерений рамановских спектров на полученных подложках показывают усиление интенсивности сигнала КР от красителей родамина 6ж и метиленового синего в концентрациях до 10^{-10} М (объем пробы ~ 1 мкл) путем их возбуждения зеленым (λ = 514 нм) и красным лазерами (λ = 633 нм), соответственно. Коэффициент усиления сигнала составляет G ~ 10^6. Спектры, полученные с разных частей подложки, идентичны, что позволяет говорить о воспроизводимости получаемых образцов и однородности поверхности подложки.

С использованием упорядоченных пористых пленок золота с нормированной толщиной k ~ 0,3 - 0,4 успешно получены спектры гемина, гемоглобина и каталазы (концентрация 10^{-6} М, объем пробы ~ 1 мкл). Показано, что коэффициент усиления сигнала G зависит от стерического фактора.

ДИАГНОСТИКА МЕТОДОМ ЗОНДОВОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НА ЯДРАХ ^{119}Sn ПРОЦЕССОВ ЗАРЯДОВОЙ КОМПЕНСАЦИИ В ЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОХРОМИТАХ $Ho_{1-X}Ca_XCr_{0,997}Sn_{0,003}O_3$

Межуев Е.М. [*], Афанасов М.И. [**]

[*] *Факультет наук о материалах, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail mezhuevdzeko@gmail.com*

[**] *Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Выяснение механизмов зарядовой компенсации при гетеровалентных замещениях, применяемых для оптимизации функциональных свойств материалов, является одной из важных задач химии твердого тела. Цель настоящей работы заключалась в выяснении возможностей нового способа диагностики процессов зарядовой компенсации, основанного на анализе мессбауэровских спектров зондовых катионов ^{119}Sn, на примере изучения ортохромитов состава $Ho_{1-x}Ca_xCr_{0,997}Sn_{0,003}O_3$ (x = 0; 0,003; 0,1).

Отжигом прекурсора, полученного цитратным золь-гель методом и содержащего катионы Ho, Ca, Cr и Sn в отношении (1-x):x:0,997:0,003, на воздухе синтезированы однофазные образцы $Ho_{1-x}Ca_xCr_{0,997}Sn_{0,003}O_3$ с объемным распределением зондовых катионов Sn^{4+}; отжиг прекурсора в атмосфере H_2 обеспечивает получение однофазных образцов с поверхностной локализацией ионов $Sn^{2+(4+)}$.

В образце $Ho_{0,997}Ca_{0,003}Cr_{0,997}Sn_{0,003}O_3$ практически все катионы Sn^{4+} находятся в позициях замещения Cr^{3+} с полным числом соседних катионов хрома (6Cr) и РЗЭ (8Ho). При отсутствии добавок Ca^{2+} (образцы $HoCr_{0,997}Sn_{0,003}O_3$) примерно треть катионов Sn^{4+} занимает позиции с неполным магнитно-активным окружением; компенсация заряда Sn^{4+} происходит за счет образования вакансий хрома (по схеме: $3Sn^{4+} + V_{Cr3+} \rightarrow 4Cr^{3+}$), приводящих к появлению ассоциатов точечных дефектов. Присутствие V_{Cr3+} рядом с Sn^{4+} приводит к ослаблению спиновой поляризации (уменьшению магнитного поля H), в то время присутствие V_{Ho3+} увеличивает значение H за счет локального уменьшения угла θ обменной связи в цепочке Cr-O-Cr(Sn).

Особенностью спектров ^{119}Sn образцов $Ho_{0,9}Ca_{0,1}Cr_{0,997}Sn_{0,003}O_3$ является присутствие в них дополнительного секстета, отвечающего позиции Sn^{4+} с одним отсутствующим соседним ионом Cr^{3+}. Для выяснения его происхождения рассмотрено влияние на значения поля H и спектрального вклада соответствующего секстета различных схем компенсации заряда Ca^{2+} с привлечением модели статистического распределения ионов Cr^{6+} и Cr^{4+} в

октаэдрической подрешетке. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными спектрами ^{119}Sn, а также – со значениями концентрации Cr^{6+}, определенными посредством анализа площадей составных компонент РФЭС пика $Cr2p_{3/2}$. Доказательством того, что это поле не было обусловлено ассоциатами {Sn-O-Cr^{6+}} или {Sn-O-Cr^{4+}}, явилось отсутствие изменений в спектре зондовых ионов $^{119}Sn^{4+}$ после отжига образцов в H_2 в условиях, обеспечивающих восстановление Cr^{6+} и Cr^{4+} до Cr^{3+}. Показано, что дополнительный секстет может быть отнесен к ассоциатам {$(Cr^{3+}\text{-}O)_5\text{-}Sn^{4+}\text{-}O\text{-}Sn^{4+}\text{-}(O\text{-}Cr^{3+})_5$}, отражающим начальной стадией формирования кластеров $CaSnO_3$.

В образце $Ho_{0,9}Ca_{0,1}Cr_{0,997}Sn_{0,003}O_{3-\delta}$, который не содержит (после отжига в H_2) ионов $Cr^{4+(6+)}$, компенсация дефицита заряда происходит за счет образования кислородных вакансий на поверхности кристаллитов. В пользу этого свидетельствует тот факт, что после отжига $Ho_{0,9}Ca_{0,1}Cr_{0,997}Sn_{0,003}O_3$ в H_2 Стоит отметить также, что концентрация Ca^{2+} в приповерхностных слоях увеличилась в 1,4 раза.

Отжиг аморфного прекурсора в H_2 приводит к восстановлению ионов Sn^{4+} и стабилизации образовавшихся катионов Sn^{2+} с НЭП на поверхности кристаллитов в координационно-ненасыщенных позициях Ho^{3+} и Cr^{3+}. В первой из них они имеют полностью скомпенсированное магнитное окружение и, соответственно, $H = 0$. В позициях замещения Cr^{3+} на поверхности кристаллитов ионы Sn^{2+} (и образовавшиеся из них после окислением кислородом воздуха ионы Sn^{4+}) подвергаются спиновой поляризации, хотя и более слабой, чем в объеме, из-за меньшего числа магнитно-активных соседей.

Установлено, что доля катионов Sn^{2+} на поверхности кристаллитов в $Ho_{0,9}Ca_{0,1}CrO_3$ выше, чем в незамещенном ортохромите, что обусловлено вакансиями кислорода, образовавшимся для компенсации дефицита заряда Ca^{2+}, и увеличением удельной поверхности образцов. Изомерный сдвиг спектра $^{119}Sn^{2+}$ в $Ho_{0,9}Ca_{0,1}CrO_3$ меньше, чем незамещенным ортохромите, что отражает усиление s-характера НЭП поверхностных катионов Sn^{2+} в кальций-содержащих образцах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ МЕМРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА ТИТАНА

Мельникова П.А.[1], Петухов Д. И.[2], Бойцова О. В.[1,3]
[1]*Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия, e-mail melnikova.p.a@gmail.com*

[2]*Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

[3]*ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

В настоящее время становится всё более актуальным использование энергонезависимых микроустройств с большим сроком службы. Одним из примеров устройств такого типа являются мемристоры – от комбинации английских слов «memory» и «resistor». Они имеют структуру металл – изолятор – металл (МИМ), где в качестве изолятора используют нестехиометричные соединения, в которых под действием протекающего тока возможен транспорт дефектов структуры. В данной работе рассматриваются мемристоры, переключение которых из высокорезистивного состояния (Off) в низкорезистивное состояние (On) происходит за счет экранирования барьера Шоттки, образующегося при контакте металл-оксид. Образование барьера Шоттки происходит в случае формирования области пространственного заряда - ионизованных доноров или акцепторов со стороны полупроводника, а переключение мемристора происходит за счет диффузии дефектов структуры к области контакта металл-оксид и экранирования барьера Шоттки при их большой концентрации. При этом реализуется биполярный тип переключения, в котором состояния On и Off находятся в разных полярностях. Основными характеристиками мемристора являются соотношение сопротивлений в высоко- и низкорезистивном состояниях и потенциал, необходимый для переключения.

Целью данной работы является получение мемристоров со структурой Ti-TiO_{2-x}-Au, Ti-TiO_{2-x}-Ag и изучение их свойств. Оксид титана получен анодированием Ti подложки с чистотой 99,6% при различных условиях: импульсным методом (импульс 120В в течение 9 с, затем время релаксации 11 с) и анодированием в «мягких» условиях (60В в течение заданного количества часов). Были использованы электролиты на основе

глицерина или этиленгликоля с содержанием NH_4F 0.5 масс.% и H_2O 3 масс.%. Золото наносилось магнетронным напылителем Quorum Technologies Q150T Turbo-Pumped Sputter Coater/Carbon Coater, для нанесения серебра использовалась серебряная паста. Вольт-амперные характеристики снимались в диапазоне напряжений ±(1.5-2)В со скоростью развертки 50 мВ/с. Для увеличения количества кислородных вакансий в структуре пленки была предпринята попытка отжига образцов при 400˚С в токе Ar и восстановительной смеси Ar (90%) и H_2 (10%) в течение 2 часов, скорость нагрева 1°С/мин.

Для двух серий образцов был проведен анализ микроструктуры методом растровой электронной микроскопии, а также измерены вольт-амперные характеристики. Для образцов, подвергшихся отжигу, был проведен рентгенофазовый анализ, показано, что отжиг приводит к кристаллизации образца в фазу анатаза. В первой серии был получен мемристор с воспроизводимыми переходами в высоко- и низкорезистивное состояние, соотношение R_{off}/R_{on} составило 250, потенциал переключения 1.5В. Образцы второй серии обладали невоспроизводимыми мемристивными свойствами – при первых циклах резистивные переходы наблюдались, затем образец переходил в состояние диода Шоттки. Это может быть вызвано уменьшением числа заряженных дефектов структуры за счёт окислительно-восстановительных реакций.

ТРИФЛАТЫ НЕКОТОРЫХ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Меркулова А.В.*, Митрофанова Е.С., Новиков А.А., Пупеза А.К., Троянов С.И., Морозов И.В.

* *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail ann.merkulova@gmail.com*

Соли трифторметансульфоновой кислоты (трифлаты) представляют фундаментальный и практический интерес. Эти соединения используют как катализаторы, например, в реакциях электрофильного ароматического замещения. Трифторметансульфонаты щелочных металлов демонстрируют катионную проводимость [1]. Трифлаты d-элементов с протяженной структурой, в которых атомы металла связаны в бесконечные цепи, ленты, слои, интересны с точки зрения кристаллохимии и физики низких температур, поскольку в таких соединениях за счет обменного взаимодействия возможно спиновое упорядочение и реализация необычных основных состояний. В нашей работе проводится систематический поиск трифлатов d-элементов с протяженной структурой, проявляющих необычные магнитные свойства. Стоит задача синтеза однофазных образцов, определения их состава, строения и поведения при нагревании.

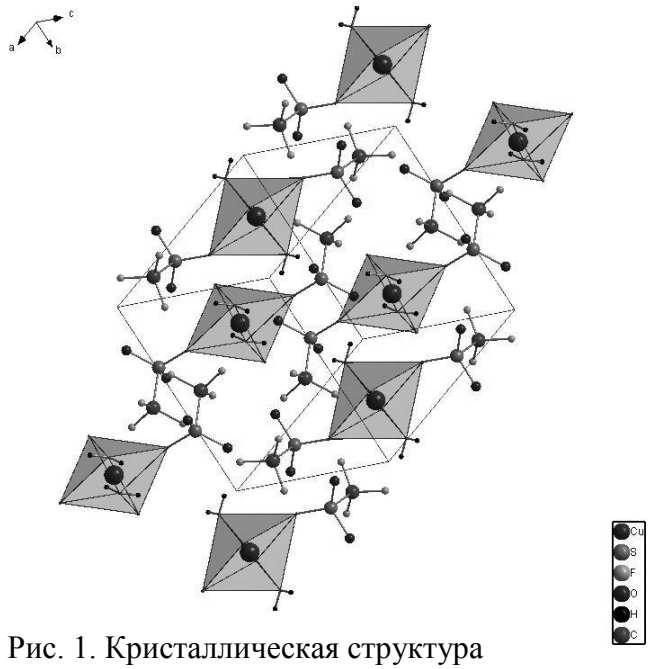


Рис. 1. Кристаллическая структура $Cu(H_2O)_4(CF_3SO_3)_2$

Гидраты трифлатов меди $[Cu(H_2O)_x(CF_3SO_3)_2]$ ($4<x<6$) (**I**), никеля $[Ni(H_2O)_6](CF_3SO_3)_2$ (**II**) и цинка были выделены в виде тонких пластин из водных растворов. Исходные растворы готовили взаимодействием основных карбонатов с разбавленной трифторметансульфоновой кислотой. РСА монокристалла, отобранного из поликристаллического образца (**I**), показал, что это ранее неизвестный тетрагидрат $[Cu(H_2O)_4(CF_3SO_3)_2]$ (рис.1). Осторожным нагреванием **I** и **II** удалось получить ранее неизвестные дигидраты $Cu(CF_3SO_3)_2(H_2O)_2$ (**III**) и $Ni(CF_3SO_3)_2(H_2O)_2$ (**IV**). Дальнейшая дегидратация **III** и **IV** при более высокой температуре в вакууме приводит к образованию безводных трифлатов $M(CF_3SO_3)_2$, M = Cu (**V**) и Ni (**VI**), имеющих слоистую структуру. Строение безводного трифлата никеля

установлено впервые: $Ni(CF_3SO_3)_2$ оказывается полностью изоструктурен $Zn(CF_3SO_3)_2$.

Конечными продуктами разложения **V** и **VI** в атмосфере аргона являются безводные фториды CuF_2 и NiF_2. Однако, поведение **V** и **VI** при нагревании в вакууме принципиально различается. Так, в случае **VI** образуется NiF_2, в то время, как нагревание **V** приводит к его возгонке.

Во всех экспериментах однофазность полученных поликристаллических образцов была подтверждалась методом рентгеновской дифракции. Ранее неизвестное кристаллическое строение $[Cu(H_2O)_4(CF_3SO_3)_2]$ установлено монокристальным РСА (рис. 1). Это вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. *P2(1)/c, a=8.932(2), b=9.826(2), c=7.485(2) Å, β=105.88(3)°, V=631.8(2) Å*^{3}, R_{All} = *0.070* (R_1 = *0.060*)). В отличие от **V**, имеющего слоистую структуру, $[Cu(H_2O)_4(CF_3SO_3)_2]$ имеет островное строение: кратчайшее расстояние между атомами меди 6.18 Å, тогда как в безводном трифлате оно составляет 4.82 Å, поскольку атомы меди связаны мостиковыми сульфатными группами. Атомы меди монодентатно координируют 4 молекулы воды (расстояния Cu-O 1.96 Å) и две трифлатные группы (2.40 Å), образуя искаженный октаэдрический полиэдр $[CuO_6]$. Между собой комплексные молекулы связаны системой водородных связей с образованием слоев.

Магнитные свойства однофазных образцов трифлатов меди и никеля с протяженной структурой, полученных в данной работе, будут изучены с целью установления характера обменного взаимодействия.

[1] M.G. McLin, C.A. Angell. Solid State Ion 53-56 (1992) 1027

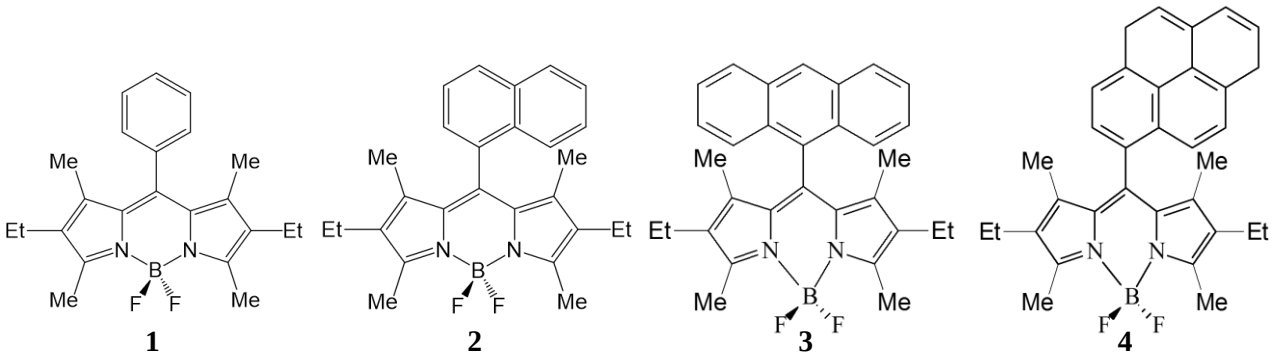
OLED-УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ БОРФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ (BODIPY)

Меркушев Д.А., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, Россия, e-mail unnamed911@gmail.com

В настоящее время активно развивается технология OLED-устройств, выгодно отличающихся от ЖК-устройств энергопотреблением, размерами, временем отклика, углами обзора. Также, остро стоит вопрос выбора красителя, выступающего в качестве активного среды диода. Краситель должен обладать высоким квантовым выходом электролюминесценции, быть фотохимически устойчивым, обладать ярко выраженным пиком излучения. Нами было предложено использовать новые перспективные красители на основе борфторидных комплексов дипирролилметена - BODIPY (сокр. от **bo**ron-**dipy**rromethene). Отличительными особенностями данных соединений является сочетание хороших спектральных характеристик (узкие спектры поглощения и эмиссии, высокие квантовые выходы поглощения и молярные коэффициенты экстинкции) с высокой фотохимической и термической устойчивостью соединений, а также широких возможностей химической модификации люминофоров для конкретных практических задач.

В нашей работе были синтезированы и проанализированы 4 комплекса bodipy с разным количеством конденсированных колец в μs-положении:



Для изучения процесса агрегации были получены растворы BODIPY **1-4** в ПММА с разной массовой долей хромофора. Плёнки наносились по технологии спин-коатинга при скорости вращения 3000 об\мин. Образование димеров определялось по появлении нового пика флуоресценции, смещенного батохромно, относительно пика, соответвтующего мономеру. Показано, что природа заместителя играет решающую роль в агрегативной способности комплексов BODIPY. Концентрация начала интенсивной агрегации для соединения **1** – 10%, **2** – 2%, **3** – 3%, **4** – 1%.

Анализ процесса фотодеструкции плёнок BODIPY в ПММА проводился посредством облучения УФ облучателем ОУФБ-04, спектр свечения которого находится в области 180–270 нм (УФС-диапазон), и периодическом измерении спектров поглощения и флуоресценции. Облучение проводили на расстоянии 130 мм от источника излучения. Облученность в эффективном спектральном диапазоне (180–275 нм) составляла 11.4 Вт/м2. Сравнение скорости уменьшения интенсивности пиков флуоресценции показало, что по сравнению с мономером, димерная форма больше подвержена разрушению под действием интенсивного УФ-излучения.

Электролюминесцентные (ЭЛ) характеристики соединений изучались на трёхслойных диодах со структурой [ITO/PVK: 1 или 2 (5 % мас., 50 нм)/BATH (10 нм)/AlQ_3 (30 нм)/Yb], состоящей из смеси поливинилкарбазола и красителя - эмиссионого слоя, батофенантролина (BATH) – дырочноблокирующего слоя, трис(8-оксихинолят)алюминия (AlQ_3) – электронопроводящего слоя и иттербиевого катода. Анализ спектров люминесценции материалов показал наличие одного основного интенсивного пика при 545 нм, соответствующего испусканию комплекса Bodipy и двух других пиков, первый из которых находится при 437 нм и соответствует спектру ПВК, второй при длине волны 635 нм соответствует эмиссии агрегированной формы флуорофора. Максимальную яркость ЭЛ (172 кд/м^2 при 30 В и плотности тока 44 мА/см^2) проявил образец конфигурации [ITO/PVK: 1 (5 % масс., 50 нм)/BATH (12 нм)/AlQ_3 (18 нм)/Yb].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-03-31888 и 15-33-20002), а также стипендии Президента РФ (проект № СП-1742.2013.1).

УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ $CaKPO_4$ – $CaNaPO_4$

Милькин П.А.*, Орлов Н.К.*, Евдокимов П.В.*, Путляев В.И.**

**Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail volandmilkin@gmail.com*

***Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Разработка новых биоматериалов – одно из самых значимых направлений неорганического материаловедения в настоящее время. Наиболее важное место среди них занимает получение биорезорбируемой пористой керамики для восстановления дефектов и лечения повреждений костной ткани. Фундаментальными требованиями, предъявляемыми к материалам такого типа, являются высокая скорость резорбции в среде организма и способность к стимуляции роста новой костной ткани (остеоиндуктивности). Но, однако, материалы, используемые сегодня в качестве костных имплантатов на основе гидроксиапатита и трикальциевого фосфата, не обладают всеми необходимыми свойствами, что значительно увеличивает время восстановления работоспособности и повышает вероятность повторного повреждения и деструкции кости. Материалы на основе $CaNa_xK_{(1-x)}PO_4$ должны иметь еще большую скорость растворимости в среде организма по сравнению с гидроксиапатитом и ренанитами вследствие уменьшения энергии кристаллической решетки. Изучение фазовой диаграммы $CaNaPO_4$ – $CaKPO_4$ поможет узнать о фазовых равновесиях данной системы и условиях синтеза керамики на основе тройного смешанного фосфата.

Таким образом, **цель** нашей работы – получение перспективных для восстановления костной ткани материалов на основе тройных фосфатов кальция – щелочных металлов (калия и натрия) с повышенным уровнем резорбции по сравнению с ныне используемыми композитами.

Для достижения данной цели были получены смеси тройных фосфатов кальция, калия и натрия $CaNa_{(1-x)}K_xPO_4$ (при x=0÷0.5) и синтезированы керамические образцы на их основе; были определены соотношения фаз в системе (1-x) $CaNaPO_4$ – x $CaKPO_4$ в области составов при x=0÷0.5 и изучено влияние различных минерализаторов на кинетику установления термодинамического равновесия в исследуемой системе.

Благодаря проделанной работе по изучению системы $CaKPO_4$ – $CaNaPO_4$ было установлено отсутствие индивидуального соединения Ca_2KNaPO_4. Вместо него существует область твердого раствора в диапазоне 0,45÷0,75 при

T=500°C. Обозначены границы двухфазной области $CaNaPO_4$+$CaNa_{0.5}K_{0.5}PO_4$, составляющие x=0.15±0.05 и x=0,4±0,05, при T=500°C. По результатам исследования смесей $CaCl_2$-KCl-NaCl и $NaNO_3$-KNO_3 в качестве оптимального минерализатора, выбор был сделан в пользу нитратной смеси ввиду широкого температурного диапазона применения от T=270°C до T=600°C и инертности по отношению к изучаемым образцам. В последующих исследованиях этот минерализатор будет использован для увеличения скорости установления фазовых равновесий и последующим уточнением границ фазовых полей в системе $CaKPO_4$ – $CaNaPO_4$.

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ, ДОПИРОВАННЫЕ АТОМАМИ ЛАНТАНОИДОВ

Митрофанов А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Университетский пр., д. 26, Санкт-Петербург, Россия
e-mail mitrofanov_a@icloud.com

Квантовые точки (КТ) нашли важное применение в качестве тонкопленочных транзисторов, светоизлучающих диодов, солнечных батарей, химических датчиков, в оптоэлектронике и в качестве биомаркеров [1, 2].

Тем не менее, обычные синтетические пути для получения таких материалов требует значительных затрат времени, а различные методы синтеза их значительно влияют на стабильность и свойства получаемых материалов.

Ранее сообщалось о микроволновом синтезе гидрофобных КТ, с использованием инертной среды. С помощью микроволнового синтеза появляется возможность значительно сократить время и температуру синтеза. Основываясь на этом подходе, мы разработали простой метод синтеза стабильных, гидрофильных CdSe квантовых точек, допированных атомами лантоноидов, без применения инертной среды.

В качестве источника селена использовался элементарный селен, этиленгликоль в качестве растворителя и восстановителя, безводный ацетат кадмия в качестве источника кадмия. Влияние основных параметров эксперимента на размер полученных КТ контролировали с помощью рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Спектры поглощения КТ измерены с помощью UV/VIS спектрометра.

1. Xuan T.-T. et al. Microwave synthesis of high luminescent aqueous CdSe/CdS/ZnS quantum dots for crystalline silicon solar cells with enhanced photovoltaic performance // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 5. P. 7673–7678.
2. Hinds S. et al. Nucleotide-directed growth of semiconductor nanocrystals. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128, № 1. P. 64–65.

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ МАГНИТОТВЕРДЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТОВ НА АРХИТЕКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОСАЖДАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Митрофанов А.А., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н.

Факультет наук о материалах,
Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия,
e-mail: mitrofjr@gmail.com

Нанодисперсный диоксид церия является перспективным материалом для применения в твердо-оксидных топливных элементах, биосенсорах, блокаторах УФ излучения и тд. Наиболее новой и интенсивно развивающейся областью применения нанокристаллического CeO_{2-x} является биомедицина в связи со способностью данного соединения проявлять антиоксидантные свойства и разрушать активные формы кислорода в живых организмах.

В большинстве случаев практическое использование нанодисперсного CeO_{2-x} определяется соотношением Ce(III)/Ce(IV) в объеме и на поверхности наночастиц и изменением этого соотношения в зависимости от микроморфологии. В то же время на сегодняшний день, в научном сообществе нет единого мнения по вопросу о существовании нестихиометрии в объеме и/или на поверхности, что в значительной степени определяется сложностью определения валентного состояния церия в твердой фазе. Чаще всего для этой задачи используют такие методы, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия рентгеновского поглощения, УФ-видимая спектроскопия, которые зачастую дают различные результаты.

Целью данной работы являлось определение физико-химического состояния Ce в объеме наночастицы CeO_2 и на ее поверхности. Для исследования этого вопроса наночастицы были синтезированы. В качестве исходных растворов для осаждения наночастиц использовался водный раствор нитрат церия (III) $Ce(NO_3)_3$ (0,001M и 0,1M) и раствор аммиака (3M). Морфология и структурные особенности полученных образцов исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР), рентгенофазового анализа (РФА). Для определения соотношения Ce^{3+}/Ce^{4+} на поверхности и в объеме наночастиц были сняты спектры мягкого рентгеновского поглощения (NEXAS) M5,4 - края Ce и K-края O (станция 11.0.2., ALS, Беркли)

По данным РФА и электронной дифракции, все образцы представляют собой кристаллические наночастицы CeO_{2-x} со структурой флюорита.

Размер наночастиц по данным ПЭМ ВР составил 2,6 ± 0,3 и 6,5 ± 0,5 для концентраций исходного раствора нитрата церия 0,001М и 0,1М соответственно. С другой стороны, наночастицы были исследованы теоретически, с использованием квантовой химии с полуэмпирическим гамильтонианом для построения самой частицы, и метода теоретической физики твердого тела с приближением «muffin tin» для теоретического построения спектров рентгеновского поглощения.

Было показано, что частицы диаметром 2 нм имеют форму усеченного октаэдра, образованного плоскостями (111) и (100), что согласуется с литературными данными для частиц большего диаметра. Вершины октаэдра образованы областями с кислородными вакансиями на поверхности, что, во-первых, приводит к искажению структуры, а, во-вторых, к компенсации заряда путем перехода Ce^{4+} в Ce^{3+} в этой области. Оставшийся на поверхности частицы церий находится в искаженной структуре объемного CeO_2.

Таким образом, в ходе данной работы было исследовано физико-химическое состояние ионов церия в наночастицах CeO_2. Показано, что для значительная часть церия на поверхности наночастиц диаметром 2 нм находится в состоянии Ce^{3+}.

СПОСОБ СИНТЕЗА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ ТЕЛЛУРИДОВ ЖЕЛЕЗА И ТЕЛЛУРИДОВ ЖЕЛЕЗА, ЛЕГИРОВАННЫХ СЕРОЙ И/ИЛИ СЕЛЕНОМ

Митрофанова Е.С.[*], Чареев Д.А.[**], Волкова О.С. [***]

[*] *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail evenuel1@gmail.com*

[**] *Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук, Черноголовка, МО, Россия, 142432*

[***] *Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия 119991*

Поиск новых методов синтеза монокристаллов различных соединений всегда остается актуальной задачей в неорганической химии. С развитием высокоточных физических методов стало возможным исследование множества новых физических явлений, однако для таких измерений требуются образцы все более высокого качества. Сверхпроводники на основе железа в последнее время представляют особый интерес как с точки зрения нахождения взаимосвязи между сверхпроводимостью и магнетизмом, так и для понимания сверхпроводимости в целом.

Поэтому целью нашей работы стало получение высококачественных монокристаллических образцов сверхпроводников на основе железа. В качестве синтезируемых соединений нами были выбраны халькогениды железа, имеющие самую простую кристаллическую структуру и поэтому являющиеся удобными объектами для исследования физических свойств.

Способ синтеза включает размещение в одном конце герметичной ампулы шихты из теллура, селена, серы и железа, заполнение ее смесью эвтектического состава из различных комбинаций хлоридов натрия, калия, рубидия и цезия, нагрев ампулы с градиентом температур от величины 600-790°C со стороны размещения шихты до температуры, уменьшенной на 30-100°C с противоположной стороны, в течение времени, обеспечивающего перенос шихты в противоположный конец ампулы.

Данный метод позволяет получать большие (не менее 2×2×1 мм) монокристаллы FeTe, включая FeTe, легированные до 40% селеном и /или до 10% серой без нарушения целостности структуры при уменьшенной температуре синтеза. Полученные этих методом образы исследуются в ведущих лабораториях мира.

СИНТЕЗ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА $(La,Sr)_{2-X}Tb_XCuO_{4-\Delta}$ СО СТРУКТУРОЙ Т*-ФАЗЫ

Морозов А.В.[*], Истомин С.Я[**], Казаков С.М.[**]

[*] *Факультет Наук о Материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail onotole1538@gmail.com*

[**] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

В настоящее время наиболее перспективными катодными материалами ТОТЭ являются перовскитоподобные оксиды, содержащие в своем составе катионы 3d-металлов такие как Fe, Co, Ni или Cu. Эти материалы обладают смешанной (кислород-ионной и электронной проводимостью) и обеспечивают высокую эффективность при работе ТОТЭ в области температур 550-750°C (среднетемпературные ТОТЭ). В качестве объектов исследования были выбраны $(La,Sr)_{2-x}Tb_xCuO_{4-\delta}$ со структурой Т*-фазы. Выбор химических составов диктовался необходимостью получения купратов с Т*-структурой, которые либо совсем не содержат, либо содержат очень малое количество катионов щелочноземельных металлов. Это должно способствовать минимизации химической деградации катодного материала при взаимодействии с электролитами ТОТЭ.

Для синтеза образцов состава $(La,Sr)_{2-x}Tb_xCuO_{4-\delta}$ (x=0, 0.05) был использован цитратный метод синтеза с последующими отжигами в токе кислорода (pO_2 = 1атм) при 650°C в течение 12 часов и при 1000°C в течение 48 часов. Полученные сложные оксиды кристаллизуются в пространственной группе P4/nmm с параметрами a = 3,862(3) Å, c = 12,426(1) Å для $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4-\delta}$ и a = 3,866(2) Å, c = 12.466(3) Å для $La_{1.15}Sr_{0.05}Tb_{0.8}CuO_{4-\delta}$.

При термогравиметрическом анализе образца $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4-\delta}$ наблюдалась потеря массы на воздухе ~ 0,7%, а в аргоне ~ 0,85%, что связано с потерей части кислорода. По данным рентгенофазового анализа образцов после проведения термического анализа в обоих случаях образования новых фаз не наблюдалось.

Для определения КТР полученных образцов были проведены исследования их термического расширения при помощи дилатометрии и выкотемпературной порошковой рентгеновской дифракции. Из данных дилатометрии КТР $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4-\delta}$ составляет 12.2 ppm K^{-1}. Расчетные величины КТР вдоль *a* и *c* составляют 11.7 ppm K^{-1} и 15.8 ppm K^{-1}, соответственно. Линейный КТР, вычисленный из температурной зависимости объема элементарной ячейки в виде $V^{1/3}$ составляет

13 ppm K^{-1}. Таким образом, $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4-\delta}$ не демонстрирует значимой анизотропии КТР (КТР(c)/КТР(a)=1.35). КТР из данных дилатометрии и HTXRD совпадают между собой.

Изучена температурная зависимость электропроводности при различных парциальных давлениях кислорода. По характеру зависимости $\sigma(pO_2)$ был сделан вывод, что основными носителями заряда в исследованных соединениях являются дырки, локализованные на ионах меди При 700°C электропроводность составляет 0.28 См/см и 0.56 См/см для $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4-\delta}$ и $La_{1.15}Sr_{0.05}Tb_{0.8}CuO_{4-\delta}$, соответственно.

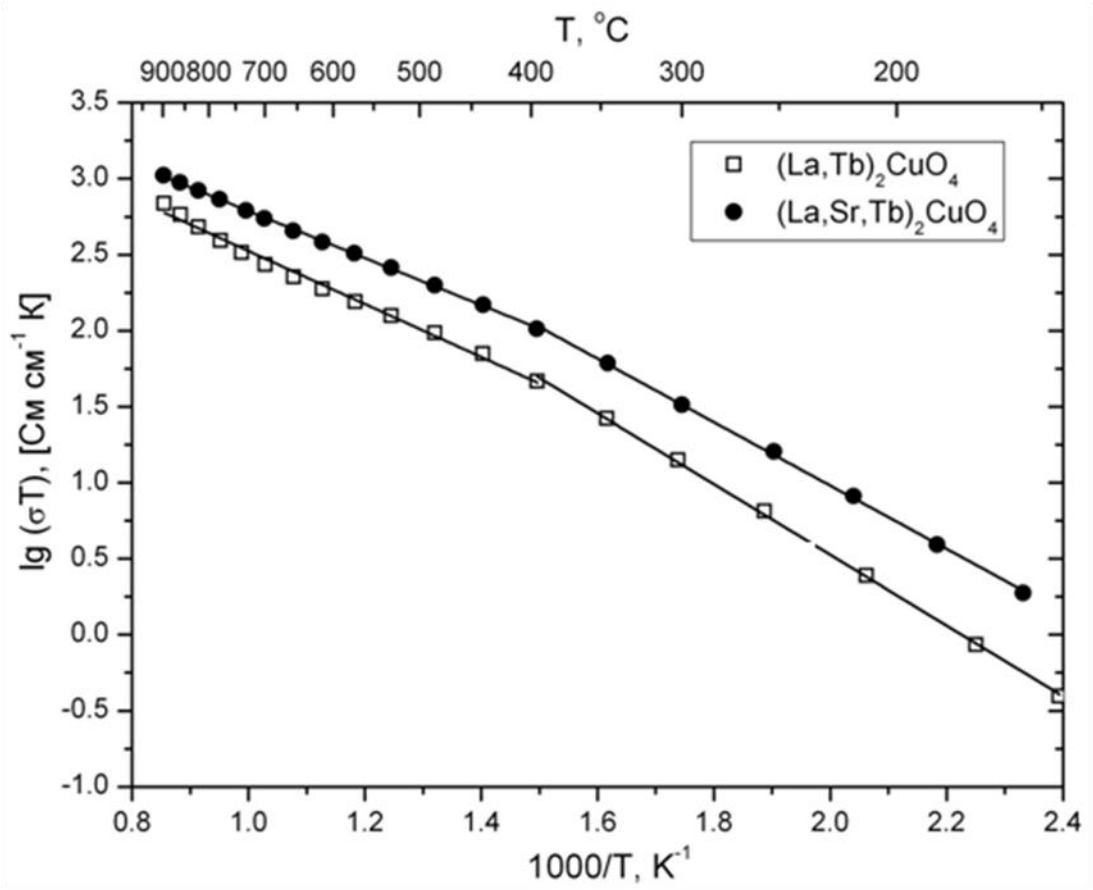


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_{4-\delta}$ и $La_{1.15}Sr_{0.05}Tb_{0.8}CuO_{4-\delta}$

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ СТРУВИТА И АМОРФНОГО ПОЛИФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

Мухин Е.А.*, Сафронова Т.В.**, Путляев В.И.**

** Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail emukhin@lenta.ru*

*** Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Одно из важнейших направлений развития современного медицинского материаловедения — создание неорганических материалов для искусственных костных имплантатов [1]. Материалы на основе фосфатов кальция в наибольшей степени подходят изготовления костных имплантатов. В настоящее время одним из наиболее перспективных является регенеративный подход к лечению дефектов и повреждений костной ткани с применением биорезорбируемых керамических материалов. Данный подход предполагает постепенное замещение материала имплантата растущей костной тканью. При этом сам материал играет роль опоры и источника элементов фосфора, кальция и магния для восстановления утраченной ткани [2]. Разработка новых видов керамики на основе фосфатов кальция и магния с мольным соотношением $0,5 \leq (Ca+Mg)/P \leq 1,5$ расширяет основу для продвижения регенеративного метода лечения. Снижение соотношения (Ca+Mg)/P позволит повысить растворимость материалов на основе фосфатов кальция и магния. Ионы магния стимулируют протекание остеогенеза — важного биохимического процесса.

Целью данной работы является получение керамических материалов в системе CaO — MgO — P_2O_5, содержащих фазы полифосфата кальция и пирофосфата магния.

Для достижения поставленной цели были синтезированы порошковые прекурсоры целевых фаз керамического материала. Прекурсор фазы полифосфата кальция в виде порошков был синтезирован из полифосфорной кислоты, полученной с использованием ионного обмена (реакция 1), и его различных растворимых солей (ацетата, хлорида и нитрата, реакция 2). Свойства синтезированных порошков были исследованы с использованием термического и рентгенофазового анализа. Термическая эволюция синтезированных порошков была исследована методом изотермических выдержек в интервале 200 – 800 °C. По данным

РФА из всех пар прекурсоров были получены рентгеноаморфные порошки, состав которых предположительно может быть отражён формулой $Ca(PO_3)_2 \cdot xH_2O$.

$$(NaPO_3)_6 \xrightarrow[\text{смола}]{\text{ионообменная}} (HPO_3)_n \quad (1)$$

$$(HPO_3)_n + CaX_2 + xH_2O + 2NH_3 = Ca(PO_3)_2 \cdot xH_2O + 2NH_4X, \quad (2)$$

где $X = CH_3COO^-, Cl^-, NO_3^-$

Прекурсор фазы пирофосфата магния — тригидрат фосфата магния-аммония (струвит) был синтезирован из нитрата магния и гидрофосфата аммония (реакция 3).

$$Mg(NO_3)_2 + (NH_4)_2HPO_4 + 6H_2O = MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O + NH_4NO_3 + HNO_3 \quad (3)$$

Из гидратированного полифосфата кальция и тригидрата фосфата магния-аммония были подготовлены порошковые смеси, состав которых был рассчитан таким образом, чтобы получить керамические материалы с заданным конечным соотношением фаз $Ca(PO_3)_2$ и $Mg_2P_2O_7$. Было задано следующее содержание фазы пирофосфата магния: 0%; 25%; 50%; 75%; 100%.

По данным РФА фазовый состав керамики из порошка $Ca(PO_3)_2 \cdot xH_2O$ после обжига в интервале температур 600 – 700 °C был представлен β-$Ca(PO_3)_2$, а после обжига при 800 – 900 °C содержал фазы β-$Ca(PO_3)_2$ и β-$Ca_2P_2O_7$. РФА показал, что фазовый состав керамики из порошка $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ после обжига при 600 – 1000 °C представлен β-$Mg_2P_2O_7$.

Установлено, что фазовый состав керамики, приготовленной из смесей, содержащих $Ca(PO_3)_2 \cdot xH_2O$ и $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, после обжига в интервале 600 – 1000 °C включал β-$Ca(PO_3)_2$, β-$Ca_2P_2O_7$, β-$Mg_2P_2O_7$ и $CaMgP_2O_7$.

Таким образом, полученные керамические материалы в системе CaO — MgO — P_2O_5 содержат биосовместимые и биорезорбируемые фазы, что отвечает требованиям, предъявляемым к материалам для конструкций костной тканевой инженерии,

[1] Сафронова Т. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы / Сафронова Т., Путляев В. //НАНОСИСТЕМЫ: физика, химия, математика. – 2013. – Т. 4, № 1. – С. 24–47.

[2] Hench L.L. Bioceramics // J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 81, No. 7, 1998. P. 1705–1728.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ СОСТАВА $NdCaCo_{1-x}Ni_xO_4$ В КАТАЛИЗЕ КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ.

Мухин И.Е.*, Онкаева Х.С.*, Малышев С.А.**, Локтев А.С.*, Шляхтин О.А.** , Мазо Г.Н.** , Дедов А.Г.*

** Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, Россия*
genchem@gubkin.ru, imuhin@mail.ru

*** Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
e-mail malyshev.sergey.a@gmail.com

Селективная каталитическая конверсия метана в синтез-газ – важная и наиболее затратная стадия в производстве из природного газа ряда продуктов нефтехимии и компонентов топлив для альтернативной энергетики. Основной промышленный процесс получения синтез-газа - паровая конверсия метана - высокоэндотермична и энергозатратна, а получаемый синтез-газ с соотношением $H_2/CO=3$ не может быть непосредственно использован для получения продуктов нефтехимии. Синтез-газ состава $H_2/CO=1$ и $H_2/CO=2$ достигается в процессах углекислотной и кислородной конверсии метана, соответственно. Внедрение в промышленность этих процессов во многом сдерживается из-за отсутствия приемлемых для практики стабильных и селективных катализаторов. Известные катализаторы указанных процессов содержат металлы VIII группы, преимущественно никель. Никелевые катализаторы склонны к сильному зауглероживанию, а также к дезактивации при взаимодействии с носителем. Повысить стабильность никелевых катализаторов удается путем дополнительного введения кобальта, однако при этом часто наблюдается снижение их активности.

В качестве катализаторов кислородной конверсии метана (ККМ) нами предложены, синтезированы и испытаны материалы на основе перовскитоподобных оксидов состава $NdCaCo_{1-x}Ni_xO_4$, где x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 и 1. Синтез проводили твердофазным методом на воздухе. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, термоанализа и сканирующей электронной микроскопии. Каталитические эксперименты проводили в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 680-980 ^oC. В реактор подавали неразбавленную смесь CH_4 /O_2 = 2. Масса загруженных катализаторов составляла 0,2 г, размер гранул 0,5-1 мм. Конверсию, селективность и выход продуктов реакции рассчитывали на основании данных газохроматографического анализа.

Проведенные эксперименты показали, что повышение температуры приводит к увеличение активности и селективности катализаторов в образовании синтез-газа, в результате чего селективность достигала 100% при конверсии метана до 98-100%. Интересно отметить, что если после достижения максимума понизить температуру эксперимента, то результаты по активности и селективности катализаторов оказываются значительно выше по сравнению с результатами, полученными при той же температуре на первом этапе эксперимента. Наблюдаемое поведение, по-видимому, связано со способностью $NdCaCo_{1-x}Ni_xO_4$ к восстановлению с образованием металлической фазы никеля и/или кобальта при контакте с метан-кислородной газовой смесью. Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что наряду с металлом в получаемых контактах, являющихся катализаторами ККМ и УКМ, содержатся также оксиды Ni (Co), Nd_2O_3, CaO.

Установлено, что увеличение содержания никеля в исходных прекурсорах позволяет получать композиты, более активные при относительно низких температурах. Это может быть связано с увеличением способности прекурсоров к восстановлению. Важно отметить, что композит, не содержавший в своем составе кобальт, оказался склонным к интенсивному зауглероживанию, приводящему к закупорке и разрушению реактора. Подобное явление хорошо известно для металлических никелевых катализаторов. Дополнительное введение даже небольших количеств кобальта позволяет значительно уменьшить интенсивность этого процесса.

Полученные результаты могут быть использованы для реализации экологически чистых технологических процессов окислительной конверсии метана в синтез-газ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-01007), РФФИ (гранты 13-03-00381 и 13-03-12406) и Минобрнауки России (базовая часть государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422; проектная часть государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/К).

СРАВНЕНИЕ РАЗНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА СЛОИСТЫХ $A_3Co_2SbO_6$ (A = Na, Li)

Никулин А.Ю., Налбандян В.Б.

Химический факультет Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия, e-mail chemistnik@yandex.ru

Работа направлена на синтез и испытания слоистой фазы $Li_3Co_2SbO_6$, как возможного электродного материала литий-ионного аккумулятора, где, в отличие от известного $LiCoO_2$, работала бы редокс-пара Co^{2+}/Co^{3+}. Но при прямом твёрдофазном синтезе [1] получена только модификация с орторомбической каркасной структурой типа $Li_3Ni_2TaO_6$ (Fddd) [2]. Для получения слоистой моноклинной фазы потребовался ионный обмен в предварительно синтезированном натриевом аналоге [1]. Структура этой фазы ещё детально не исследована, но на основе сходства порошковых рентгенограмм очевидна её однотипность с $Na_3Co_2SbO_6$ и $Li_3Ni_2SbO_6$ (C2/m), построенными на основе кислородно-октаэдрических слоёв с сотообразным упорядочением катионов переходного металла и сурьмы [3]. Электрохимические свойства обеих фаз $Li_3Co_2SbO_6$ ранее не изучены.

Поскольку электродное поведение сильно зависит от размера частиц и их дефектности, а они, в свою очередь, определяются условиями синтеза, испытаны три варианта синтеза исходного $Na_3Co_2SbO_6$: твёрдофазный и два «полумокрых». При твёрдофазном (Т) методе реагентами служили карбонаты натрия, оксиды кобальта (2+) и сурьмы (3+). Смеси прессовали и обжигали на воздухе для окисления в Sb(5+) ступенчато, начиная с 500°C. Во втором варианте (В) к взвеси Sb_2O_3 в растворе $Co(NO_3)_2$ при перемешивании прикапывали расчётное количество раствора Na_2CO_3, осаждая карбонат кобальта, а затем взвесь выпаривали при перемешивании и прокаливали. Третий вариант (Ф) отличался от второго тем, что карбонат натрия вводили в избытке до полного осаждения кобальта, затем осадок промывали на фильтре до полного удаления солей натрия, высушивали и добавляли расчётное количество сухого Na_2CO_3. Данные рентгенофазового анализа (РФА), частично представленные на рис. 1, показывают, что наиболее эффективен метод В. Для получения искомой фазы с небольшим количеством примесей достаточно всего 3 часа при 550 °C с промежуточным перетиранием, тогда как в вариантах Ф и Т в тех же условиях искомой фазы ещё практически нет; для синтеза однофазного продукта потребовались температуры 600° (В), 650° (Ф) и 1000° (Т).

Ионный обмен во всех случаях проводили, как описано ранее [1]: в 15-кратном избытке расплава LiCl-LiBr при 540° за 50 мин. с последующей промывкой водой. РФА подтвердил отсутствие исходного $Na_3Co_2SbO_6$ и хорошее согласие с ранее опубликованными данными [1]: рис. 1 (4).

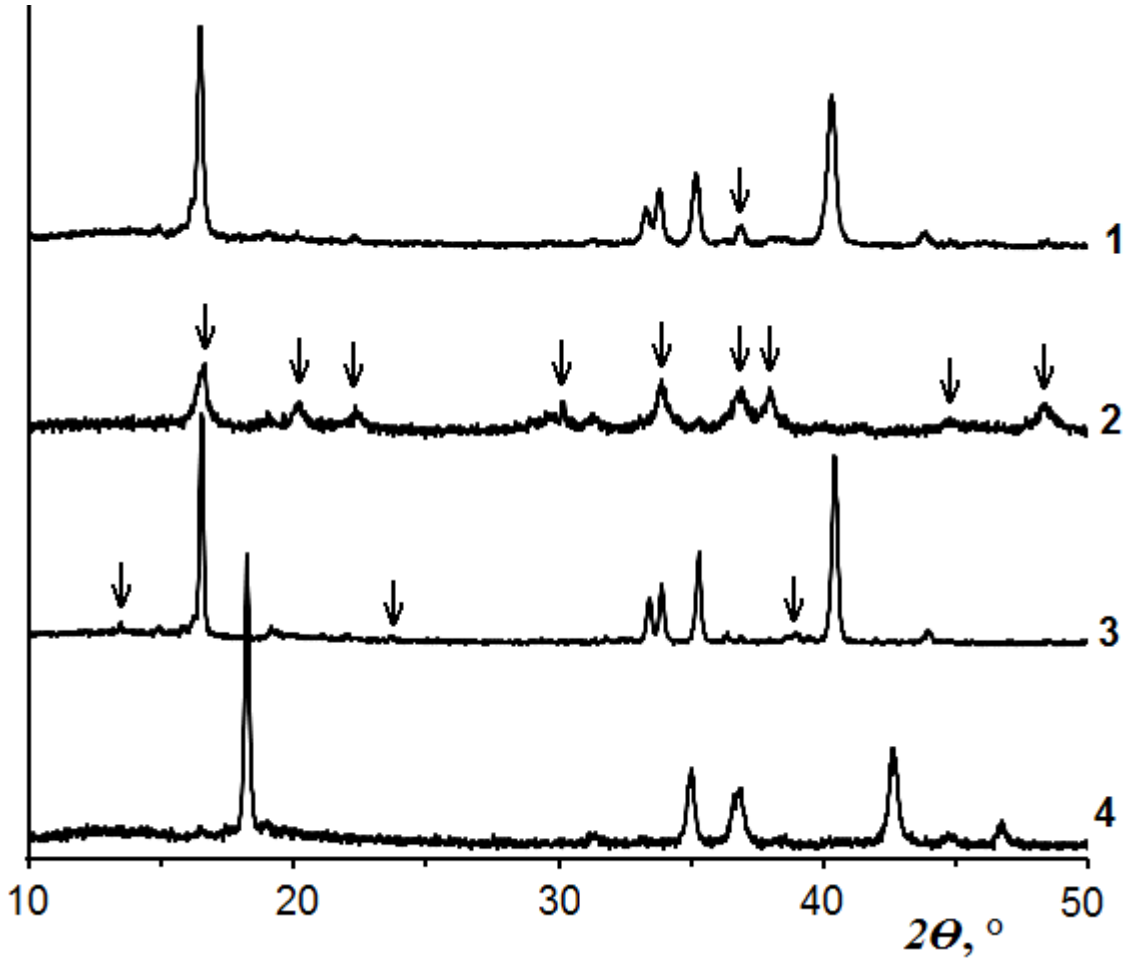


Рис. 1. Малоугловая часть порошковых дифрактограмм (CuKα-излучение). 1-3 – варианты синтеза $Na_3Co_2SbO_6$: В 550° (1), Ф 550° (2), Т 850° (3); 4 – $Li_3Co_2SbO_6$, полученный из образца (1). Стрелки – пики примесей.

Работа поддержана РФФИ, грант 14-03-01122.

[1] Powder Diffraction File, ICDD, entries 00-58-637, 00-58-770.

[2] J.G. Fletcher, G.C. Mather, A.R. West, M. Castellanos, M.P. Gutierrez. *J. Mater. Chem. 4 (8) (1994) 1303-1305.*

[3] E.A. Zvereva, M.A. Evstigneeva, V.B. Nalbandyan, O.A. Savelieva, S.A. Ibragimov, O.S. Volkova, L.I. Medvedeva, A.N. Vasiliev, R. Klingeler, B. Buechner. *Dalton Trans. 41 (2) (2012) 572-580.*

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ Na_2O-P_2O_5-CaO

Нормахмедов О. О., Сафронова Т. В., Ахроров А. Ю.

Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail normahmedov_1993@mail.ru

Основным компонентом неорганической составляющей костной ткани является гидроксиапатит (ГАП). В состав костной ткани входят также ионы Mg, K, Na, Si и ряд других. Химический и фазовый состав костной ткани является основой для проектирования синтетических материалов для костных имплантатов. Получение керамических материалов со специальными функциональными свойствами любого состава, как правило, предполагает химический синтез исходного порошка, а также поиск спекающих добавок. Неосновные компоненты костной ткани дают основания для творческого поиска подходов, позволяющих улучшить качество получаемых из фосфатов кальция керамических материалов[1].

Целью настоящей работы являлось исследование эволюции фазового состава и формирования микроструктуры керамики на основе порошковых смесей, содержащих ГАП и соли натрия: Na_2CO_3, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, которые являются прекурсорами Na_2O, $Na_4P_2O_7$ и $NaPO_3$ соответственно.

Предварительно измельченные исходные соли и дезагрегированный порошок ГАП смешивали, используя 4-хкратное пересыпание. Содержание солей в порошковых смесях соответствовало содержанию оксида натрия в керамическом материале равному 15 мольн. % (рис.1).

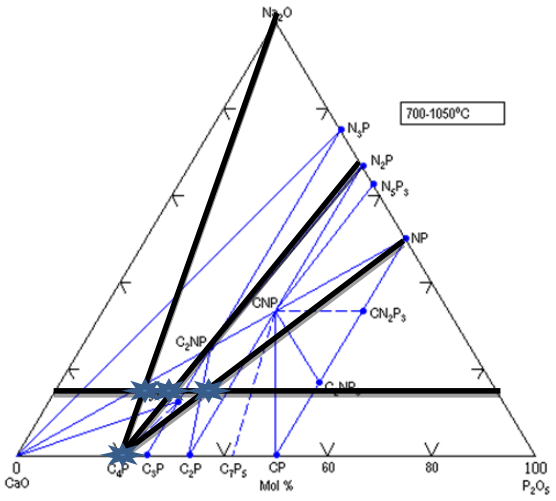
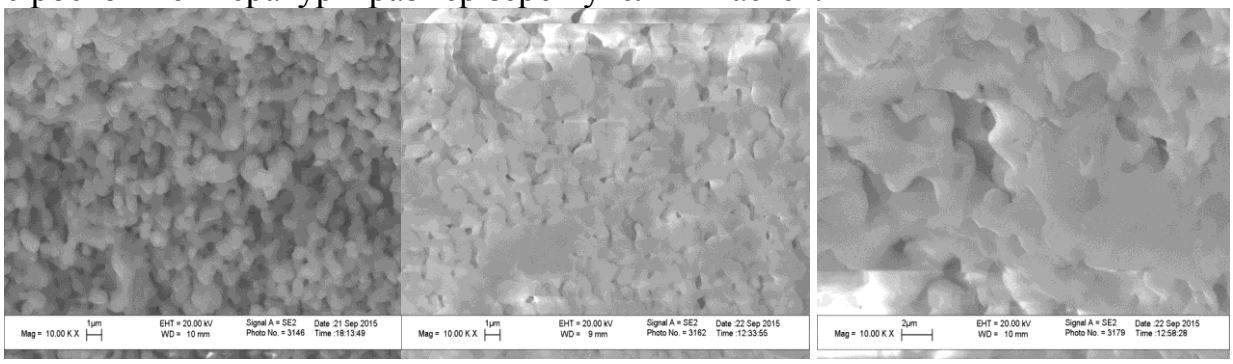


Рис.1. Состав исследованных порошковых смесей на рисунке обозначен звездочками.

При термообработке порошковой системы на основе ГАП и карбоната натрия при 1200^0C получается материал, содержащий ГАП и β-

трикальцийфосфат. При добавление в исходную порошковую смесь фосфатов натрия выше 700^0C получается ГАП и Na-замещенный трикальцийфосфат, а при температуре выше 1000^0C обнаружен еще и β-трикальцийфосфат.

Микроструктура образцов керамики (рис.2) свидетельствует о том, что с ростом температуры размер зерен увеличивается.



а) б) в)

Рис. 2. Микроструктура образцов керамики на основе порошковой смеси, содержащей ГАП+ Na_2HPO_4, после обжига при T=1000^0C (а), T=1100^0C (б), T=1200^0C (в).

Размеры зерен керамики в зависимости от температуры обжига и состава исходной порошковой смеси приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Размер зерен керамики (мкм) в зависимости от температуры обжига и состава исходной порошковой смеси.

Состав исходной порошковой смеси	1000^0C	1100^0C	1200^0C
ГАП	0,2-0,5	0,5-1	1-3
ГАП+Na_2CO_3	0,4-0,6	1-2	2-3
ГАП+Na_2HPO_4	0,5-1	1-4	2-4
ГАП+NaH_2PO_4	0,2-1	0,8-1,5	2-5

Микроструктура керамики, а также зависимость линейной усадки и геометрической плотности от температуры свидетельствуют о том, что использованные в качестве прекурсоров высокотемпературных фаз соли натрия проявляют себя и как спекающие добавки, способствующие уплотнению. Соли натрия при термообработке подвергаются термической конверсии и взаимодействуют с ГАП, формируя резорбируемые фазы, такие как β-трикальцийфосфат и Na-замещенный трикальцийфосфат. Полученные материалы могут быть рекомендованы для изготовления костных имплантатов, поскольку состоят из биосовместимых биорезорбируемых фаз и обладают микропористой структурой.

[1] Сафронова Т. В., Путляев В. И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы //Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. №. 1. С. 24-47.

ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Li, Na // F, Cl, SO_4

Омарова С.М.*, Вердиева З.Н.*, Арбуханова П.А.**

** Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)*
***Филиал Объединенного института высоких температур РАН, 367017, г. Махачкала, Россия, e-mail sabinom@ mail.ru*

В последние годы большое внимание уделяется вовлечению энергии возобновляемых источников энергии в общий мировой энергетический баланс, доля которых сегодня превышает долю атомной энергетики.

При сооружении солнечных электростанций, ввиду периодичности излучения солнечной радиации, для бесперебойного обеспечения электроэнергией, необходимо предусматривать аккумулирующие устройства. Наиболее эффективными и рациональными считаются тепловое аккумулирование и в ряде работ, в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов предлагают использовать солевые эвтектические смеси [1,2].

С целью подбора энергоемких эвтектических смесей в качестве объекта исследований выбрана четырехкомпонентная взаимная система Li, Na // F, Cl, SO_4 (рис.).

Выбор объекта исследований обусловлен тем, что в исследуемую систему входят соли лития обладающие наибольшими значениями энтальпий фазовых переходов, а сульфаты лития и натрия с рядом полиморфных переходов, теплоты фазовых переходов, которых можно использовать и после застывания эвтектической смеси для теплового аккумулирования [3].

Следует отметить, что в отличие от других неорганических солей, величина энтальпии полиморфного перехода Li_2SO_4 при 575 °С (25,5 кДж/моль) выше энтальпии плавления Li_2SO_4 ($\Delta H_{пл}$ = 9,3 кДж/моль). Это обстоятельство является определяющим, так как, при наличии и в исследуемой системе нонвариантных составов кристаллизующихся выше 575 °С, в аккумулировании тепловой энергии, помимо эвтектического состава, примут участие и полиморфные переходы.

Система Li, Na // F, Cl, SO_4 характеризуется наличием одного соединения конгруэнтного (Na_3FSO_4) и четырех – инконгруэнтного ($LiNaCl_2$; $LiNa_2Cl_2$; $Li_2Na_4(SO_4)_3$; $LiNaSO_4$); плавлений. Разбиение системы произведено без учета соединений инконгруэнтного плавления, в результате она тремя секущими треугольниками: LiF – Li_2SO_4 – NaCl; LiF – NaCl – Na_2SO_4; LiF – NaCl — Na_3FSO_4 разбивается на четыре стабильных тетраэдра: LiF – LiCl – Li_2SO_4 – NaCl; LiF – Li_2SO_4 – NaCl – Na_2SO_4; LiF – NaCl – Na_2SO_4 – Na_3FSO_4; LiF – NaF– NaCl – Na_3FSO_4 (рис.).

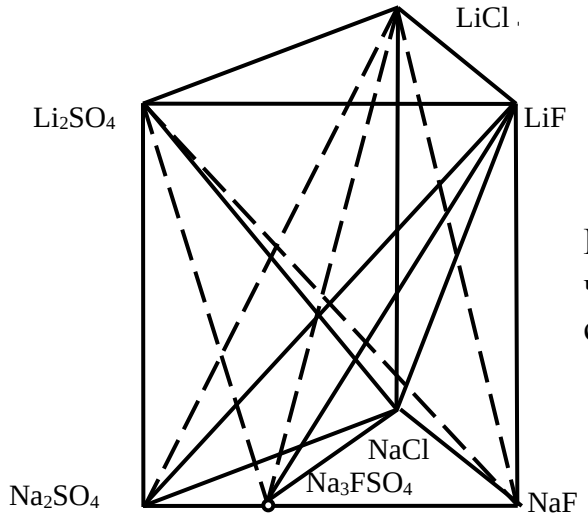


Рис. Диаграмма составов четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na // F, Cl, SO_4

Экспериментальные исследования проводились дифференциально-термическим (ДТА), дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК) и рентгенофазовым (РФА) методами физико-химического анализа, на современной лицензированной аппаратуре.

В результате проведенных исследований установлено, что в тетраэдрах локализованы нонвариантные составы, кристаллизующиеся от 430 до 600 °С и могут быть использованы в качестве теплонакопителей в тепловых аккумуляторах.

[1]. Вердиев Н.Н., Вердиева З.Н. Мустафаев Н.А. Магомедова Х.Г. Теплоаккумулирующий состав Патент РФ. № 2458096 от 23марта 2012 г.

[2]. Гаркушин И.К., Игнатьева Е.О., Дворянова Е.М. Теплоаккумулирующий состав Патент РФ. № 2495900 от 20.10.2013.

[3]. Глушко В.П. Термические константы веществ. Вып. X Ч. I. Таблицы принятых значений: Li, Na. М.: АН СССР, ВИНИТИ, Институт высоких температур. 1981. 300 с.

ИЗУЧЕНИЕ ТРОЙНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Орлов Н.К.*, Милькин П.А.*, Евдокимов П.В.*, Путляев В.И.**

**Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail nicolasorlov174@gmail.com*

***Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

На сегодняшний день разработка новых биоматериалов – одно из заметных направлений неорганического материаловедения. Особенно стоит выделить разработку материалов для замены поврежденной костной ткани. Такие материалы должны обладать хорошей резорбируемостью, достаточными механическими характеристиками, а также быть остеиндуктивными, т.е. способствовать росту нативной кости. В настоящее время костные имплантаты изготавливают, в основном, из гидроксиапатита (ГАП) и трикальциевого фосфата (ТКФ), но эти материалы не удовлетворяют абсолютно всем выше предъявленным требованиям.

Лучшими свойствами обладают двойные фосфаты кальция и щелочного металла (например, натрия и калия) со структурой ренанита. Однако большой объемный эффект при фазовых переходах в натриевом ренаните негативно влияет на механические характеристики керамических материалов, а высокое содержание калия в калиевом ренаните может вызвать цитотоксический эффект при использовании материалов на основе таких соединений. В этой связи перспективным представляется использование твердых растворов на основе Na/K-ренанитов типа $Ca_{3-x}Na_{2x(1-y)}K_{2xy}(PO_4)_2$. Это предполагает исследование тройной системы $Ca_3(PO_4)_2$ – $CaNaPO_4$ – $CaKPO_4$, первым шагом которого является подробное изучение системы $CaNaPO_4$ – $CaKPO_4$.

Таким образом, целью нашей работы является разработка новых керамических материалов на основе тройных фосфатов натрия-калия для остеопластики, обладающих большей резорбируемостью, по сравнению с используемыми на данный момент материалами.

В работе поставлены и решены следующие задачи: 1) исследование процессов фазообразования и установление фазовых отношений в субсолидной области системы $CaNaPO_4$- $CaKPO_4$; 2) определение условий синтеза тройных фосфатов кальция, натрия и калия общей формулой

$CaK_xNa_{1-x}PO_4$ (x=0÷1); 3) получение керамических материалов на основе $CaK_xNa_{1-x}PO_4$ (x=0÷1); 4) построение фазовой диаграммы системы $CaNaPO_4$- $CaKPO_4$; 5) оценка резорбируемости керамики на основе $CaK_xNa_{1-x}PO_4$ (x=0÷1).

В процессе работы была построена примерная фазовая диаграмма двойных фосфатов кальция и щелочных металлов, которая обладает большой областью гомогенности в области составов от 0,4 до 0,6 мольных долей калиевого ренанита.

Полученные порошковые и компактные материалы были изучены с помощью следующих методов исследования: рентгенофазовый анализ, дифференциальный термический анализ, термогравиметрия, дилатометрия, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, ионометрия растворов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАНАДАТА (III) ЛИТИЯ $LiVO_2$ МЕТОДАМИ ЗОНДОВОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НА ЯДРАХ ^{57}Fe

Панкратова Я.А

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail snailmail916@gmail.com

$LiVO_2$ образует слоистую структуру с повышенной диффузионной подвижностью атомов лития, что благоприятствует протеканию электрохимических процессов [1]. При деинтеркалировании части лития возможно получение фаз состава $Li_{1-x}VO_2$ [2]. Удаление большого количества Li приводит к перераспределению ионов ванадия: часть V^{3+} занимает октаэдрические позиции в слоях Li, что стабилизирует его кристаллическую структуру.

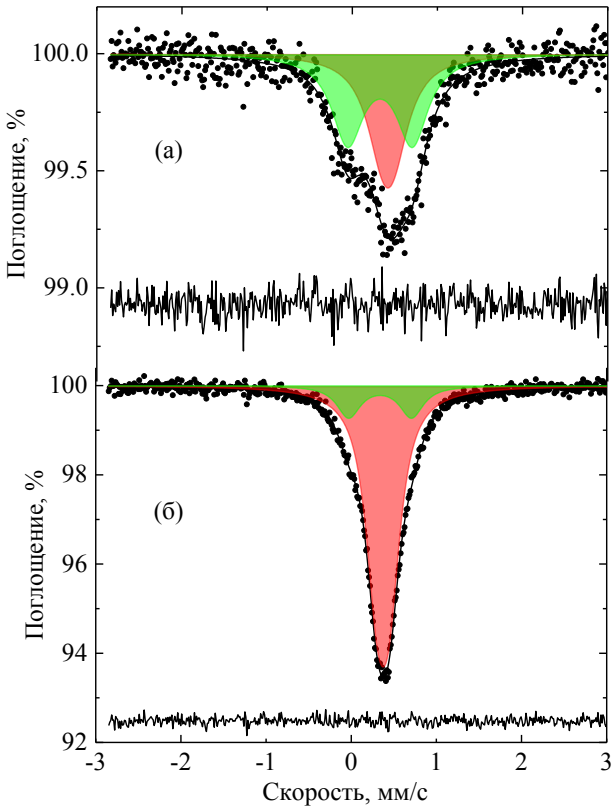


Рис. 1 Мессбауэровские спектры ^{57}Fe образцов $LiVO_2$, измеренные при T = 298K: (а) образец приготовленный «ампульным» методом; (б) образец приготовленный в восстановительной атмосфере Ar/H_2

Ввиду присутствия в соединении ионов V^{3+}, а также на основании ранее проведенных исследований структур типа делафоссита, например, $CuCrO_2$ [3] методами зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe, в настоящей работе этот метод исследования локальных кристаллографической и магнитной структур был выбран в качестве основного.

Синтез образцов $LiVO_2$, допированных атомами Fe^{3+} проводили несколькими способами. В качестве первого способа был выбран «ампульный» синтез образцов из предварительно подготовленного оксида

ванадия (III), допированного атомами железа, и карбоната лития. Исходная хорошо перетертая смесь прессовалась в таблетку и помещалась в кварцевую ампулу, которую затем отпаивали в вакууме и проводили отжиг в печке при температуре 1073 К в течение 24 часов. Второй способ представлял собой двуступенчатый отжиг аналогичных прекурсоров в трубчатой печи ч в токе газовой смеси Ar/H_2 (10% H_2): сначала при температуре 900 К в течение 20 часов, затем при 1123 К в течение 12 ч. Результаты рентгенофазового анализа полученных такими способами образцов показал отсутствие примесных фаз в случае синтеза в газовом потоке и примесные литийдефицитные фазы оксидов ванадия $Li_{1-x}VO_2$ в случае «ампульного» метода синтеза.

Мессбауэровские спектры полученных образцов представляют собой (рис.1) суперпозиции двух квадрупольных дублетов, основного с небольшим квадрупольным расщеплением (Δ_1 ~ 0.1 мм/с, δ_1 ~ 0.38 мм/с) и относящимся к катионам железа в малоискаженненном октаэдрическом катионном окружении. Вторая компонента с меньшей интенсивностью и химическим сдвигом (δ_2 ~ 0.3 мм/с), но большим квадрупольным расщеплением (Δ_2 ~ 0.75 мм/с) была отнесена нами к ионам Fe^{3+}, стабилизированным в катионных позициях лития структуры $LiVO_2$.

Дальнейшие мессбауэровские исследования полученных образцов будут проведены в широком диапазоне температур для выяснения особенностей структурных и фазовых переходов и орбитального упорядочения.

[1] Келлерман Д. Г. *Магнитные свойства сложных оксидов $LiMO_2$ (M= Sc-Ni) с различными типами катионного упорядочения* //Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – №. 9. – С. 874-889.
[2] Ozawa K. et al. *Structural modifications caused by electrochemical lithium extraction for two types of layered $LiVO_2$* //Journal of Power Sources. – 2007. – Т. 174. – №. 2. – С. 469-472.
[3] Русаков В.С., Пресняков И.А., Гапочка А.М., Соболев А.В., Мацнев М.Е., Лекина Ю.О. *Сверхтонкие взаимодействия примесных ядер 57Fe в мультиферроике $CuCrO_2$ //* Известия РАН. Серия физическая – 2015- том 79, № 8, с. 1091-1096

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КУПРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Пестриков П.П.[*], Жучков Д.П.[*], Карпов Н.А.[*], Колчина Л.М.[*], Лысков Н.В.[**], Мазо Г.Н.[*]

[*]*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[**] *Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Россия*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются высокоэффективными и экологически безопасными источниками электрической энергии. В настоящее время активно ведется поиск новых катодных материалов для ТОТЭ, которые могли бы обеспечить высокую производительность работы ТОТЭ в среднетемпературном интервале (500–700°C). Такие материалы должны обладать высокой электропроводностью, достаточно высокой подвижностью кислорода в структуре и проявлять каталитическую активность в реакции восстановления кислорода. С этой точки зрения перспективными являются купраты редкоземельных элементов, имеющие перовскитоподобную или перовскитную анион-дефицитную структуру. Например, купрат лантана La_2CuO_4, имеющий структуру типа K_2NiF_4, которую можно представить как структуру срастания перовскитных блоков и блоков со структурой каменной соли, обладает высокой кислород-ионной подвижностью (особенно при гетеровалентном допировании), но имеет низкое значение общей электропроводности (~15 См/см) при рабочей температуре ТОТЭ. В то же время Pr_2CuO_4, в структуре которого вместо блоков типа NaCl присутствуют флюоритные блоки, характеризуется гораздо более высокой электропроводностью. Допирование La_2CuO_4 стронцием, а Pr_2CuO_4 церием, может способствовать возрастанию электропроводности за счет увеличения количества носителей заряда. Допирование барием купрата лантана $LaCuO_3$, для которого перовскитная структура оказывается неустойчивой из-за присутствия меди в степени окисления +3, приведет к понижению степени окисления меди, что должно обеспечить большую стабильность перовскитной структуры.

В данной работе были синтезированы купраты состава $La_{1.8-x}Pr_xSr_{0.2}CuO_{4-\delta}$ (x=0.2; 0.4), $Pr_{1.95}Ce_{0.05}CuO_{4+\delta}$ и $La_4BaCu_5O_{13-\delta}$ и исследованы их высокотемпературные проводящие свойства.

Синтез материалов осуществляли как по твердофазной методике, так и с использованием метода криоосаждения. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что все полученные образцы являются однофазными. Характеризацию образцов проводили,

используя методы иодометрического титрования (определение кислородного содержания) и термического анализа.

Измерения электропроводности проводили четырехконтактным методом на постоянном токе в температурном интервале 100–900°C на воздухе.

Было проведено исследование взаимодействия полученных купратов с материалами твердых электролитов $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-\delta}$ (LSGM) и $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (GDC). Для этого были приготовлены соответствующие смеси в соотношении 1:1 по массе и отожжены при температуре 900°C в течение 20 часов на воздухе. Фазовый состав контролировали с помощью метода РФА. Установлено, что при нагревании $Pr_{1.95}Ce_{0.05}CuO_{4+\delta}$ и $La_{1.6}Pr_{0.2}Sr_{0.2}CuO_4$ в контакте с LSGM образования новых фаз не наблюдается, $La_4BaCu_5O_{13-\delta}$ устойчив по отношению к GDC.

На основании проделанной работы сделан выбор составов, перспективных для дальнейшего исследования в качестве катодного материала для среднетемпературных ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-38-20247).

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОЙ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ

Петров А.А.[*], Тарасов А.Б[**], Гудилин Е.А.[**]

[*]*Факультет наук о материалах Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[**]*Химический факультет Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail basolon@gmail.com*

Наночастицы благородных металлов, таких как Ag, Au, Pt, вызывают у исследователей значительный интерес в связи с их широким применением в качестве сенсоров и катализаторов. В последнее время особенное внимание уделяется использованию наночастиц для усиления сигнала КР за счёт эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [1].

Для эффективного использования наночастиц необходима их иммобилизация, которая может осуществляться различными способами, в том числе на подложках и порошковых носителях. В случае подложек ключевую роль играет равномерность нанесения наночастиц и однородность их свойств по всему материалу. Метод реакционной струйной печати (reactive inkjet-printing) позволяет получать наноструктурированные покрытия, состоящие из отдельных наночастиц [2], добиваясь однородности и высокой степени контроля процесса нанесения. Ещё одним преимуществом применения технологии струйной печати является отсутствие потерь материалов в процессе нанесения.

В данной работе наночастицы серебра диаметром от 50 до 200 нм были получены на подложках из кристаллического кремния, фотобумаги и хроматографической бумаги методом струйной печати чернил, содержащих прекурсор серебра ($AgNO_3$) или восстановитель (аскорбиновая кислота, формальдегид).

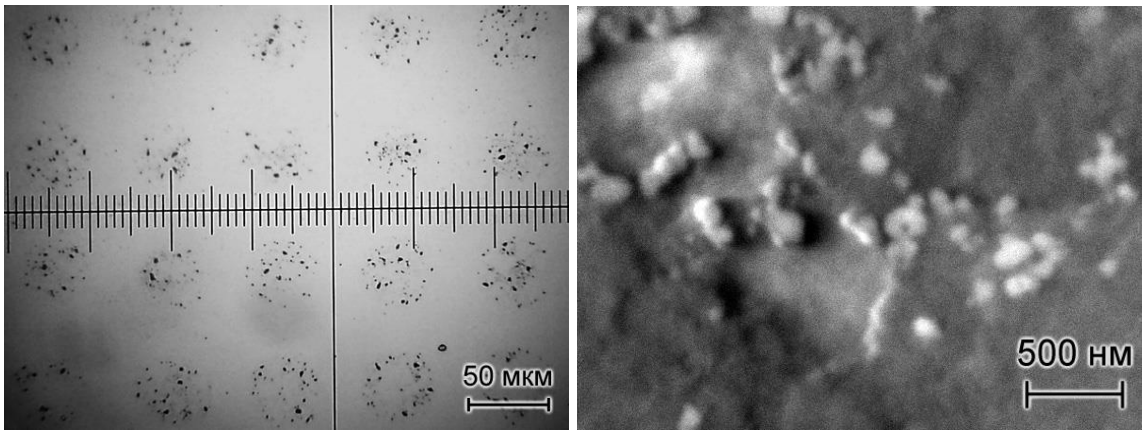


Рис.1. Полученные наночастицы серебра на кремнии (а) и фотобумаге (б)

На поверхности подложек были получены текстуры, состоящие из наночастиц серебра в виде линий, колец и двумерных массивов различной плотности. Полученные покрытия были охарактеризованы методами оптической и растровой электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также УФ-видимой спектроскопии диффузионного отражения.

Были установлены условия получения сплошных покрытий и частиц контролируемой морфологии и изучено влияние условий нанесения на оптические свойства полученных структур. Полученные результаты могут найти применение при создании материалов для фотовольтаики, медицинских средств диагностики и сенсорных устройств.

[1] Semenova Anna A., Brazhe Nadezda A., Parshina Evgeniya Y., Ivanov Vladimir K., Maksimov Georgy V., Goodilin Eugene A. Aqueous Diaminsilver Hydroxide as a Precursor of Pure Silver Nanoparticles for SERS Probing of Living Erythrocytes. *Plasmonics 9(2) (2014) 227-235.*

[2] Mohl, M., Dombovari, A., Vajtai, R., Ajayan, P. M., & Kordas, K. Self-assembled large scale metal alloy grid patterns as flexible transparent conductive layers. *Scientific Reports*, *5(2015)* 1-10.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ Z–$Al(OH)_3$ (Z = ZnO, $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$) МЕТОДАМИ FRIEDMAN И OZAWA–FLYNN–WALL

Петухова Н.В., Кульпина Ю.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 15300, Иваново, Россия, e-mail: ya.nina.18@yandex.ru

Соединения цинка и алюминия нашли широкое применение для приготовления сорбентов для тонкой очистки газов от каталитических ядов (например, паров соляной кислоты). В работе [1] для приготовления сорбентов было предложено совместное измельчение композиций ZnO или $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ (основной карбонат цинка – ОКЦ) с $Al(OH)_3$ (гиббсит).

Процесс термической дегидратации гибсита протекает в три стадии. Первый эндотермический эффект в диапазоне 200–340ºС имеет предэффект, который связан с удаление 0,5 молекулы H_2O, а затем удаляется 1,5 молекулы H_2O с образованием бемита:

$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2.5H_2O + 0.5H_2O\uparrow, \quad (I)$$

$$Al_2O_3 \cdot 2.5H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot H_2O + 1.5H_2O\uparrow. \quad (II)$$

Второй эффект (450–550ºС) связан с дегидратацией бемита:

$$Al_2O_3 \cdot H_2O \rightarrow Al_2O_3 + H_2O\uparrow. \quad (III)$$

ОКЦ разлагается в температурном диапазоне 200–280°С по реакции:

$$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O \rightarrow 4ZnO + CO_2\uparrow + 4H_2O\uparrow. \quad (IV)$$

После со-измельчения могут изменяться параметры процесса термической декомпозиции, в частности, наблюдаются смещение температурного диапазона, изменение теплового эффекта и др. [2].

Термический анализ был проведен на STA 449 F3 Netzsch в атмосфере воздуха при скоростях нагрева 5, 10 и 15 °С/мин. Для исследования кинетики твердофазных процессов в неизотермическом режиме разработано достаточно большое количество методов, которые можно разделить на две группы: 1 – дифференциальные, в частности, метод Friedman; 2 – интегральные, в частности, метод Ozawa–Flynn–Wall (OFW). Значения энергии активации, рассчитанные указанными методами, приведены на рис. 1. Хорошо видно, что оба метода дают близкие результаты.

Показано, что процесс дегидратации гиббсита в смеси с ZnO в зависимости от значений энергии активации можно разделить на 3 стадии:

1) удаление 0.5 молекул воды (реакция I): x менее 0.2, E 150–170 кДж/моль, кинетический режим;

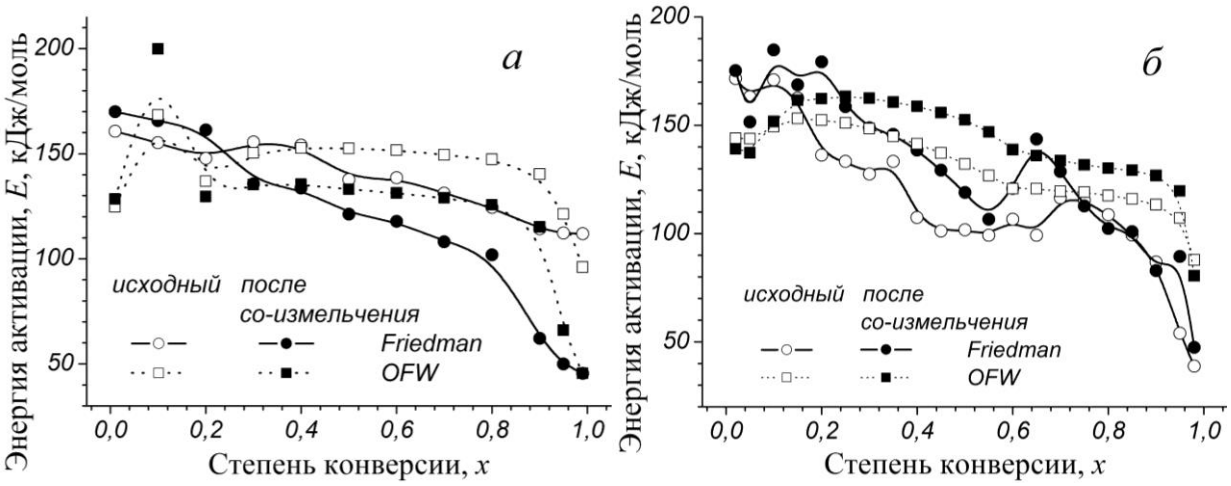


Рис. 1. Зависимости энергии активации от степени конверсии при неизотермической конверсии смесей $ZnO/Al(OH)_3$ (а) и $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O/Al(OH)_3$ (б)

2) удаление 1.5 молекул воды (реакция II): *x* 0.2–0.8, *E* 100–150 кДж/моль, кинетический режим;

3) удаление 1.5 молекул воды (окончание реакции II): *x* более 0.8, *E* 50–70 кДж/моль, диффузионный режим.

Установлено, что процесс декомпозиции системы $Zn_4CO_3(OH)_6/Al(OH)_3$ в зависимости от энергии активации также можно разделить на 3 стадии:

1) преимущественно декомпозиция ОКЦ до ZnO (реакция IV) и удаление 0.5 молекул воды из гиббсита (реакция I): *x* менее 0.5, *E* 130–170 кДж/моль, кинетический режим;

2) преимущественно дегидратация гиббсита до бемита (реакция II и окончание реакции IV): *x* 0.5–0.9, *E* 90–130 кДж/моль, кинетический режим;

3) дегидратация гиббсита до бемита (реакция II): *x* более 0.9, *E* 40–70 кДж/моль, диффузионный режим.

Показано, что после со-измельчения системы $ZnO/Al(OH)_3$ энергия активации процесса дегидратации уменьшается на 10–20%. В противоположность, после со-измельчения системы $Zn_4CO_3(OH)_6/Al(OH)_3$ энергия активации увеличивается на 10–15%. Эти факты можно объяснить изменением размера и дефектности частиц твердой фазы.

[1] Prokof’ev V.Yu., Tanygin A.V., Gordina N.E., Zabrodina N.A. *Russian Journal of Applied Chemistry 86(7) (2013) 1022−1028.*

[2] Prokof'ev V.Yu., Petuhova N.V., Gordina N.E. *International Journal of Chemical Kinetics 47(9) (2015) P. 576–585.*

EuFZnPn (Pn = As, Sb) - НОВЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ СТРУКТУРНОГО ТИПА LaOAgS

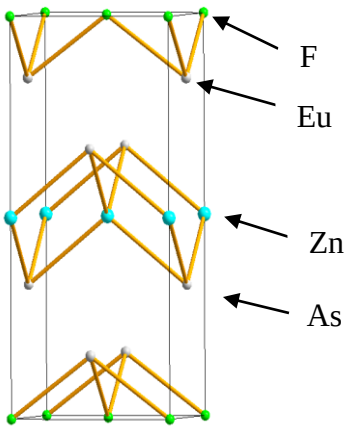
Плохих И.В[*], Чаркин Д.О.[*], Верченко В.Ю.[*,**], Кузнецов А.Н.[*], Казаков С.М.[*], Цирлин А.А.[**], Шевельков А.В.[*]

[*] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия,*
e-mail i.plohih@inorg.chem.msu.ru

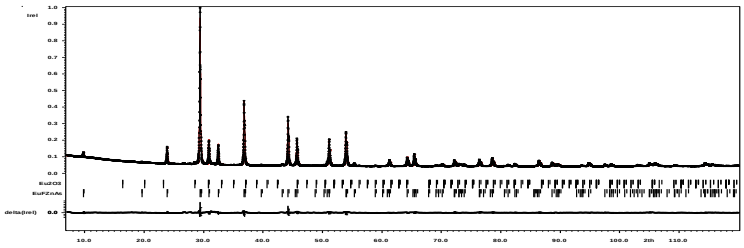
** *Национальный институт химической физики и биофизики, Таллинн, Эстония*

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости слоистых пниктидов и халькогенидов железа вызвало бурный всплеск исследований соединений, структура которых содержит антифлюоритные слои. Особенно интересным оказался структурный тип LaOAgS, среди представителей которого были обнаружены фазы с максимальной температурой перехода в сверхпроводящее состояние для данного класса сверхпроводников, а так же фазы, проявляющие ряд других практически важных свойств [1]. Структура этих соединений построена из чередующихся флюоритных и антифлюоритных слоев. В предыдущих работах [2] было установлено образование ряда новых соединений AeFZnPn (Ae = Sr, Ba; Pn = P, As, Sb), принадлежащих структурному типу LaOAgS. В пниктидных фазах Eu(II) является аналогом катионов ЩЗМ, а благодаря высокому магнитному моменту на атомах европия (s = 7/2), его соединения могут проявлять интересные магнитные свойства.

В данной работе получены и охарактеризованы два новых соединения - EuFZnPn (Pn = As, Sb). Для получения искомых веществ стехиометрические смеси EuF_3 + 2Eu + 3Zn + 3Pn отжигали при 900°C. Все подготовительные операции осуществляли в атмосфере аргона. Фазовый состав образца номинального состава "EuFZnP" соответствовал смеси EuF_2 и $EuZn_2P_2$, в то время как образцы аналогичных арсенида и антимонида были получены и содержали лишь небольшое количество примеси. Данные образцы были использованы для структурного анализа, а также для исследования физических свойств.

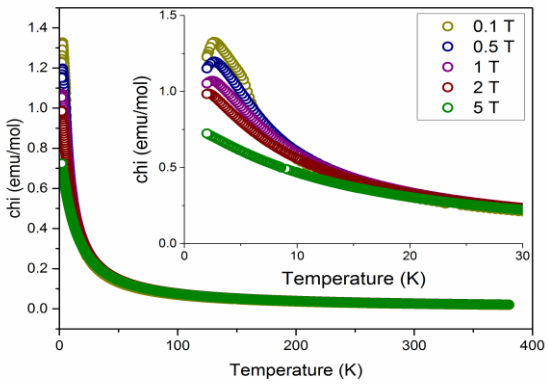


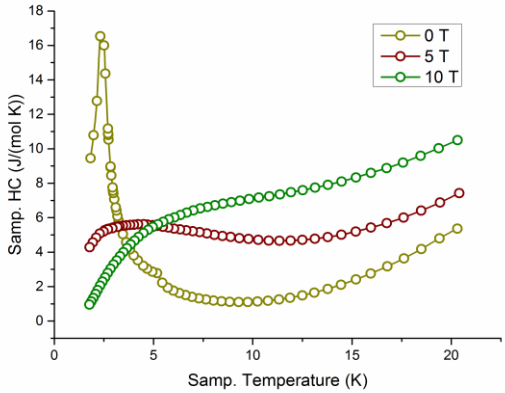
	EuFZnAs	EuFZnSb
a, Å	4.1000(3)	4.2852(3)
c, Å	9.4237(9)	9.0810(8)
R_B, GOF	2.17; 2.40	2.73; 2.21

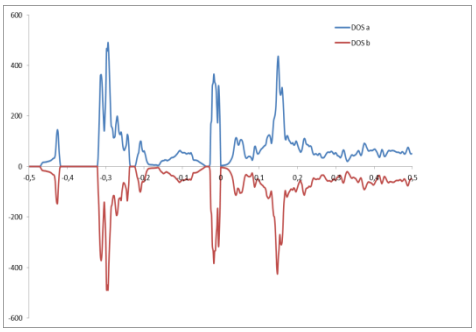


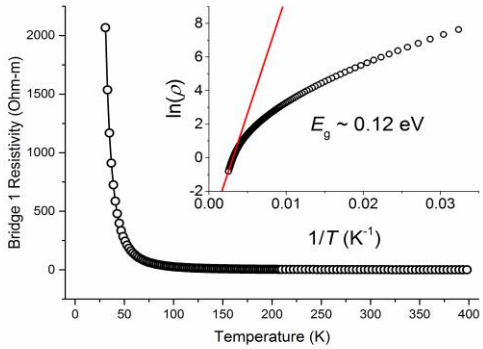
Новые соединения действительно принадлежат структурному типу LaOAgS с параметрами решеток, которые лишь немного меньше аналогичных фаз SrFZnPn. Отсутствие европиевой фазы с фосфором означает геометрическое несоответствие слоев EuF^+ и ZnP^-, которое также наблюдается в ряду фаз LnOZnP, известных не для всех лантанидов.

На кривых температурных зависимостей магнитной восприимчивости и теплоемкости новых соединений наблюдается переход в области гелиевых температур, который связан с антиферромагнитным упорядочением. Магнитный момент на атоме европия соответствует формальному заряду +2 и s = 7/2.









С точки зрения зонной структуры соединения представляют собой узкозонные полупроводники, что установлено по результатам измерения температурной зависимости электропроводности и подтверждено расчетом зонной структуры по методу DFT. Соединения демонстрируют низкие значения термоэлектрической добротности.

Литература

1. S. Muir, M.A. Subramanian. *Prog. Solid. State. Ch.* V40, **2012**, pp. 41-56

2. D.O. Charkin et al. *J. All. Com.* V585, **2014**, pp. 644-649.

Исследование выполнено при поддержке грантов Российского научного фонда (№ 14-13-00089, № 14-13-00738)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ И ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ $LuFe_2O_4$

Решитько Г.С.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия, e-mail galya.reshitko@mail.ru

В современной электронике широко применяются элементы и устройства, использующие преобразование энергии переменного магнитного поля в электрическое поле и наоборот, например, датчики переменных магнитных полей, трансформаторы напряжения, генераторы переменного тока. Такие устройства могут быть получены на основе мультиферроиков - материалов, которые объединяют в себе одновременно магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения. К таким материалам относится $LuFe_2O_4$, в котором магнитное упорядочение наблюдается при 240°C, а зарядовое - 350°C. Кроме того, для применения необходимы тонкие пленки $LuFe_2O_4$, перспективным методом синтеза которых является химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлорганических прекурсоров (MOCVD).

Фаза $LuFe_2O_4$ является термодинамически устойчивой лишь в узком диапазоне низких парциальных давлений кислорода, что налагает связанные с этим синтетические трудности. Необходимое парциальное давление кислорода можно создавать, используя трехфазные смеси (геттеры) из системы Lu_2O_3 – Fe_2O_3 – Fe. Одним из возможных геттеров является $FeO+Fe_3O_4+LuFe_2O_4$ или полностью идентичный ему двухфазный $FeO+Fe_3O_4$. Поэтому целью данной работы является получение тонких пленок $LuFe_2O_4$ методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлорганических прекурсоров (MOCVD) и отжига в присутствии геттера $FeO+Fe_3O_4$ для задания фиксированного низкого парциального давления кислорода, а также выявление особенностей тонкопленочного состояния по сравнению с керамическим.

Синтез керамических образцов $LuFe_2O_4$ проводили по двухстадийной методике. На первом этапе проводили восстановление в присутствии геттера Fe+FeO синтезированной методом химической гомогенизации из раствора с использованием беззольных фильтров прекурсорной таблетки с соотношением Fe:Lu=2:1 при 1000˚C 30 часов. На втором этапе проводили окисление полученной таблетки в присутствии геттера $FeO+Fe_3O_4$ в откачанной кварцевой ампуле при 1000˚C 30 часов. Таким методом синтезированы однофазные керамические образцы $LuFe_2O_4$. По результатам рентгеновской дифракции определены параметры элементарной ячейки: a = 3,433(1) Å, c = 25,242(4) Å.

Для получения тонких пленок $LuFe_2O_4$ предложена двухстадийная методика, совмещающая метод MOCVD и фазообразующий отжиг в присутствии гетерогенной смеси $FeO+Fe_3O_4$. В качестве летучих прекурсоров для CVD использовали дипивалоилметанаты железа и лютеция. На первой стадии получали аморфные пленки с соотношением Fe:Lu, близком к 2:1. Аморфное состояние пленок подтверждено методами рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии. По результатам фазообразующего отжига показано, что (00L)-ориентированная тонкая пленка $LuFe_2O_4$ на подложке (111) YSZ образуется при температурах отжига 800-1000°C в присутствии FeO/Fe_3O_4. Наилучшая кристаллизация пленки $LuFe_2O_4$ наблюдается при 900°C, что, видимо, связано с одновременным наложением двух факторов: при более высокой температуре происходит практически полная потеря железа из состава пленки в связи с его высокой летучестью при пониженных давлениях, а при температурах, меньших 900°C, затрудняется фазообразование $LuFe_2O_4$, поскольку фаза устойчива лишь при высоких температурах.

По результатам сравнения ренгенограмм керамического и тонкопленочного образцов $LuFe_2O_4$ не выявлено никаких особенностей, проявляющихся в сдвигах ренгеновских линий, из чего можно сделать предположение, что пленки $LuFe_2O_4$ находятся в релаксированном состоянии, несмотря на ориентированный рост на подложке (111) YSZ.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Росляков И.В.[*, **], Гордеева Е.О.[**], Напольский К.С.[*, **]

[*] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
e-mail ilya.roslyakov@gmail.com

[**] *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Идеальную структуру пористых пленок анодного оксида алюминия (АОА) можно представить как систему цилиндрических каналов, которые располагаются по нормали к подложке, а в плоскости образца формируют двумерную гексагональную сетку. Благодаря уникальной морфологии в сочетании с высокой термической и химической стабильностью данный материал является основой для создания газовых и жидкостных мембран, матриц для формирования одномерных наноструктур, подложек для газовых сенсоров и т.д. Необходимо отметить, что упорядочение пор в гексагональную сетку наблюдается лишь в узком интервале условий эксперимента, а движущая сила происходящих при этом процессов доподлинно не известна.

В настоящей работе электрохимические аспекты упорядочения АОА исследованы методом линейной вольтамперометрии (рис. 1а). На зависимостях плотности тока (j) от напряжения (U) отчетливо видны различия при использовании в качестве рабочего электрода исходного алюминия (сплошная линия) и алюминия с пористым оксидным слоем толщиной ~ 30 мкм на его поверхности (пунктирная линия). Зависимости $j(U)$ близки вплоть до U ~ 55 В, после чего плотность тока во втором случае оказывается значительно меньше. Это позволяет связать ход кривой при больших напряжениях с диффузионно ограниченной скоростью подвода реагента к поверхности электрода. Наличие пористого оксидного слоя толщиной 30 мкм уменьшает диффузионный поток ионов через каналы уже при малых напряжениях анодирования, тогда как использование исходной алюминиевой фольги требует продолжительного окисления в процессе развертки напряжения для перехода реакции в диффузионный режим.

Согласно упрощенной модели ионного транспорта в узких каналах АОА режим ограниченной диффузии характеризуется линейной зависимостью плотности тока анодного окисления от обратной толщины пористой пленки. Подобное поведение наблюдается в случае анодного окисления при $U = 120$ В. Напротив, плотность тока при $U = 40$ В постоянна в течение всего эксперимента и не зависит от толщины формируемой оксидной пленки.

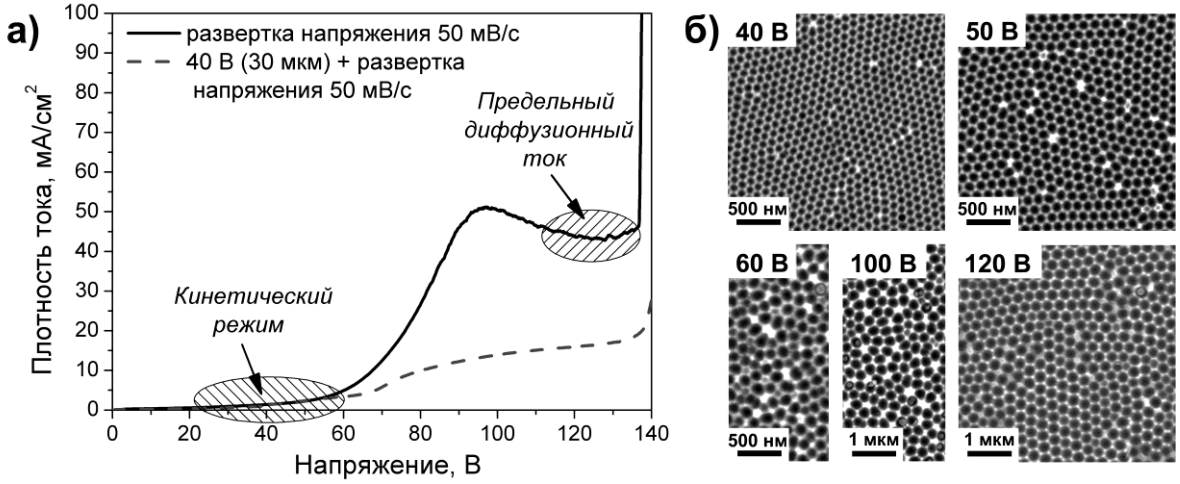


Рис. 1. (а) Данные линейной вольтамперометрии в 0,3 М щавелевой кислоте при температуре ~ 1 °С и скорости развертки 50 мВ/с. (б) Морфология поверхности алюминия по данным РЭМ после удаления пористой оксидной пленки, сформированной при различных напряжениях.

Таким образом, можно заключить, что скорость формирования АОА при больших напряжениях и плотностях тока ограничивается диффузией ионов, участвующих в электрохимической реакции, из объема электролита в приэлектродную область через пористый оксидный слой. Напротив, медленный рост АОА при малых напряжениях не лимитируется диффузией электроактивных частиц даже при толщинах мембраны ~ 100 мкм. В данном случае определяющую роль играет кинетика электромиграции заряженных частиц через плотный барьерный слой на границе металл/оксид.

На изображениях поверхности алюминия после удаления оксидной пленки (рис. 1б) отчетливо видно, что домены с гексагональной упаковкой пор присутствуют в структуре вплоть до U = 50 В, а в диапазоне 60-100 В каналы располагаются абсолютно хаотично. При дальнейшем росте напряжения степень упорядоченности системы пор вновь увеличивается, однако размер областей с регулярным расположением каналов оказывается несколько меньше, чем при U = 40 В. Сопоставляя морфологию образцов с зависимостями $j(U)$, можно прийти к заключению, что рост оксидной пленки в кинетическом режиме (U = 40-50 В) или режиме предельного диффузионного тока (U = 120-140 В) является необходимым условием для формирования гексагональной упаковки каналов в плоскости образца. Данные режимы формирования оксидной пленки являются наиболее предпочтительными для обеспечения одинаковой скорости роста соседних каналов. В случае смешанного режима анодирования упорядочение пористой структуры не наблюдается из-за неоднородного фронта роста АОА вследствие различной концентрации электролита у основания прямых каналов и пор с ветвлениями в их верхней части.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-08-09012) и проекта РНФ № 14-13-00809. И.В. Росляков благодарит за поддержку Совет по грантам Президента РФ (СП-758.2015.1).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ЛИТИЯ

Рулев А.А., Семененко Д.А., Иткис Д.М.

[*] *Факультет Наук о Материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail a.rulev@fmlab.ru*

[**] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Металлический литий является наиболее желанным анодным материалом для современных литий-ионных и разрабатываемых литий-воздушных и литий-серных аккумуляторов. К сожалению, на данный момент его применение ограниченно из-за того, что при электроосаждении литий образует дендриты, которые приводят к необратимой потере емкости и короткому замыканию. В качестве одного из методов решения этой проблемы было предложено использование неэлектроактивных катионов[1]. Нами было предложено использование тетрабутиламмония в качестве такого катиона. При помощи электрохимических методов была исследована стабильность тетрабутиламмония при потенциале осаждения лития. Так же его стабильность была исследована при помощи РФЭС-спектроскопии. Так же было изучено влияние добавки тетрабутиламмония на массоперенос ионов лития в электролите. Увеличение концентрации тетрабутиламмония уменьшает долю миграционного тока и увеличивает долю диффузионного тока. Таким образом уменьшается неоднородность линий тока, что приводит к более гладкой морфологии осажденного лития. Ослабление роста дендритов было показано при помощи *in situ* оптической микроскопии (Рисунок 1), а так же электрохимическими методами. Полученные результаты позволяют сделать вывод о высокой роли неоднородности электрического поля вблизи электрода в процессе роста дендритов.

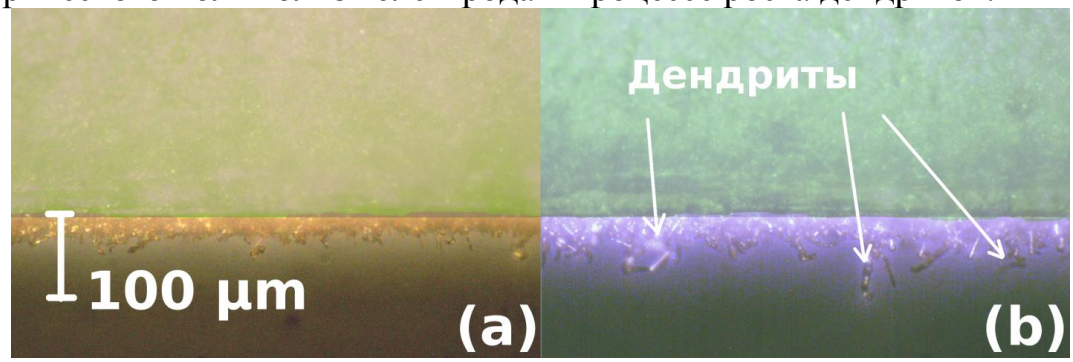


Рисунок 1 Микрофотографии поверхности электрода после осаждения лития (a) в присутствии и (b) отсутствии тетрабутиламмония

(1) Ding, F.; Xu, W.; Graff, G. L.; Zhang, J.; Sushko, M. L.; Chen, X.; Shao, Y.; Engelhard, M. H.; Nie, Z.; Xiao, J.; Liu, X.; Sushko, P. V; Liu, J.; Zhang, J.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (11), 4450–4456.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА ЖЕЛЕЗОМОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА ДО ФОРМАЛЬДЕГИДА

Петухова К.А., Румянцев Р.Н., Жуков А.Б., Ильин А.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, Россия, e-mail: rrn@isuct.ru

Анализ рынка катализаторов для синтеза формальдегида показывает, что такие предложения весьма ограничены. Наиболее эффективно себя зарекомендовали и используются на всех производствах в России каталитические системы трех производителей Perstorp, Haldor Topsoe, Sud-Chemie. Следует обратить внимание, что все фирмы расположены в странах Евросоюза (Швеция, Дания, Германия), что является угрозой для промышленности нашей страны в связи с нестабильностью мировых рынков и введением ограничений на поставку различной продукции. В свете проводимой политики по импортозамещению и внедрению отечественных технологий, работы посвященные разработкам российских аналогов катализаторов являются весьма актуальными. Литературный обзор и патентный поиск по данной тематике показал, что в России это направление исследований развивалось коллективом авторов под руководством Г.К. Борескова в Институте катализа, в период с 60-х по 80-е годы [1,2]. Работы данного коллектива посвящены изучению активного компонента данных катализаторов, исследованию влияния состава железомолибденовых катализаторов на их активность, влиянию оксидов переходных элементов (IV) периода на активность и селективность реакции окисления метанола до формальдегида. В последнее время появилось достаточно много работ опубликованных коллективом авторов из Украинского государственного химико-технологического университета [3,4]. В своих работах авторы, на основании теоретических и экспериментальных исследований, разрабатывают операционные и технологические модели синтеза железомолибденового катализатора методом осаждения. В зарубежной литературе исследуются промотированные Fe-Mo катализаторы различного состава [5,6]. В патентах [7,8] рассматривается влияние добавок хрома и молибдата церия на механическую и термическую устойчивость системы. Следует обратить внимание, что для синтеза катализаторов во всех рассматриваемых случаях используется метод осаждения. Однако, этот метод обладает рядом недостатков, к основным из которых можно отнести наличие большого количества сточных вод и газовых выбросов, которые необходимо утилизировать. Для синтеза неорганических катализаторов хорошо зарекомендовал себя метод механохимического синтеза, который

позволяет минимизировать или исключить образование сточных вод и газообразных выбросов, а также снизить температуру и время дальнейшей термической обработки.

Целью настоящей работы является исследование условий образования молибдата железа $Fe_2(MoO_4)_3$ (основного компонента Fe-Mo катализаторов) в условиях предварительной механической активаии исходных компоненов. Для синтеза молибдата железа использовались оксиды железа (α-Fe_2O_3) и молибдена (α-MoO_3), гетит (FeOOH) и молибдат аммония ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}*4H_2O$). Предварительная обработка кмпонентов проводилась в ролико-кольцевой вибрационной и планетарной мельницах в течение 60 минут. С помощью методов рентгенофазового и синхронного термического анализов установлено, что при использовании в качестве исходного сырья оксидов железа и молибдена процесс образования молибдата железа протекает при более мягких условиях, т.е. при более низкой температуре и менее длительном прокаливании, чем при использовании в качестве сырья гетита и молибдата аммония. Лучшие показатели достигаются при использовании планетарной мельницы. Образцы, приготовленные в планетарной мельнице, имеют более мелкий размер кристаллитов и больший уровень дефектности, что должно благоприятно сказывается на их каталитической активности.

Таким образом, в работе показано благоприятное влияние механической активации на синтез молибдата железа.

Работа выполнена при поддержке ФСР (грант «Умник-2014»)

[1] Боресков Г.К., Коловертнов Г. Д., Кефели Л. М., Плясова Л. М., Каракчиев Л. Г., Мастихин В. М., Попов Б. И., Дзисько В. А., Д.В.Тарасова *Кинетика и катализ 7(1) (1966) 144-150.*

[2] Попов Б. И., Абаулина Л. И., Кустова Г. Н., Клевцова Р. Ф. Бибин В. Н., Боресков Г.К. *Докл. АН СССР 221(6) 1975 1359-1362*

[3] Костынюк А. О., Николенко Н. В. *Вопр. химии и хим. Технологии 5 (2009) 25-32.*

[4] Гутенуар Ф., Калашников Ю. В., Костынюк А. О., Николенко Н. В. *Неорганические материалы 50(11) (2014) 1231-1237*

[5] Конка Э., Рубини К., Марки М. *Пат.РФ №2388536, опубл. 10.05.2010*

[6] Шохирева Т.Х.; Юрьева Т.М.; Демешкина М.П.; Скоморохова Н.Г.; Шкуратова Л.Н. *Пат.РФ №2047356 опубл. 10.11.1995*

[7] Bowker M., Holroyd R., Elliott A., Morrall P., Alouche A., Entwistle C., Toerncrona A. *Catalysis Letters 83(3-4) (2002)*

[8] Klissurski D., Rives V., Y Pesheva, Mitov I., Abadzhjieva N. *Catalysis Letters 18 (1993) 265-271*

СТРУКТУРА, ТОПОТАКСИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ПРОВОДИМОСТЬ СЛОИСТОГО $K_{2-x}Ni_2TeO_6$

Рыжакова А.П., Налбандян В.Б., Шукаев И.Л., Ковалёва Е.В.

Химический факультет Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия, e-mail a.ryzhakova@mail.ru

Соединение $K_2Ni_2TeO_6$ было впервые получено в работе М.А. Евстигнеевой [1], но быстрая гидратация на воздухе воспрепятствовала его структурному анализу и изучению свойств. В данной работе эта фаза воспроизведена и изучена более подробно благодаря защите от атмосферы. Исходными веществами служили карбонат калия, основный карбонат никеля и диоксид теллура. Навески реагентов перетирали, прессовали и обжигали на воздухе, ступенчато повышая температуру от 550 до 800–840 °C с промежуточными перетираниями. На заключительном этапе спекали пластины размером 28×10×(2–5) мм^3 в засыпке того же состава в течение 3–4 часов, после чего резко охлаждали и упаковывали. Для рентгеновского исследования обломок керамики быстро перетирали, упаковывали в кювету дифрактометра и герметизировали полуцилиндической крышкой из прозрачной плёнки. Использовали медное Kα-излучение, дифрактометр ARL X'tra, полнопрофильный анализ в среде GSAS (рис. 1).

Как и предполагалось [1], структура (рис. 2) основана на бруситоподобных кислородно-октаэдрических слоях $(Ni_2TeO_6)^{2-}$ с катионами калия в межслоевых призмах (семейство P2). Упорядочение Ni и Te по сотовому типу приводит к сверхструктуре с увеличением гексагонального параметра *a* в $\sqrt{3}$ раз. По способу укладки слоёв (Ni над Ni, Te над Te, пр. гр. $P6_3/mcm$) соединение аналогично $Na_2Ni_2TeO_6$ и отличается от остальных $Na_2M_2TeO_6$ (M = Mg, Co, Zn) [2].

Более крупный размер катиона калия по сравнению с натрием ведёт к двум важным особенностям:

– $K_2Ni_2TeO_6$, в отличие от совершенно негигроскопичного $Na_2Ni_2TeO_6$, быстро впитывает влагу с увеличением межслоевого расстояния от 6,21 до 6,93 Å (рис. 3); при этом сохраняется прежний тип упаковки;

– зелёный стехиометрический $K_2Ni_2TeO_6$ выше 800 °C легко теряет калий, превращаясь в чёрный катиондефицитный $K_{2-x}Ni_2TeO_6$; по-видимому, это связано с сильным отталкиванием калий-калий вдоль короткой псевдотрансляции a_0=3,03 Å; у натриевого аналога такого не наблюдалось; смешанновалентный продукт имеет повышенную электронную проводимость.

Окислительное извлечение калия, совмещённое с гидратацией, проводили также действием избытка брома в водном растворе (рис. 3). Для подавления гидролиза использовали 2M раствор K_2CO_3.

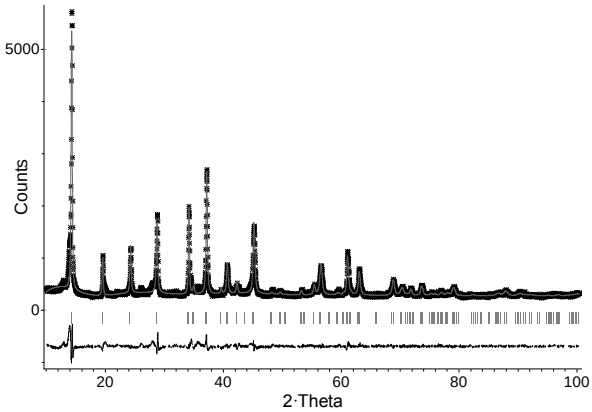


Рис. 1. Дифрактограмма $K_2Ni_2TeO_6$. Звёздочки – эксперимент, тёмная линия сверху – расчёт, внизу – разностный профиль.

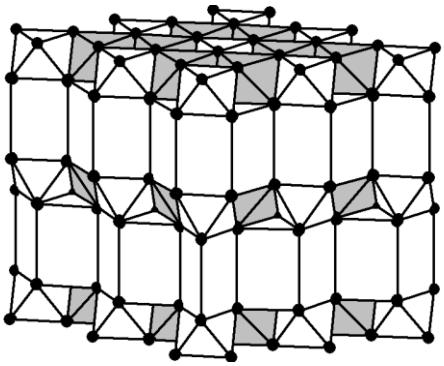


Рис. 2. Кристаллическая структура $K_2Ni_2TeO_6$. Серые октаэдры – NiO_6, белые октаэдры – TeO_6, призмы частично заселены ионами калия

Электропроводность зелёных стехиометрических $A_2Ni_2TeO_6$ (A = Na, K) преимущественно ионная. На рис. 4 показана температурная зависимость проводимости $K_2Ni_2TeO_6$. Она существенно ниже, чем у натриевого аналога и описывается энергией активации 42,5 кДж/моль. Фазы со смешанной электронно-ионной проводимостью могут представить интерес как электродные материалы.

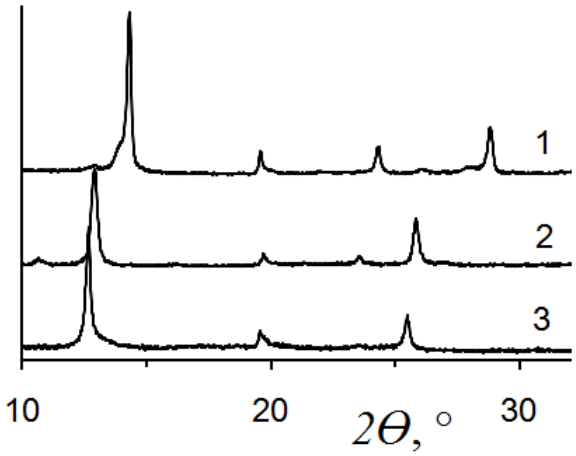


Рис. 3. Дифрактограммы $K_2Ni_2TeO_6$: 1 – исходного; 2 – после гидратации; 3 – бромированного в растворе K_2CO_3

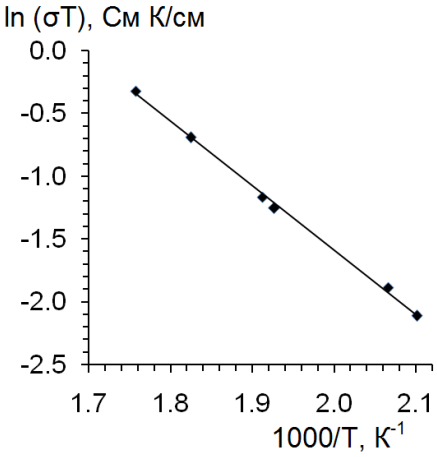


Рис. 4. Проводимость $K_2Ni_2TeO_6$

Работа поддержана РФФИ, грант 14–03–01122

[1] М.А. Евстигнеева. Дисс. … канд. хим. наук. Ростов-на-Дону. ЮФУ. 2013.

[2] M.A. Evstigneeva, V.B. Nalbandyan, A.A. Petrenko, B.S. Medvedev, A.A. Kataev. *Chem. Mater. 23(5) (2011) 1174–1181.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК ФТОРИДОВ РЗЭ ИЗ РАСТВОРОВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рыжков Н. В., Гребенюк Д. И., Цымбаренко Д.М.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail ryzhknikolaj@gmail.com

Фториды редкоземельных (РЗЭ), щелочноземельных (ЩЗЭ) и щелочных элементов (ЩЭ) обладают уникальными оптическими характеристиками — низким показателем преломления (n =1.3-1.6) и высокой прозрачностью в диапазоне от глубокого ультрафиолета до ИК-области. Перспективы расширения диапазона функциональных свойств фторидных материалов открывают многослойные тонкопленочные гетероструктуры и пленки многокомпонентных фторидов ЩЭ, ЩЗЭ и РЗЭ.

Цель настоящей работы – разработать методику получения высококачественных плёнок фторидов РЗЭ, ЩЗЭ и ЩЭ, композитов и гетероструктур на их основе.

Метод химического осаждения из раствора металлорганических соединений (MOCSD) в настоящее время является одним из наиболее технологичных и дешевых методов получения тонких пленок. В рамках этого метода можно точно задавать компонентный состав пленок и в широких пределах варьировать условия осаждения, процессы нанесения пленки, фазообразования и кристаллизации могут быть проведены в кардинально различающихся условиях.

В настоящий момент в качестве объектов исследования выбраны пленки фторидов лантана, иттрия, кальция и стронция. Исходными соединениями для получения фторидов методом MOCSD были выбраны трифторацетаты соответствующих металлов.

Трифторацетаты (TFA^-) синтезировали по стандартной методике – обменной реакцией между карбонатом металла и трифторуксусной кислотой с последующим упариванием раствора до получения твёрдой соли. Методом термического анализа исследован характер разложения полученных соединений при нагревании, установлен их гидратный состав.

В качестве прекурсоров для нанесения плёнок использовали растворы трифторацетатов в изопропиловом спирте и глицерине, а также растворы разнолигандных комплексов трифторацетатов РЗЭ с моноэтаноламином (mea) и диглимом (diglyme). Процесс термического разложения прекурсоров изучен методом термического анализа. Методом рентгеновской дифракции установлено, что при температуре 400°С преобладающими продуктами

разложения $La(TFA)_3$, $La(TFA)_3(mea)_3$, $Y(TFA)_3$, $Y(TFA)_3(mea)_2$ и $Y(TFA)_3(mea)$ являются фториды соответствующих РЗЭ.

Для получения тонких пленок LaF_3 и YF_3 на монокристаллические подложки (111) Si накапывали раствор прекурсора (spin-coating) с последующей сушкой на воздухе. Полученные прекурсорные пленки отжигали при температурах 400-600°C на воздухе и в атмосфере аргона.

По данным РФА плёнки YF_3 при отжиге и на воздухе и в аргоне подвергаются пирогидролизу с образованием поликристаллические плёнки YOF. В то же время, пленки LaF_3 при отжиге при 400°C в аргоне сохраняется, и переходит в LaOF при более высокой температуре 500-600°C(рис.1).

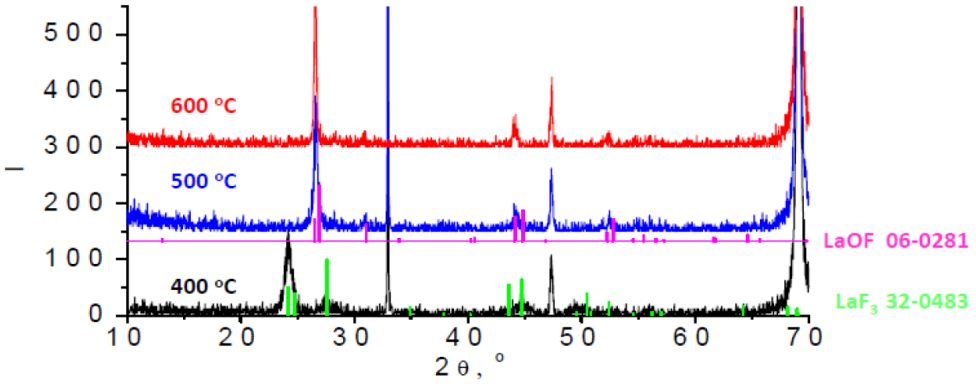


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ плёнок «LaF_3», отжиг в аргоне, 3 часа.

Толщина образцов и морфология поверхности полученных плёнок исследована методом атомно-силовой микроскопии(рис.2). По данным АСМ о размерах кристаллических зёрен исследована кинетика кристаллизации фторида лантана при 400 °C.

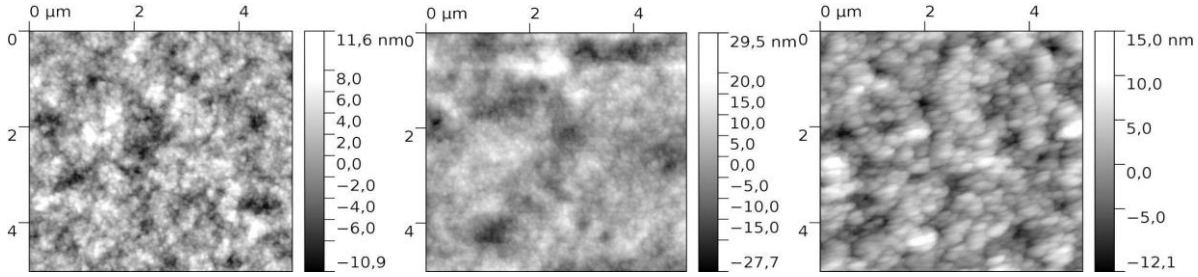


Рис.2. Морфология поверхности плёнок LaF_3, отожжённых при 300°C на воздухе в течение А – 3-ёх часов, Б – 5-ти часов и В – 15-ти часов

Для получения пленок CaF_2 и SrF_2 прекурсорную пленку наносили на монокристаллическую подложку методом вытягивания (dip-coating) из раствора $Ca(TFA)_2(mea)x$ и $Sr(TFA)_2(mea)x$ и отожжены при 300 и 400˚C на воздухе. Проведён рентгенофазовый анализ полученных образцов.

Для удаления примеси углерода в плёнке, а также повышения её кристалличности планируется провести эксперименты по отжигу плёнок при более высоких температурах, двухступенчатому отжигу в аргоне и на воздухе, а также эксперименты по дополнительной активации разложения прекурсорных плёнок УФ-излучением.

КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ Na_2O-P_2O_5-CaO, ИЗГОТОВЛЕННАЯ ИЗ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ И СОЛИ НАТРИЯ

Рыжов А.П., Саиджонов Б.М., Сафронова Т.В.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail R_alex94@mail.ru

Кость имеет довольно сложное строение и разнообразный тканевый состав. Основными элементами неорганической составляющей кости являются кальций и фосфор. Именно поэтому материалы на основе кальцийфосфатных соединений применяются для лечения дефектов костной ткани. Существует большое число таких материалов, успешно применяемых в восстановительной хирургии, однако вопрос поиска новых материалов в данном направлении остаётся актуальным.

Целью настоящей работы являлось получение керамики на основе порошковых смесей, содержащих ГАП и соли натрия: Na_2CO_3, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, которые являются прекурсорами Na_2O, $Na_4P_2O_7$ и $NaPO_3$ соответственно, а также изучение фазового состава и свойств полученных образцов.

Предварительно измельченные исходные соли и дезагрегированный порошок ГАП смешивали, используя 4-хкратное пересыпание. Содержание солей в порошковых смесях соответствовало содержанию оксида натрия в керамическом материале равному 25 мольн. % (таб.1).

Таблица 1.
Содержание солей в порошковых смесях, % масс.

ГАП	Na_2CO_3	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	$NaH_2PO_4 \cdot {}_2H_2O$
100	-	-	-
96	4	-	-
88	-	-	12
75	-	25	-

Полученные порошковые заготовки в виде таблеток диаметром 12 мм и высотой 1,5-2 мм обжигали в течение 2-х часов при температуре в интервале 500-1200 ºС с шагом 100 ºС/мин и со скоростью нагрева 5 ºС.

Для полученных при различных температурах обжига образцов керамики были определены зависимости плотности, усадки и изменения массы от температуры, исследована эволюция фазового состава. Использованные в заданном количестве фосфаты натрия играли роль добавок, обуславливающих протекание спекания по жидкофазному механизму. Образование новых фаз при обжиге позволяет утверждать, что формирование керамических материалов происходит в результате спекания, сопровождающегося химической реакцией.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФТОРИДОФОСФАТА КАЛИЯ И ВАНАДИЯ

Самарин А. Ш.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail samarinchem@gmail.com

Фторидофосфаты переходных металлов $AVPO_4F$ (A = Li, Na), относящиеся к структурному типу таворита, являются перспективными катодными материалами для металл-ионных аккумуляторов [1, 2]. Ввиду значительно большего ионного радиуса K^+ фторидофосфат $KVPO_4F$ кристаллизуется в структурном типе калий-титанил фосфата (КТФ) [3].

Цель данной работы – синтез и исследование кристаллической структуры фторидофосфата $KVPO_4F$.

Образцы $KVPO_4F$ получены путем двухстадийного синтеза с привлечением метода сублимационной сушки для гомогенизации прекурсоров. Все полученные образцы являются однофазными. Уточнение кристаллической структуры $KVPO_4F$ методом Ритвельда по данным рентгеновской дифракции (Cu-Kα излучении и λ = 1,5406 Å.) подтвердило изоструктурность КТФ (пространственная группа $Pna2_1$ a = 12.8221(4) Å, b = 6.3966(2) Å, c = 10.6114(3) Å, V = 870.10(3) Å^3; χ^2 = 1.59, R_p = 5.11%, R_{wp} = 6.69%). Кристаллическая структура построена из соединенных вершинами октаэдров VO_4F_2, образующих зигзагообразные цепочки, связанные между собой тетраэдрами PO_4 в прочный трехмерный каркас, в протяженных полостях которого находятся атомы калия. Степень окисления ванадия подтверждена методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов. Методом инфракрасной спектроскопии, проведенной подтверждена химическая формула материала, показано отсутствие адсорбированной и/или кристаллизационной H_2O, а также гидроксильных групп.

Химический состав образцов подтвержден методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИП) и локальным рентгеноспектральным анализом на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ-ЛРСА) с коррекцией аббревиации при рабочем напряжении 120 кВ. В $KVPO_4F$ соотношение K:V:P составляет 1.00(5):1.10(8):1.13(5), что соответствует в пределах допустимой погрешности приписываемой химической формуле. Морфология частиц перечисленных материалов изучена методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) Частицы материала имеют овальную форму с линейными размерами 100÷500 нм. Содержание остаточного углерода в

образцах установлено методом термогравиметрии (ТГ) в атмосфере воздуха не превышает 5% масс.

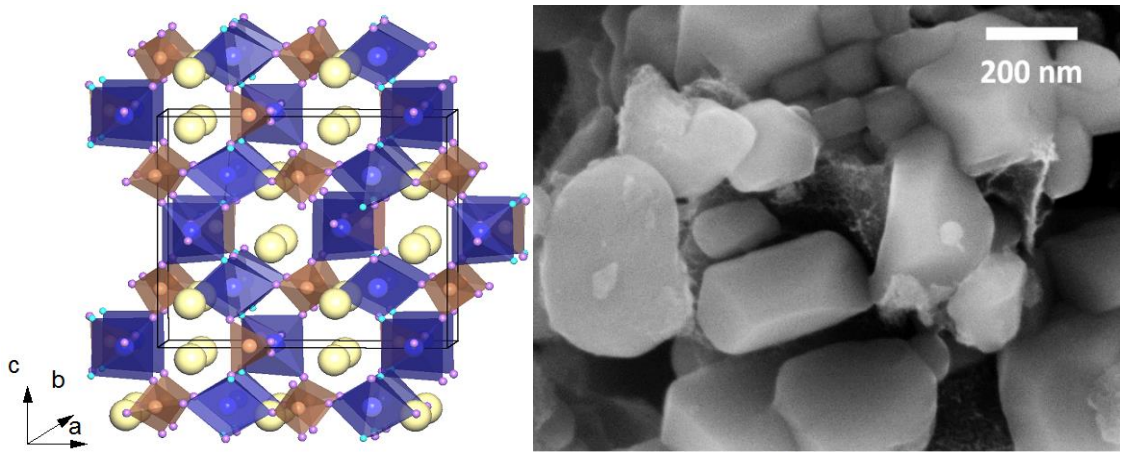


Рис.1 А) Структура КТФ, желтым обозначены атомы калия, голубым атомы фтора, синим – октаэдры VO_4F_2, коричневым – тетраэдры PO_4.
Б) Микрофотография $KVPO_4F$, полученная методом РЭМ (увеличение 50000 раз).

[1] J. Barker et al. Journal of Power Sources 146 (2005) 516–520
[2] J. Barker et al. Journal of The Electrochemical Society, 151 (2004) A1670-A1677.
[3] R.J. Bolt and P. Bennema. Journal of Crystal Growth 102 (1990) 329–340.

АРМИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ МОНОГИДРООСФАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ α-$Ca_3(PO_4)_2$

Ситанская А.В., Кнотько А.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail sitanskaya@yandex.ru

Задачей исследования являлось установление физико-химических закономерностей формирования фазового состава, микроструктуры и свойств реакционно-твердеющих кальций-фосфатных цементов содержащих высокорезорбируемую фазу брушита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Это, как ожидается, поможет в создании нового класса резорбируемых высокопрочных материалов для заполнения обширных дефектов сложной формы, способных нести нагрузки, характерные для опорно-двигательного аппарата и к полной регенерации костной ткани в зоне имплантации.

Выбор α-$Ca_3(PO_4)_2$ (α-ТКФ) в качестве твердой фазы является достаточно необычным приемом при получении брушитных цементов, поскольку она обладает повышенной в сравнении с β-ТКФ реакционной способностью, что уменьшает время схватывания цемента (для компенсации этого негативного фактора в состав жидкости затворения планируется введение специальных добавок модификаторов, например, цитратов, увеличивающих время схватывания), однако α-ТКФ представляется привлекательным с точки зрения механических характеристик получаемых композитов.

Фосфат кальция был синтезирован с использованием следующей цепочки превращений:

1) $Ca(NO_3)_3+(NH_4)_2HPO_4+2H_2O=CaHPO_4*2H_2O+2NH_4NO_3$

2) $2CaHPO_4=Ca_2P_2O_7$ (600°C,30 мин)

3) $CaCO_3+Ca_2P_2O_7=\alpha\text{-}Ca_3(PO_4)_2+CO_2$ (1200°C, 6 часов)

Схватывание цемента происходило по реакции:

$\alpha\text{-}Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 = 3CaHPO_4$

По данным РФА полученный продукт этой реакции представлял собой преимущественно монетит ($CaHPO_4$) с примесью брушита ($CaHPO_4*2H_2O$). В то же время, согласно литературным данным при использовании β-$Ca_3(PO_4)_2$ получается преимущественно брушитный цемент. Наблюдаемое различие может быть связано с наибольшей активностью альфа-фазы по сравнению с бета.

Также в работе был проведен синтез фосфатных цементов, содержащих базальтовое волокно промышленного производства и то же волокно, подвергнутое окислительному отжигу при 500°C на воздухе. Как было показано в предыдущем исследовании, такой отжиг приводит к повышению основности поверхности волокна. Микроструктура контактной зоны волокна и цементной матрицы была исследована методами РЭМ и РСМА.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-29-04871 офи-м).

ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ДЛЯ МРТ-ВИЗУАЛИЗАЦИИ ОПУХОЛЕЙ

Скориков А.С.[*], Абакумов М.А.[*], Сёмкина А.С.[**]

[*] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail alexander.skorikov@gmail.com*

** *Российский научно-исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова, 117997, Москва, Россия*

Поиск новых методов диагностики и терапии злокачественных опухолей является важнейшей проблемой современной науки. Магнитные наночастицы (МНЧ) способны увеличивать эффективность визуализации опухолей методом магнитной резонансной томографии (МРТ) – одним из важнейших методов диагностики новообразований на сегодняшний день. Также они могут быть использованы для направленной доставки противоопухолевых препаратов, что открывает возможности для одновременной визуализации и терапии опухолей.

Целью данной работы являлось получение и характеризация биосовместимых МНЧ оксида железа, способных эффективно увеличивать контраст на T2-взвешенных изображениях МРТ.

Магнитные наночастицы оксида железа были получены термическим разложением ацетилацетоната железа (III) в бензиловом спирте. Покрытие БСА осуществлялось путем его адсорбции на поверхности частиц с последующей перешивкой глутаровым альдегидом. Исследование морфологии проводилось с помощью просвечивающей электронной микроскопии с параллельным элементным анализом методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Частицы были фракционированы с помощью гель-хроматографии на носителе Sepharose CL-6B. Гидродинамический диаметр и ζ-потенциал были определены с помощью метода динамического светорассеяния. Покрытие полиэтиленгликолем (ПЭГ) осуществлялось при помощи связывания его по карбоксильным группам белка в условиях карбодиимидной активации. Токсичность частиц определялась методом МТТ на клетках эмбриональных фибробластов человека HF, клетках глиобластомы человека U251 и глиомы крысы C6.

В результате проделанной работы были получены МНЧ оксида железа, стабилизированные покрытием БСА для обеспечения устойчивости частиц к агрегации в водных растворах и снижения их токсичности. Выделены фракции частиц со средними гидродинамическими диаметрами 85 нм

(фракция I) и 36 нм (фракция II). Было установлено, что частицы имеют структуру типа ядро-оболочка. Для обеспечения биосовместимости МНЧ проводили конъюгацию белковой оболочки МНЧ с молекулами ПЭГ. Было показано, что МНЧ, покрытые оболочкой из ПЭГ и БСА, оказались менее токсичными по сравнению с МНЧ, покрытыми только молекулами БСА. Эксперименты МРТ показали высокую Т2-релаксивность частиц (271 $мМ^{-1}с^{-1}$ для фракции I, 171 $мМ^{-1}с^{-1}$ для фракции II). На модели глиомы С6 крысы было показано, что полученные частицы позволяют визуализировать опухоль, причем частицы меньшего размера оказались более эффективными в этом аспекте.

Получены и охарактеризованы биосовместимые МНЧ оксида железа. Продемонстрирована эффективная визуализация глиомы С6 крысы с помощью полученной системы. Работа была выполнена при поддержке грантов РНФ №14-15-00698, РФФИ №13-04-01383.

РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЙ ОТЖИГ ПЛЕНОК VO2, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ MOCVD

Соболь А.Г., Макаревич А.М.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail sobol1995@mail.ru

Диоксид ванадия VO_2 – вещество, претерпевающее при температуре 68°C переход диэлектрик-металл, обусловленный изменением структуры кристаллической решетки. Наибольший интерес представляют тонкие структурированные пленки диоксида ванадия, которые могут претерпевать гораздо большее количество циклов перехода металл-диэлектрик, нежели большой кристалл. В основном, пленки VO_2 получают ионным напылением, которое, несмотря на неплохое качество пленок, является затруднительным и затратным. Поэтому разработка менее требовательных химических способов синтеза пленок является актуальной задачей.

Методом MOCVD были синтезированы пленки VO_2/r-Al_2O_3. Исследование полученных образцов рентгенофазовым анализом подтвердило образование фазы VO_2 во всем слое пленки; поверхность пленки обладает высокой степенью кристаллического совершенства, наблюдается согласованная ориентация кристаллитов, что положительно сказывается на транспортных свойствах в рамках перколяционной модели. Изучение контакта пленка-подложка привело к обнаружению пор в пленке на границе VO_2 – Al_2O_3. В приграничном слое пленки обнаружено образование слоя с гексагональной ячейкой, что может быть объяснено явлением эпитаксиальной стабилизации кристаллитов. Все образцы обладают переходом диэлектрик-металл: сопротивление пленок изменяется до 4 порядков, отражательная способность в ИК-области возрастает в 14 раз для лучшего образца (Рис.1). Таким образом, метод MOCVD применим для получения биаксиально-текстурированных пленок диоксида ванадия, обладающих выраженным переходом диэлектрик-металл.

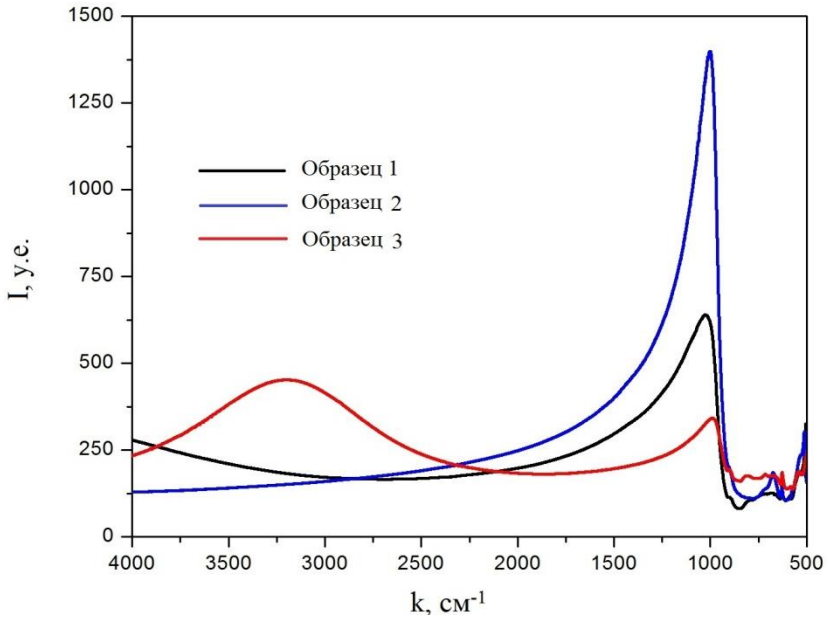


Рис.1. Спектры отражения пленок при 90°С

Также было изучено влияние параметров отжига на свойства и структуру осаждаемых пленок. Отжиг проводился при температурах 550, 575, 600, 625 и 650°С и продолжительностью в пределах от 15 до 120 минут. Исследование морфологии получаемых образцов показало, что повышение длительности отжига приводит к спеканию кристаллитов между собой и увеличению их размеров, что в случае температуры 575°С приводит к ожидаемому понижению ширины петли гистерезиса. При этом повышение температуры в некоторых пределах ведет к улучшению рекристаллизации. Кроме того, было выявлено наличие конкурирующего рекристаллизации процесса – образование окисленных фаз. Пленки, отожженные при 625°С, показывают низкую амплитуду перехода, а пленка, отожженная при 650°С, ввиду своей разрозненной морфологии не обладает выраженным переходом. Таким образом, показано, что для достижения лучших характеристик ДМ перехода в пленках VO_2/r-Al2O_3 следует использовать продолжительное время отжига (~1 час) и температуры до ~600°С, так как в этих условиях достигается баланс между «чистотой» VO_2 и эффективной рекристаллизацией. Наилучшие показатели, полученные в рамках работы – 4.5 порядка изменения сопротивления (550°С, 30мин) и 1.3 градуса ширина петли (600°С, 1ч).

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕРБИЯ С ФЕНАНТРОЛИНОМ

Солодухин Н.Н.*, Уточникова В.В.**

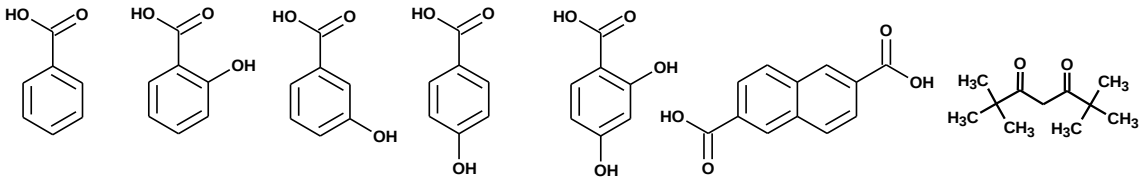
* Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
email: Nikolay.Solodukhin@gmail.com

*** Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

В последнее время возрастает интерес к применению люминесцирующих материалов в качестве люминесцентных меток, и особое место среди таких соединений занимают соединения с температурно-зависимой люминесценцией. Для ряда применений необходимы вещества, интенсивность люминесценции которых увеличивалась бы при охлаждении. В качестве таких веществ могли бы выступать $Tb(L)_3(Q)$, где HL – анион, которой отвечает за сенсибилизацию люминесценции, а Q – нейтральный лиганд, который является тушителем люминесценции при комнатной температуре.

Целью данной работы стал поиск материалов с эффектом температурного тушения люминесценции среди РЛК состава $Tb(L)_3(Q)$, где Q = phen – 1,10-фенантролин, а L^- - органический или неорганический анион.

На первом этапе для изучения общих закономерностей влияющих на соотношение интенсивностей люминесценции (I_{77}/I_{300}) при комнатной температуре (300 K) и температуре жидкого азота (77 K) были синтезированы серии разнолигандных ароматических карбоксилатов состава $Tb(L)_3(phen)$ [HL = бензойная кислота (HL^1), салициловая кислота (HL^2), 3-гидроксибензойная кислота (HL^3), 4-гидроксибензойная кислота (HL^4), 2,4-дигидроксобензойная кислота (HL^5)]. После чего для обобщения полученных данных были рассмотрены разнолигандные комплексы с другими анионами (L= ½ nda^{2-} и thd^-).



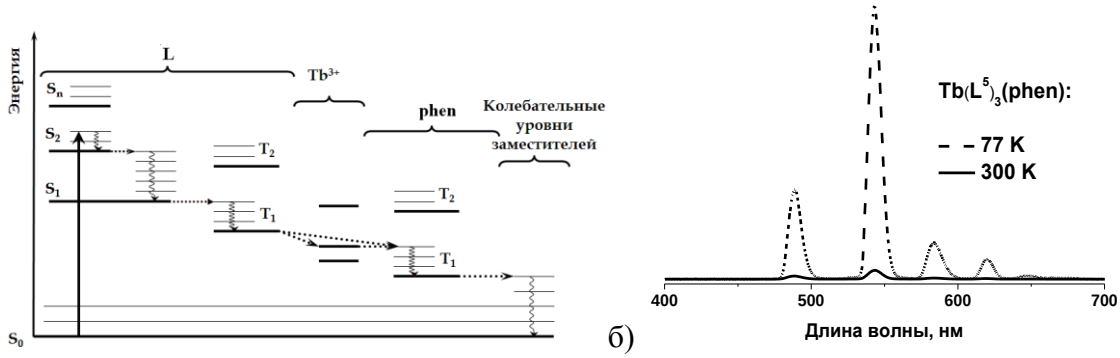
HL^1 HL^2 HL^3 HL^4 HL^5 H_2nda Hthd

Для выявления роли фенантролина и групп-тушителей люминесценции тербия были проведены прямые измерения интенсивности люминесценции при разной температуре параллельно с измерением времени жизни

возбужденного состояния. Показано, что тушение люминесценции происходит при увеличении числа ОН- и СН-групп. Влияние фенантролина на гашение люминесценции иона тербия было выявлено при сравнении интенсивности соответствующих гидратов и РЛК.

Показано, что именно сочетание обоих факторов приводит к многократному увеличению температурного эффекта, для которого предложена схема переноса энергии с участием уровней колебательных групп, а достигнутые величины I_{77}/I_{300} составили I_{77}/I_{300}=80 (рис.1) для $Tb(L^5)_3$(phen) [1].

Таким образом, эффект температурно-зависимой люминесценции проявляется в том случае, если органический лиганд сенсибилизирует ионную люминесценцию тербия. Действительно, для дипивалоилметаната тербия с фенантролином эффект проявляется, и I_{77}/I_{300}=1200. В то же время нафтилдикарбоксилат тербия с фенантролином не обладает люминесценцией ни при T=300 K, ни T=77 K, так как (T_{nda} <$^5D_4$ (Tb^{3+}) = 20400 см$^{-1}$), а $Tb(Cl)_3$(phen) люминесцирует при обеих температурах [2].



а) б)

Рис. 1. а) Схема тушения люминесценции $Tb(L)_3$(phen). б) Спектры люминесценции $Tb(L^5)_3$(phen) при комнатной температуре и 77К.

[1] N. N. Solodukhin, V. V. Utochnikova, L.S. Lepnev, N. P. Kuzmina. Mixed-ligand terbium hydroxyaromatic carboxylates with o-phenanthroline: luminescence quenching at 300 and 77K. Mendeleev Commun., Vol. 24, Iss. 2, P.91-93.

[2] Patent Application RU2014130222, V. Utochnikova, N. Solodukhin, L. Lepnev, N. Kuzmina. Mixed-ligand terbuim complex with phenanthroline luminescence intensity depends on the temperature. 23 June 2014 year.

СЛОИСТЫЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФРАГМЕНТОВ NiAs/Ni_2In: СМЕШАННЫЕ ТЕЛЛУРИДЫ НИКЕЛЯ-ЖЕЛЕЗА-ОЛОВА

Строганова Е.А., Кузнецов А.Н. , Захарова Е.Ю, Соболев А.В.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail stroganova_ea@mail.ru

Низкоразмерные системы гетерометаллических связей в неорганических кристаллических соединениях интересны как с точки зрения необычных кристаллических структур и нетрадиционных способов описания химической связи, так и с точки зрения прикладного применения соединений, их содержащих. Недавно было открыто семейство смешанных теллуридов никеля-галлия $Ni_{3-x}MTe_2$ (M=Ga, Sn) [1-2], в которых слои гетерометаллических связей ограничены теллуром и разделены ван-дер-ваальсовой щелью. Данная работа посвящена изучению внедрения железа в фазы типа $Ni_{3-x}SnTe_2$, определению его характера и концентрационного предела, потенциальному влиянию железа на кристаллическое строение и свойства фаз.

Образцы получали методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ (750ºС – 12 сут., гомогенизация перетиранием, прессование в таблетки, отжиг при 750ºС – 7,5 сут.) В качестве методов анализа использовали порошковую дифракцию, локальный рентгеноспектральный анализ и метод Мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn.

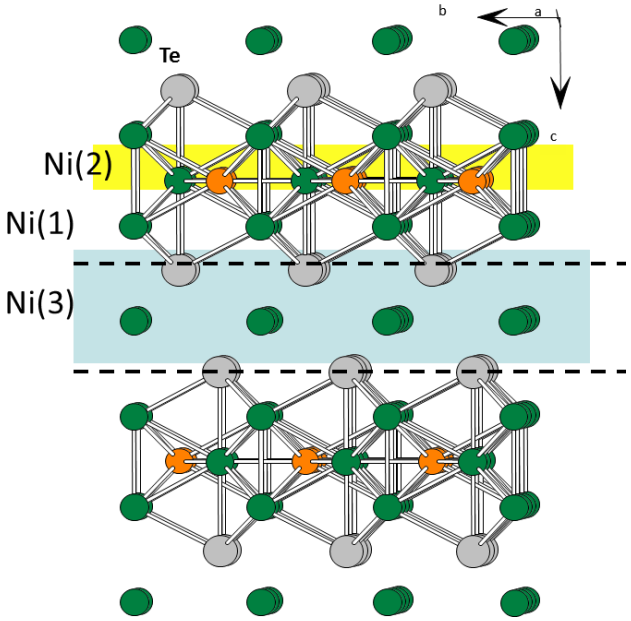


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $Ni_{3-x}Fe_xSnTe_2$.

Была синтезирована серия образцов $Ni_{3-x}Fe_xSnTe_2$. По данным РФА было установлено, что образцы с «x» ≤ 0.6 являются однофазными. В образцах с большим содержанием железа по данным локального рентгеноспектрального анализа наблюдалось образование кристаллитов с отношением Fe:Ni равным или большим единицы, однако, при попытках синтезировать объемные образцы с «x» ≥ 0.8 наблюдается образование примесей бинарных теллуридов. Рентгенограммы всех образцов серии $Ni_{3-x}Fe_xSnTe_2$ ($0 \leq x \leq 0.6$) были успешно проиндицированы в предположении об изоструктурности теллуридам $Ni_{3-x}SnTe_2$ [2]. Профильный анализ порошкограмм также подтвердил сохранение структурного мотива при замещении. Рентгенографические характеристики (гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3/mmc$) слоистых теллуридов при замещении никеля на железо практически не претерпевают изменения за исключением небольшого увеличения элементарной ячейки.

Для определения локального окружения олова в $Ni_{3-x}Fe_xGaTe_2$ однофазные образцы исследовались с помощью Мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn. Полученные спектры описываются суперпозицией двух дублетов, свидетельствующей о наличии двух вариантов координационного окружения олова, отличающихся друг от друга заселенностью позиции Ni(2).

Локальное окружение железа изучалось при помощи Мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe. При приготовлении образцов использовалось обогащенное изотопом ^{57}Fe железо. Следует отметить, что полученные спектры не имеют прямой аналогии с ранее изученными спектрами образцов в системе $Ni_{3-x}Fe_xGaTe_2$, для которых зафиксировано частичное замещение железом никеля во всех трех возможных позициях (Ni(1)- в структуре. Для оловосодержащих образцов при малых степенях замещения наблюдается только одна компонента спектра (дублет), соответствующая преимущественному заселению только одной позиции никеля. С увеличением количества железа спектры приобретают сложный характер, для корректной интерпретации которого требуется привлечение учета возможного межатомного обмена зарядовой плотности.

[1] A.A. Isaeva, O.N. Makarevich, A.N. Kuznetsov, T. Doert, A.M. Abakumov, G. Van Tendeloo. *Eur. J. Inorg. Chem.* 9 (2010**)** 1395–1404.

[2] a) H.-J. Deiseroth, K. Aleksandrov, C. Reiner, L. Kienle, R.K. Kremer. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 8 (2006), 1561; b) O. N. Litvinenko, A. N. Kuznetsov, A. V. Olenev, B. A. Popovkin. *Russ. Chem. Bull.*, 10 (2007), 1879.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант 14-03-31802 и 15-03-06459).

ГИДРО- И СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Суманов В.Д., Дрожжин О.А., Баранов А.Н. , Антипов Е.В.

[*] *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,*
e-mail v.d.sumanov@gmail.com

Одними из наиболее перспективных катодных материалов современных ЛИА считаются фосфаты переходных металлов со структурой оливина; среди них наиболее распространен и изучен $LiFePO_4$. Кроме преимуществ перед другими катодными материалами (высокая удельная емкость, стабильность структуры в процессах заряда-разряда) $LiFePO_4$ обладает и рядом недостатков, наиболее серьезный из которых - невысокий (3.4 В отн. Li/Li^+) рабочий потенциал. С другой стороны, материалы, обладающие более высоким рабочим потенциалом – $LiCoPO_4$, $LiMnPO_4$, $LiNiPO_4$, – на данный момент не используются на практике в связи с низкими значениями удельной емкости и деградацией при многократном заряде-разряде электродов. Получение твердых растворов $LiFe_{1-x}M_xPO_4$ позволяет совместить повышенный потенциал деинтеркаляции/интеркаляции лития и стабильность циклирования.

В настоящее время гидротермальный метод синтеза является одним из наиболее перспективных и успешно использующихся синтетических подходов для получения $LiFePO_4$ и твердых растворов $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ на его основе. Это связано с рядом уникальных преимуществ – возможностью получать однофазные, хорошо закристаллизованные высокодисперсные порошки, гибко управляя морфологией и размером частиц, что особенно важно при синтезе таких функциональных материалов, как $LiFePO_4$ и $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$. Кроме того, необходимо отметить, что данный метод является низкотемпературным, экологически чистым и легко может быть масштабирован. В связи с этим, актуальной является проблема поиска синтетических условий получения фаз с наилучшими электрохимическими свойствами в гидротермальных условиях. В данной работе изучались особенности протекания процессов фазообразования $LiFePO_4$ в гидротермальных условиях, базируясь на экспериментально полученных калориметрических данных, а также возможности получения твердых растворов состава $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ в неводных растворителях при различных концентрациях.

Исходя из калориметрических данных, полученных для процесса образования $LiFePO_4$ в гидротермальных условиях (данные предоставлены Шариковым Ф.Ю., Национальный минерально-сырьевой университет “Горный”, Санкт-Петербург) был получен ряд образцов $LiFePO_4$ и промежуточных фаз в условиях различных концентраций реагентов, температур и состава растворителя. Все образцы охарактеризованы физико-химическими методами исследования (РФА, СЭМ). Обнаружены и описаны некоторые закономерности протекания процессов фазообразования в гидротермальных условиях, получены и систематизированы данные о влиянии различных концентраций исходных реагентов и состава растворителя на фазовый состав и морфологию целевой фазы. Представлены предварительные выводы относительно оптимальных условий получения $LiFePO_4$ с необходимыми электрохимическими характеристиками.

Был синтезирован ряд образцов твердого раствора состава $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$. Изучалось влияние различных неводных растворителей (этанол, этиленгликоль, полиэтиленгликоль), а также концентраций исходных реагентов на морфологию целевой фазы, в том числе с учетом результатов, полученных для $LiFePO_4$. Показано существенное влияние природы растворителя и его концентрации на морфологию получаемых частиц $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$, сделаны предположения о роли этих факторов в ходе сольвотермального синтеза. Образцы охарактеризованы методами РФА, СЭМ.

Для ряда образцов были исследованы электрохимические свойства с помощью гальваностатических и потенциостатических методов. Данные электрохимических исследований сопоставлены с предполагаемыми характеристиками экспериментально полученных материалов. Сделан ряд выводов относительно синтеза $LiFePO_4$ и $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ с оптимальными удельными электрохимическими характеристиками в гидротермальных условиях.

ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ «ЖИДКОГО СТЕКЛА» ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Тебеньков П.В., Чурагулов Б.Р., Балахонов С.В.

Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail: tpv-93@mail.ru

В рамках настоящей работы разрабатывается новое покрытие на основе жидкого стекла для защиты от коррозии. В качестве модельного защищаемого образца был выбран магниевый сплав МЛ5 как самый коррозионно-активный из доступных. В качестве наполнителя композиционного покрытия используется алюминиевая пудра. Для увеличения силикатного модуля жидкого стекла в состав покрытия добавляли аэросил - коллоидный диоксид кремния, что было обусловлено необходимостью повышения водостойкости силикатной системы.

Покрытие на основе жидкого стекла наносится методом пневматического распыления при помощи краскопульта. Определено, что для равномерного напыления плотность наносимого раствора должна быть ~1,16 г/см^3. Наносится два слоя покрытия для проверки адгезии к поверхности сплава и когезии между слоями. Полученные покрытия измеряли на водостойкость. Образцы с добавлением аэросила имеют водостойкость в пределах 80-90% против 5-40% без его присутствия. Проводили измерения на коррозионную стойкость в камере солевого тумана при постоянном распылении 5% раствора NaCl. Исследования показали, что на данном этапе разработки удается достичь небольших периодов коррозионной устойчивости в «жестких» условиях использования. Спустя 48 часов появляются следы питтинговой (точечной) коррозии.

Покрытия исследовали с помощью электрохимических методов. Были получены зависимости потенциала от времени выдержки в 3% растворе NaCl и потенциодинамика.

На основании полученных результатов можно утверждать, что составом раствора с лучшими характеристиками является жидкое стекло, 50% порошка Al, 10% аэросил. Суспензия получается густой, поэтому раствор разбавляется дистиллированной водой в количестве ~50% для достижения необходимой консистенции для равномерного нанесения.

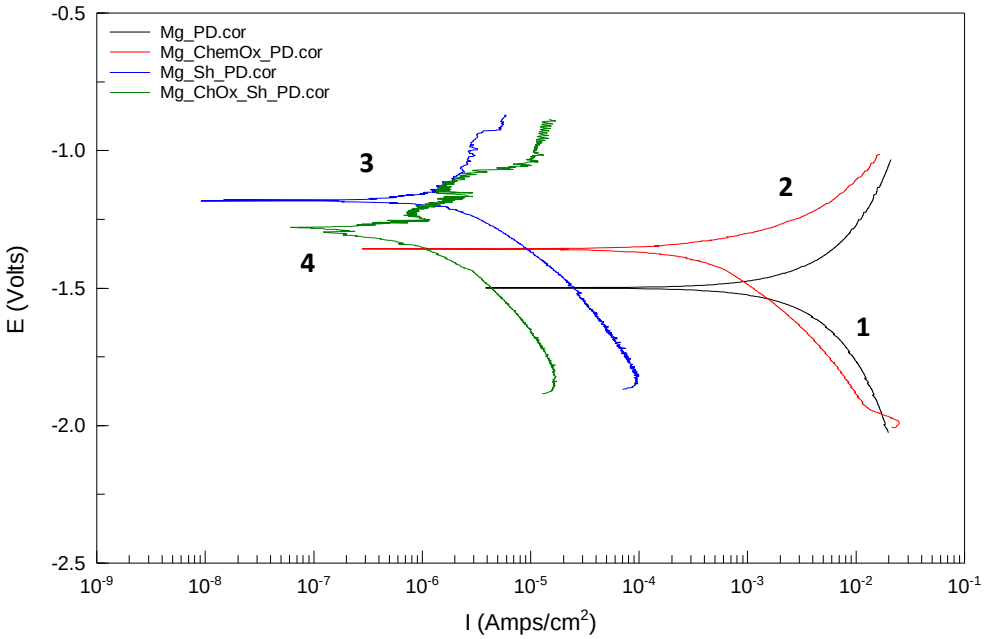


Рис.1. Потенциодинамические кривые образцов:
1 – чистый магниевый сплав; 2 – магниевый сплав с хроматным покрытием; 3 – магниевый сплав с композиционным покрытием; 4 – магниевый сплав с хроматным и композиционным покрытиями

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОФОСФАТОВ НАТРИЯ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Терещенко И.В., Скорупский Г.А., Дрожжин О.А., Хасанова Н.Р., Антипов Е.В.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Фторидофосфаты натрия и переходных металлов с формулой Na_2MPO_4F (M = Fe, Co, Mn) представляют перспективный класс соединений для использования в катодах литий- и натрий-ионных аккумуляторов по двум причинам: теоретической возможности извлечь более одного иона ЩМ на формульную единицу (с окислением d-катиона до с.о. +4) и достаточно высоким рабочим потенциалом в случае M=Co и Mn [1]. В результате возможно достижение достаточно высокой теоретической энергии, в случае усредненного рабочего потенциала 4.5 В составляющей 550 Вт*ч/кг из расчета на 1 ион ЩМ. Na_2MPO_4F (M=Fe, Co) состоит из чередующихся слоев ионов натрия и слоев взаимосвязанных полиэдров FeO_4F_2 and PO_4; Na_2MnPO_4F обладает каркасной структурой, которой не присущи хорошие диффузионные характеристики слоистой структуры, но которая может быть более циклически стабильна.

В настоящей работе основное внимание уделено гидротермальному синтезу Na_2MPO_4F (M=Co, Fe) и изучению зависимости его морфологии и электрохимических свойств от условий синтеза. Катодные материалы на основе полученных образцов Na_2CoPO_4F демонстрируют более 50% разрядной емкости из расчета на 1 ион ЩМ несмотря на сильную аморфизацию в процессе циклирования. Na_2FePO_4F демонстрирует более 80% теоретической емкости из расчета на 1 ион ЩМ. Также установлена возможность получения Na_2MnPO_4F и твердых растворов составов $Na_2Co_{1-x}Mn_xPO_4F$ (x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8) и $Na_2Mn_{1-x}Fe_xPO_4F$ (x=0.2, 0.4, 0.6) гидротермальным методом. $Na_2Co_{1-x}Mn_xPO_4F$ (x= 0.2, 0.4) изоструктурны Na_2CoPO_4F. На настоящий момент катодные материалы на основе гидротермально полученных Na_2MnPO_4F и $Na_2Mn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4F$ демонстрируют разрядную емкость на 1 ион ЩМ 5% и 10% соответственно. Слабая электрохимическая активность Mn может быть связана с проявлением эффекта Яна-Теллера в полиэдре Mn^{+3} и медленной диффузией ионов ЩМ; для уменьшения диффузионных ограничений был получен Na_2MnPO_4F с малым размером частиц: около 100 нм.

[1] Khasanova, N.R., et al. New Form of Li_2FePO_4F as Cathode Material for Li-Ion Batteries // Chemistry of materials, 2012. **24**(22): p. 4271-4273.

СИНТЕЗ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ КАК ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИФАЗНОЙ МАКРОПОРИСТОЙ БИОКЕРАМИКИ

Тихонов А.А.*, Путляев В.И.*,**

* *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail andytikhon94@gmail.com*

** *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Вопрос восстановления поврежденных костных тканей, а также их заболеваний является достаточно актуальным в области современной медицины. Для лечения костных дефектов и регенерации функций кости используются различные биоимпланты, наиболее перспективными из которых являются биокерамические композиты на основе фосфатов кальция. До недавнего времени основной составляющей имплантов для роста кости был гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) – основная неорганическая составляющая костной ткани. Основным его недостатком является низкая скорость резорбции. Поэтому в настоящее время исследуются альтернативные материалы для замены костной ткани, например, импланты на основе гомогенных смесей двух фаз: ПФК $Ca_2P_2O_7$ (пирофосфат кальция)/ТКФ $Ca_3(PO_4)_2$ (трехкальциевый фосфат), ТКФ/ГА. Основными прекурсорами для создания таких смесей являются слоистые фосфаты кальция, в частности, ОКФ $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4{\cdot}5H_2O$ (октакальциевый фосфат) и «интеркалированный» ОКФ, в котором гидрофосфат-ион замещен на остаток карбоновой кислоты.

ОКФ стал объектом исследования из-за своей слоистой структуры, представляющей собой чередующиеся апатитоподобные и гидратированные слои. Из-за наличия мостиков [Ca-HPO_4-Ca] в гидратированном слое возможно проводить замещение гидрофосфат аниона на остатки карбоновых кислот, к примеру, ацетат-, сукцинат- или цитрат-анионов [1]. Проводя замещение гидрофосфат-иона на остаток карбоновой кислоты, мы увеличиваем соотношение Ca к P в полученном соединении, что позволяет получать смеси разных составов в результате термолиза таких соединений. Варьирование состава бифазных смесей позволяет изменять механические и биологические свойства биокерамики на их основе, в частности скорость резорбции, т.е. растворения импланта в среде организма.

Целью нашей работы стал синтез прекурсоров для создания бифазной биокерамики (ТКФ/ПФК, ТКФ/ГА) с варьируемым соотношением фаз. Основными задачами были поиск условий синтеза ОКФ и дальнейшее изучение их термолиза для получения биокерамики.

В ходе работы нами были проведены реакции замещения гидрофосфат-анионов в структуре брушита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и ОКФ на остатки уксусной, янтарной и лимонной кислот. Методом РФА было показано, что замещение произошло только в случае интеркаляции сукцинат-аниона. Степень замещения в структуре ОКФ варьировалась с помощью изменения условий синтеза. Таким образом, были получены образцы ОКФ-сукцината со степенью замещения (x) от 0.28 до 0.95. Полупродукты термолиза таких соединений при обжиге дают бифазные смеси на основе ТКФ/ПФК ($x<0.67$) или ТКФ/ГА ($x>0.67$).

Нами была изготовлена макропористая керамика на основе полупродуктов термолиза ОКФ и ОКФ-сукцината при 450°C и 600°C. Суспензии таких порошков наносились на пенополиуретановые губки или трехмерные формы (метод реплик), после чего производился их обжиг при 1100°C в течение 3 часов. Полученные образцы не отличались приемлемым уровнем прочности, что могло быть связано с плохим усаживанием частиц порошков на синтетические каркасы. Еще одним способом создания макропористой керамики является метод удаляемых (порообразующих) добавок.

[1] Milenko Markovic, Bruce O. Fowler, and Walter E. Brown. *Chem. Mater. 1993, 5, 1401-1405.*

ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТА ЖИДКОСТЕЙ И ИОНОВ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ЗАДАННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ СТРУКТУРЫ

Тишкин А. А., Петухов Д. И.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах, 119991, Москва, Россия
E-mail: alextishmsu@gmail.com

На данный момент существует множество исследований, посвящённых мембранным технологиям и их применениям в науке и промышленности. Мембранные материалы широко используются для разделения смесей веществ в процессах фильтрации. В настоящее время для проведения фильтрации зачастую используются полимерные и керамические мембраны. Однако полимерные мембраны неустойчивы к действию органических растворителей и температур, а керамические – обладают большой стоимостью и малой проницаемостью. Среди мембранных материалов стоит выделить анодный оксид алюминия, не обладающий перечисленными недостатками, и обладающий возможностью варьирования параметры микроструктуры в зависимости от условий анодирования. В рамках данной работы нами было проведено исследование транспорта ионов и жидкостей через мембраны анодного оксида алюминия.

На первом этапе работы была исследована зависимость толщины плёнок от величины протёкшего в процессе окисления заряда. Толщина плёнок линейно зависит от пропущенного заряда, а выход по току увеличивается при увеличении напряжения анодирования. Затем было проведено исследование жидкостной проницаемости мембран анодного оксида алюминия. Определено, что по отношению органическим растворителям (ДМСО и этанол) мембраны устойчивы, причём проницаемость линейно зависит от обратной толщины мембраны. В то же время, плёнки оказываются неустойчивыми к действию воды, что объясняется частичным растворением гидроксида алюминия и последующим его переосаждением в порах, а, следовательно, их частичной или полной блокировкой.

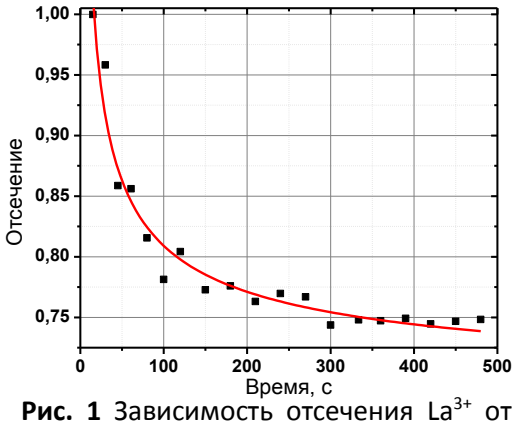


Рис. 1 Зависимость отсечения La^{3+} от времени в процессе фильтрации

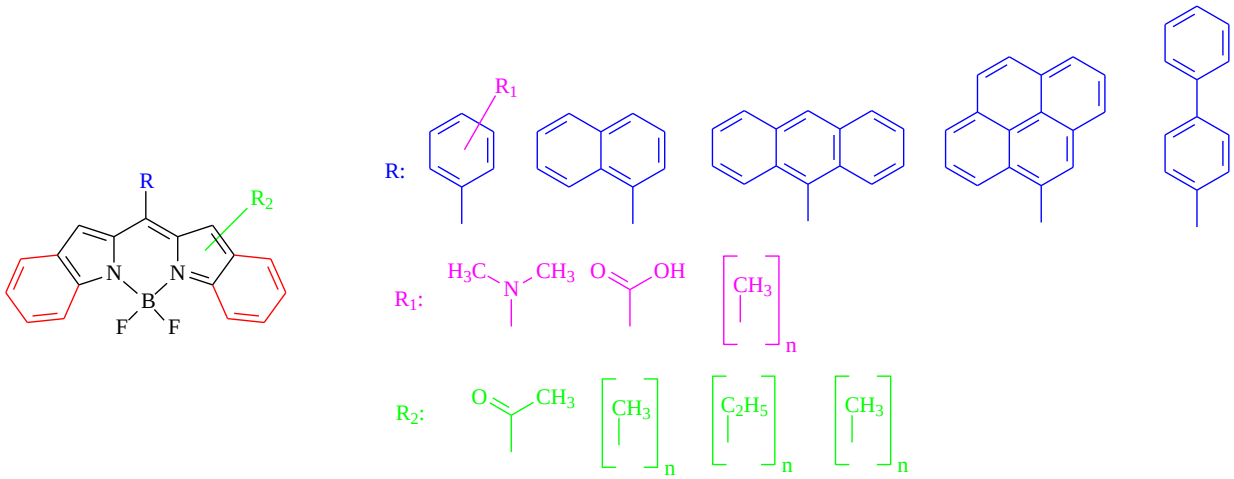
Далее был исследован транспорт раствора ионов с различным зарядом в процессе нанофильтрации. Показано, что отсечение ионов зависит от ионной силы раствора и от наличия других ионов в системе. Кроме этого, величины отсечений в процессе фильтрации уменьшаются с течением времени (рис. 1), что объясняется концентрированием сырьевого раствора и, следовательно уменьшением толщины двойного электрического слоя, за счет влияния которого происходит отсечение.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY ДЛЯ НУЖД МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕНСОРИКИ

Усольцев С.Д., Курзин В.О., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В.

Факультет фундаментальной и прикладной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет,153000, Иваново, Россия, e-mail: sergeyusoltsev@yahoo.com, evr@isuct.ru

Химия борфторидных комплексов дипирринов (BODIPY) в настоящее время является интенсивно развивающимся направлением на стыке неорганической и органической химии и смежных областей знания. Это обусловлено, в первую очередь, высоким квантовым выходом, чувствительностью к полярности и химической активности сольватного окружения в сочетании с относительной инертностью таких соединений к агрессивным условиям среды. Наиболее удобным способом получения BODIPY является получение симметрично замещенных молекул путем конденсации пирролов с соответствующим альдегидом, обеспечивающая высокую селективность.



На основе различных BODIPY в настоящее время изучаются возможности получения сенсоров концентрации молекулярного кислорода, неорганических и органических ионов, кислотности/основности, вязкости, полярности и других физико-химических параметров с большими перспективами для применения в экспресс-анализе. Настоящая работа направлена на синтез новых, функционализированных BODIPY для их последующих применений в качестве активных компонентов сенсоров жидкофазных материалов. Рассматриваются выбранные пути синтеза, идентификация полученных соединений, ряд их важнейших физико-химических свойств, в том числе демонстрирующих их практически значимые характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-03-31888 и 15-33-20002), а также стипендии Президента РФ (проект № СП-1742.2013.1).

КОМПЛЕКСЫ ИОНОВ 4f-ЭЛЕМЕНТОВ С ДИАМИДАМИ БИПИРИДИН- И ФЕНАНТРОЛИНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

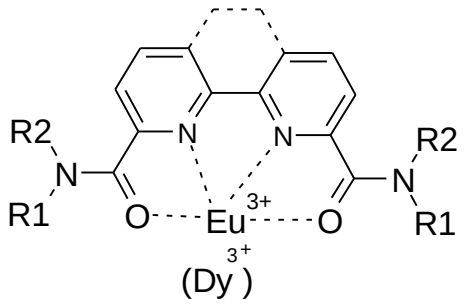
Фарат О.К.*, Харчева А.В.**, Иванов А.В.*

** Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия,*
e-mail: faratok@mail.ru

*** Физический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия*

Координационные соединения f-элементов относятся к одному из наиболее перспективных классов эффективных и устойчивых красителей для биомедицинских исследований из-за высокой яркости и больших времен жизни их свечения. Люминесцентные свойства комплексов во многом управляются строением органического лиганда. В данной работе были синтезированы комплексы европия и диспрозия на основе амидов гетероциклических кислот.

В качестве перспективных лигандов, эффективно связывающих ионы РЗЭ, нами предложены производные диамидов бипиридин- и фенантролиндикарбоновых кислот. Для увеличения растворимости комплексов в воде проведена модификация структуры комплексов путем введения фосфорильной группы в амидный фрагмент.



где: R1, R2 – Alk, Ar, $CH_2PO_3H_2$

Реализована схема синтеза серии лигандов, полученные соединения охарактеризованы с помощью ЯМР ^{1}H и ^{13}C, ИК и масс-спектрометрии, а также РСА (рис. 1). Синтезированные соединения образует устойчивые комплексы с ионами 4f-элементов.

Для синтезированных диамидов изучено взаимодействие с нитратами и трифторацетатами трехвалентных лантаноидов, а также фотофизические свойства полученных комплексов. Синтез комплексов осуществлялся кипячением реагентов в абсолютном ацетонитриле, а фосфорсодержащих комплексов – в воде.

Растворы комплексов европия поглощают свет в УФ области: в зависимости от заместителя максимум поглощения располагается в диапазоне от 290 до 330 нм. Типичные спектры испускания люминесценции европиевых комплексов имеют максимумы на длинах волн 618 нм (переход $^5D_0$ – $^7F_2$) и 592 нм (переход $^5D_0$ – $^7F_1$). Максимумы, соответствующие остальным переходам, имеют меньшую интенсивность и практически не наблюдаются в спектрах. Интенсивность люминесценции комплексов и значение величины квантового выхода люминесценции зависят от вида заместителя. Квантовый выход люминесценции изученных комплексов принимает различные значения от 1% до 48%. Время жизни фосфоресценции европиевых комплексов около 1 мс (от 0,75 мс до 1,7 мс).

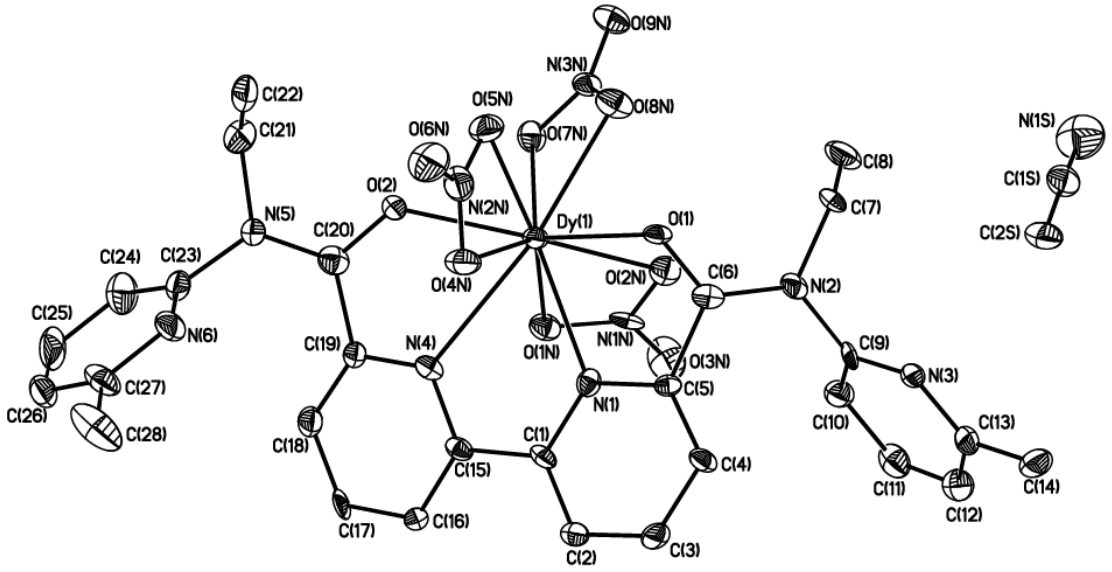


Рис. 1. Строение комплекса с ионом РЗЭ в представлении неводородных атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Атомы водорода упущены для ясности.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ФТОРИДОВ БАРИЯ И ИТТЕРБИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Фатула Е.Р., Фёдорова А.А., Верченко В.Ю.,
Егоров А.В., Кнотько А.В., Морозов И.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail: uji-f@yandex.ru

Термическим разложением гидратов трифторацетатов металлов с применением бета-циклодекстрина (β-CD) получены сложные фториды бария и иттербия с мольным соотношением Ba:Yb = 2:1 и 4:3. Синтезированные образцы изучены методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Согласно результатам РФА, полученные с добавлением β-CD образцы являются однофазными (рис. 1*а*). Степень кристалличности образцов возрастает при увеличении температуры синтеза от 420 °C до 600 °C. По рентгенограммам образцов, приготовленных без β-CD (рис. 1*б*), видно, что они состоят из смеси простых фторидов. Помимо этого в образцах присутствует примесь фазы $Ba_4Yb_3F_{17}$.

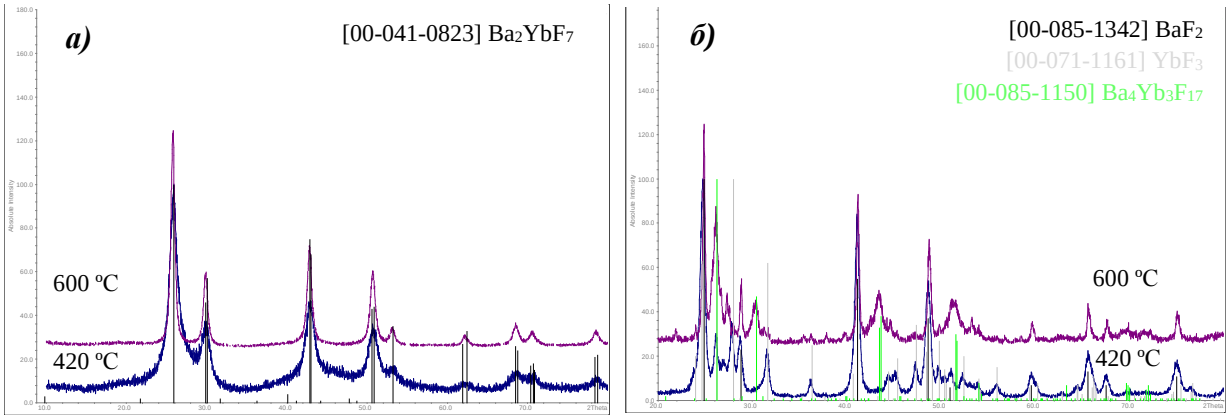


Рис. 1. Рентгенограммы образцов фторидов с мольным соотношением Ba:Yb = 2:1, полученных с β-CD (*а*) и без β-CD (*б*).

Исследование методом РСМА показало, что образцы, синтезированные без β-CD, имеют неоднородное распределение элементов, а образцы, полученные с β-CD, – однородное (рис. 2*а*). Данные результаты хорошо согласуются с результатами РФА.

Результаты СЭМ (рис. 2*б*) свидетельствуют о том, что вещества, полученные с добавлением β-CD имеют резкую, угловатую форму частиц. В то же время образцы, синтезированные без β-CD, состоят из частиц более округлой формы.

Данные ПЭМ (рис. 2*в*) показывают, что образцы, полученные с добавлением и без добавления β-CD, сильно отличаются друг от друга. Образцы, синтезированные при 420 °C и 600 °C без добавления β-CD, практически не различаются по внешнему виду. В обоих случаях на микрофотографиях четко видно разделение фаз – фторида бария и фторида иттербия. Частицы BaF_2 более округлые и меньше по размеру, чем частицы YbF_3. Частицы фторида иттербия имеют продолговатую форму и образуют сростки.

Образец, полученный с добавлением β-CD при температуре 420 °C, состоит из сросшихся между собой частиц примерно одинакового размера, причем частицы имеют гораздо меньший размер по сравнению с частицами образца, полученного без β-CD. Вещество, синтезированное при 600 °C, лучше закристаллизовано, чем полученное при 420 °C. В нем можно выделить области с разной степенью кристалличности.

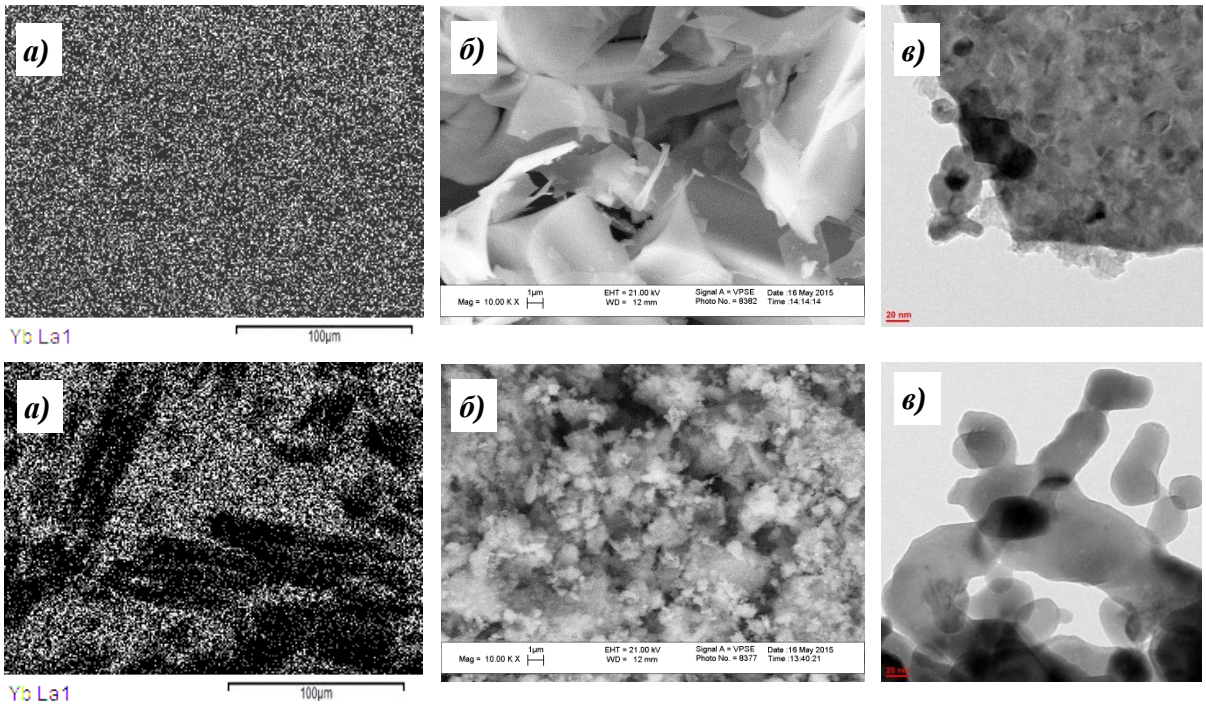


Рис. 2. Результаты РСМА (*а*), СЭМ (*б*), ПЭМ (*в*) для образцов, с мольным соотношением Ba:Yb = 2:1, полученных с β-CD (*вверху*) и без β-CD (*внизу*).

Таким образом, показано, что разложение гидратов трифторацетатов бария и иттербия в присутствии β-CD с последующим отжигом при 600 °C позволяет получать однофазные образцы сложных фторидов бария и иттербия. Преимуществами данного метода являются относительно низкая температура синтеза и доступность исходных веществ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-03-01032).

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК (Sr, Mg) НА СОСТОЯНИЕ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА И МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛАТА ЛАНТАНА

Федорцов А.И. , Королев Д.А.

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, 198504, Санкт-Петербург, Россия
email: fedortsovai@gmail.com

Легированный галлат лантана является одной из самых популярных матриц, положенных в основу твердооксидных топливных элементов, поскольку способен выступать в качестве ионного и/или электронно-ионного проводника с высокими показателями проводимости. Кроме того, перовскитоподобная структура галлата лантана позволяет проводить гомо- и/или гетеровалентное замещение атомов лантана и галлия в широком диапазоне концентраций.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния количества легирующих добавок (Sr, Mg) на валентное состояние атомов железа и характер межатомных взаимодействий в твердых растворах на основе галлата лантана. Исследованы магнитные, электрофизические и структурные характеристики галлата лантана, легированного железом, стронцием и магнием в широком концентрационном диапазоне.

Объектами исследования данной работы являются две системы твердых растворов на основе галлата лантана следующих составов: $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ и $La_{1-0.2x}Sr_{0.2x}Fe_xMg_{0.2x}Ga_{1-1.2x}O_{3-\delta}$ с диапазоном концентраций x = 0.01 – 0.10. Твердые растворы были получены керамическим методом и являются однофазными по данным рентгеновской дифракции и имеют ромбическую сингонию (пр.гр. *Pbnm*). Полученные зависимости параметров элементарной ячейки от концентрации легирующих добавок подчиняются закону Вегарда. В интервале температур от 77 – 400 K по методу Фарадея измерена магнитная восприимчивость полученных образцов, определены значения величин парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента в зависимости от концентрации железа в твердых растворах. Получена зависимость эффективного магнитного момента от температуры при бесконечном разбавлении (рис. 1), которая указывает на аномально высокие значения магнитного момента 7 – 8 и 9 – 10 μB (много выше чистоспинового значения момента одиночных атомов Fe^{3+}, равного 5.90 μB), что свидетельствует в пользу наличия высоконуклеарных кластеров из атомов железа.

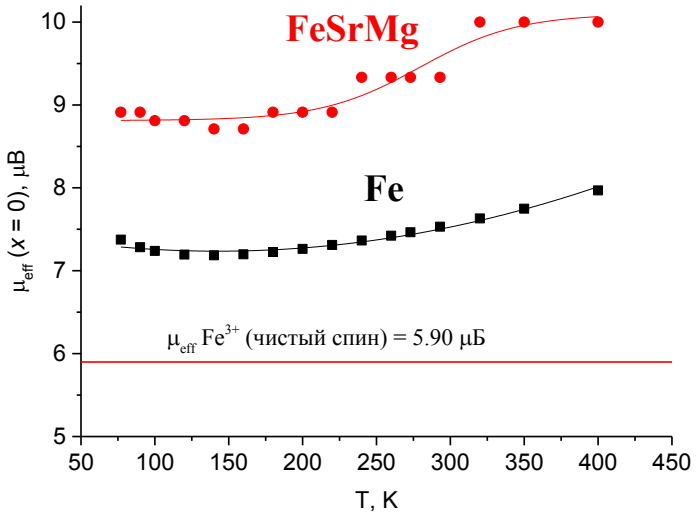


Рис. 1. Зависимость эффективного магнитного момента при бесконечном разбавлении от температуры.

Для определения состояния атомов железа в полученных образцах был применен метод мессбауэровской спектроскопии. Первоначальный анализ показал, что все атомы железа находятся в зарядовом состоянии +3, спектр описывается синглетом. Однако, при анализе образцов, в которых использовался Fe_2O_3, обогащенный изотопом ^{57}Fe, в полученных спектрах выделено два типа сигналов (рис. 2). Синглет отвечает железу +3 в симметричном октаэдрическом окружении (единичные атомы), дублет отвечает железу +3 в несимметричном окружении, что может свидетельствовать о наличии высоконуклеарных кластеров из атомов железа, включающих в свой состав также атомы магния, стронция и кислородные вакансии, сопряженные с последними.

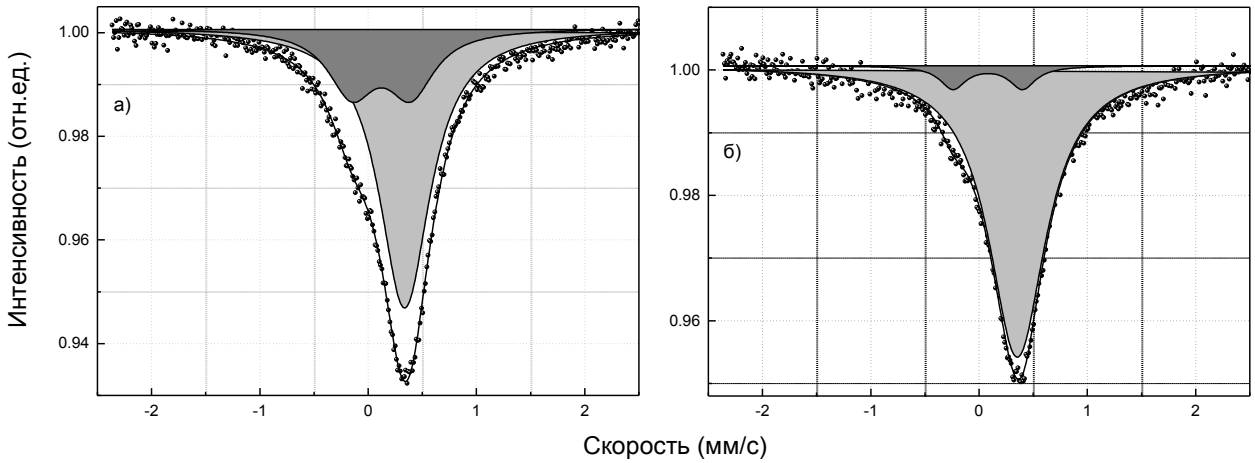


Рис. 2 (*а*, *б*). ЯГР спектры твердых растворов $La_{1-0.2x}Sr_{0.2x}{}^{57}Fe_xMg_{0.2x}Ga_{1-1.2x}O_3$ и $La^{57}Fe_xGa_{1-x}O_3$, *x =0,02*.

Проводимость полученных образцов была измерена методом импедансной спектроскопии. Показано, что проводимость Sr,Mg-содержащих растворов выше на два порядка, за счет наличия ионной проводимости.

ДИФФУЗИЯ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В A_xMPO_4F (A – ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ, M – V, Mn, Fe)

Федотов С. С.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail fedotov@icr.chem.msu.ru

Анализ кристаллической структуры играет важную роль в прогнозировании мощностных характеристик катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Метод валентных усилий связи (ВУС, bond valence sum, BVS) исторически получил широкое распространение, как простой критерий правильности решения или уточнения кристаллических структур неорганических соединений [1]. Компьютерная реализация данного метода впоследствии открыла новые возможности, в частности, для анализа диффузии и прямой визуализации путей миграции ионов [2,3,4].

Цель данной работы – исследование диффузии ионов щелочных металлов в электродных материалах для металл-ионных материалов на основе фторидофосфатов A_xMPO_4F (A – щелочной металл, M – V, Mn, Fe) методами BVSM (bond valence sum map) и BVEL (bond valence energy landscape), реализованных в программе 3DBVSMAPPER [4].

В работе проведен анализ диффузии ионов Li^+, Na^+ и K^+ в сложных фторидофосфатах с общей формулой A_xMPO_4F (x = 1, 2; A = Li, Na, K; M = V, Mn, Fe). Для всех исследованных соединений построены карты распределения значений ВУС. Установлена топология путей миграции ионов щелочных металлов (рис. 1) [5]. На примере различных кристаллических модификаций для $Na_{2-x}Li_xFePO_4F$ (x = 0.0; 1.0) показана взаимосвязь координационного окружения ионов натрия и мотива соединения октаэдров FeO_4F_2 с характером диффузии и, как следствие, электрохимическими свойствами электродного материала. Для состава $AVPO_4F$ продемонстрировано изменение размерности системы диффузионных путей в зависимости от природы подвижного иона. В указанных материалах реализуется одномерная (в случае калия или его смеси с натрием) или трехмерная (натрий, литий) систему диффузионных каналов.

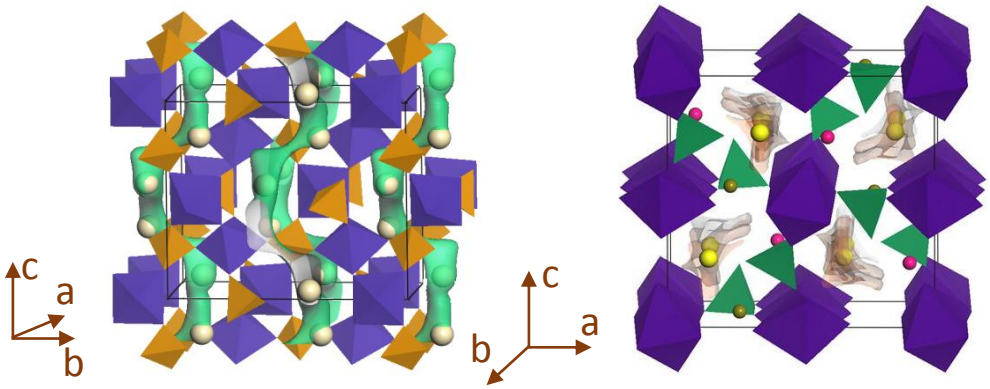


Рис. 1. Визуализация путей диффузии ионов K^+ в $KFePO_4F$ (слева) и Na^+ в $NaLiFePO_4F$ (справа) методом BVSM.

[1] Brown, I. D. *Chem. Reviews* **109** (2009) 6858–6919.

[2] Adams, S., Rao, R. P., *Phys. Status Solidi* **A 208** (2011) 1746–1753.

[3] Avdeev, M., Sale, M., Adams, S., Rao, R. *Solid State Ionics* **225** (2012) 43–46.

[4] Sale, M., Avdeev, M. *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 1054–1056.

[5] Antipov, E.V., Khasanova N.R., Fedotov S.S. **2** (2015) 85–92

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $Fe_{32}Ge_{30+x}As_{5-x}$

Халания Р.А., Верченко В.Ю.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail khalaniya@inorg.chem.msu.ru

Система Fe-Ge представляет большой интерес для изучения фундаментальных взаимосвязей кристаллической структуры и магнитных свойств соединений, так как она богата бинарными соединениями различной структуры, проявляющих различные типы магнитного упорядочения, причем некоторые фазы (например, гексагональная и моноклинная модификации FeGe, Fe_6Ge_5) в данной системе содержат одинаковые структурные элементы и сходны по своим магнитным свойствам [1,2,3]. При переходе в тройную систему Fe-Ge-As дополнительно появляется возможность изучать влияние электронного фактора на магнетизм фаз системы Fe-Ge.

В результате исследования фазовых равновесий в системе Fe-Ge-As обнаружили новую фазу, состав которой близок к $Fe_{12}Ge_{12}As$. Синтез произвели с помощью стандартной ампульной методики синтеза, первичный отжиг проводили при 1000°C в течение 2 дней, повторный отжиг - при 650°C в течение 7 дней. Рентгенофазовый анализ показал, что образец данного состава является однофазным, а наблюдаемая картина дифракции соответствует кристаллам гексагональной/тригональной сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки: a = 11,9473(7) Å, c = 7,5760(4) Å (см. рис.1).

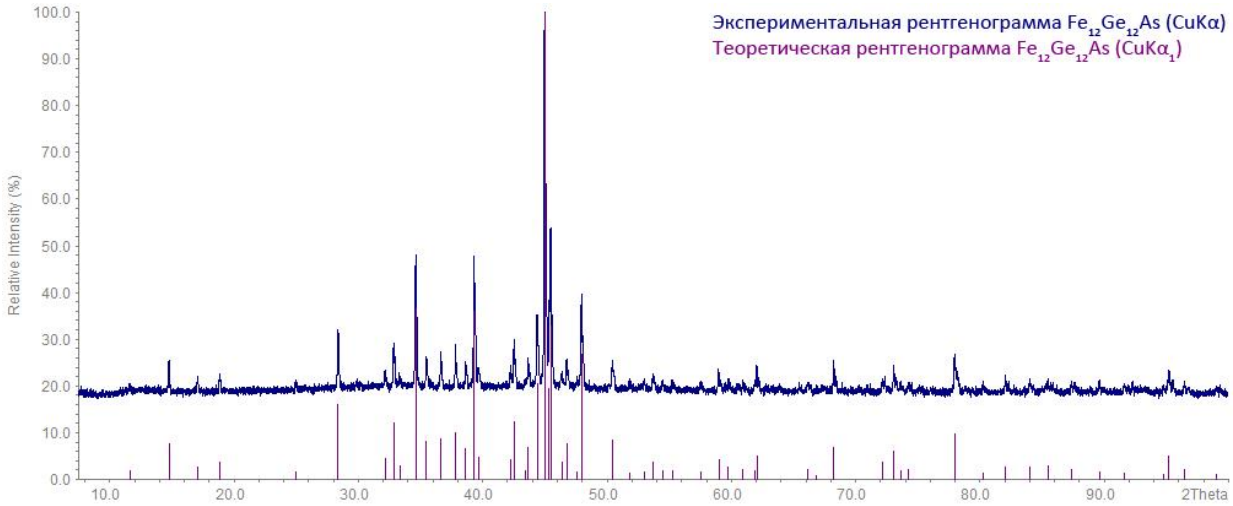


Рис. 1. Рентгенограмма образца $Fe_{12}Ge_{12}As$.

Кристаллическая структура данного соединения (см. рис. 2), определенная методом порошковой рентгеновской дифракции, представляет собой структуру срастания на основе структуры гексагональной модификации FeGe и структуры Co_2Al_5. Данной кристаллической структуре могут соответствовать составы от $Fe_{32}Ge_{30}As_5$ до $Fe_{32}Ge_{33}As_2$, так как существует неоднозначность в определении химической природы одного из атомов в структуре из-за того, что координация данного атома характерна как для германия, так и для мышьяка.

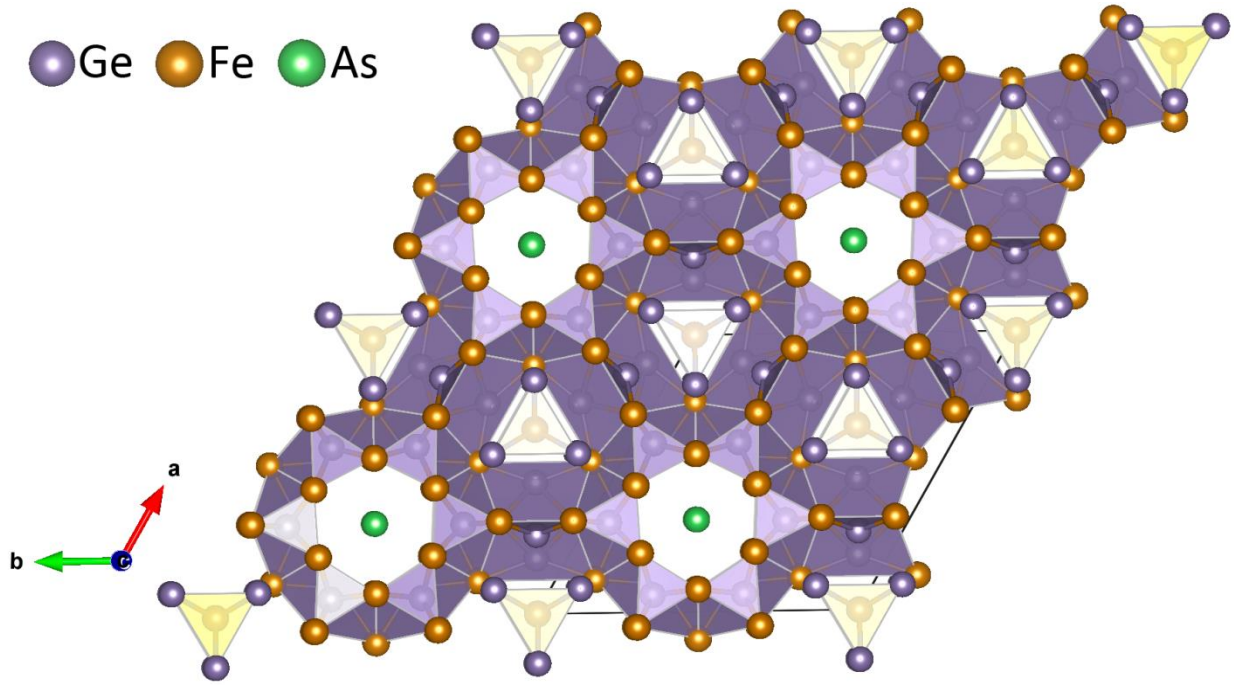


Рис. 2. Кристаллическая структура $Fe_{32}Ge_{33}As_2$.

Для образца состава $Fe_{12}Ge_{12}As$ также исследовали зависимость магнитной восприимчивости от температуры. В интервале температур от 140 K до 330 K магнитное поведение фазы описывается законом Кюри-Вейсса с температурой Вейсса θ = - 330 K, что свидетельствует об антиферромагнитных взаимодействиях. Антиферромагнитный переход наблюдается при температуре 140 K.

[1] G P Felchert, J D Jorgensent and R Wappling. *J. Phys. C: Solid State Phys. 16 (1983), 6281-6290.*

[2] D. Fruchart, B. Malaman, G. Le Caer, B. Roques. *Phys. Status Solidi A 78 (1983), 555-569.*

[3] J. Bernhard, B. Lebech and O. Beckman. *J. Phys. F: Met. Phys. 18 (1988), 530-552.*

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ ГЛИЦИНАТА МЕДИ(II) В ПРИСУТСТВИИ ОКСИМОВ

Хафизуллина Н.Р., Дубасов Ф.А.,
Огородникова Н.П., Медовикова Ю.Е., Старкова Н.Н.

Астраханский государственный технический университет,
414056, Астрахань, Россия, e-mail: ogorodnikova1503@rambler.ru

Прямой синтез является одним из перспективных направлений получения биологически активных соединений. Например, аминокислотные комплексы меди были синтезированы при взаимодействии металлической меди с аминокислотами в воде или органических полярных растворителях (диметилформамиде, диметилсульфоксиде или ацетонитриле) [1, 2]. Необходимость выдерживания реакционных смесей в течение длительного времени делает актуальным исследование возможности таких реакций в присутствии дополнительно вводимых окислителей, например, оксимов.

Было исследовано взаимодействие металлической меди (порошок, пластинки) со смесью глицина и оксимов (диметилглиоксим и бензилдиоксим) при соотношении компонентов 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1. Концентрация диметилглиоксима составляла $0{,}5\cdot10^{-3}$, $1\cdot10^{-3}$, $0{,}5\cdot10^{-4}$ моль/л, бензилглиоксима – $1\cdot10^{-4}$ моль/л.

Исследование с пластинками меди проводили гравиметрическим методом, выдерживая образцы в исследуемых и контрольном растворах в течение 25 суток при комнатной температуре. Продукты коррозии удаляли механическим способом в соответствии с ГОСТ [3]. Эффективность взаимодействия меди с компонентами исследуемых растворов оценивали по убыли массы образцов с учётом контроля, которым служила дистиллированная вода. Результаты представлены на рис. 1.

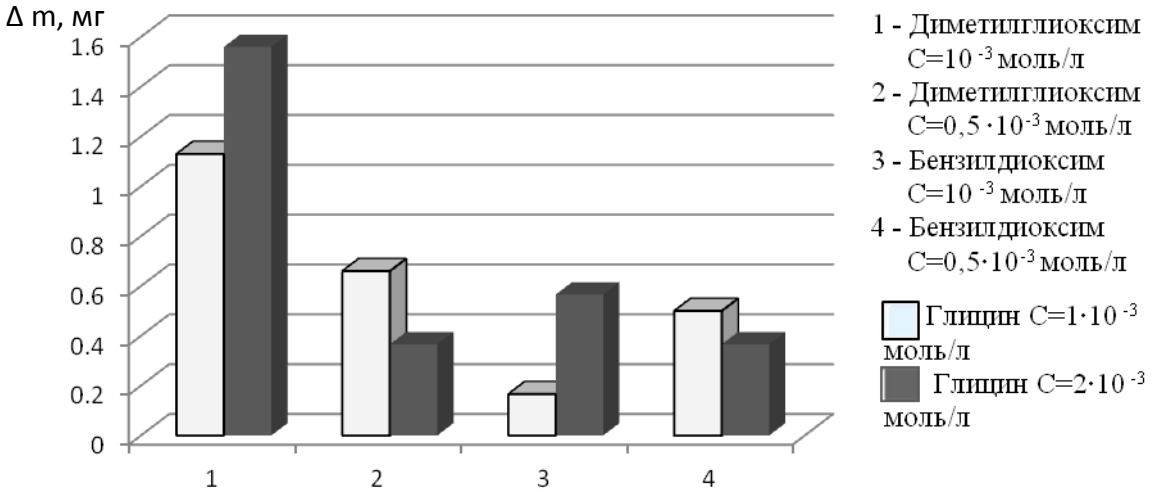


Рис. 1. Убыль массы образцов меди (t = 20°C, 25 суток)

Прямой зависимости между эффективностью окисления меди и концентрацией глицина не наблюдалось, что может быть связано с конкурирующим влиянием оксимов. Причём они не только способствовали образованию глицината меди, но и, хемосорбируясь на поверхности с образованием плохо растворимого комплекса, препятствовали дальнейшему окислению меди.

При кипячении растворов в течение часа не наблюдалось заметных признаков реакции во многих системах (использовали 10-кратный избыток порошкообразной меди). Поэтому растворы дополнительно выдерживали в течение 2 суток при комнатной температуре, а затем отфильтровывали остатки непрореагировавшей меди и из фильтрата выделяли продукты реакций. Образование глицината меди происходило в системах, содержащих бензилдиоксим, причём взаимодействие было более эффективным.

Диметилглиоксим в медью может образовывать более прочные, чем глицин, комплексы, поэтому, несмотря на достаточно эффективное (до 80 %) окисление меди в системах медь : глицин : диметилглиоксим, образования глицинатов не происходит. Об этом свидетельствует появление характерной для диметилглиоксимата меди(II) зеленовато-жёлтой окраски раствора. Повышение концентрации оксима способствует переводу меди в окисленное состояние и повышению выхода оксимата меди.

Таким образом, глицинат меди может быть получен с достаточно высоким выходом прямым синтезом в присутствии бензилдиоксима.

[1] Огородникова Н.П., Старкова Н.Н., Рябухин Ю.И. Прямой синтез перспективное направление получения аминокислотных комплексов меди(II) / Материалы XIII Международной научно-технической конференции «Наукоёмкие химические технологии – 2010», Иваново, 2010. – С. 225.

[2] Рябухин Ю.И., Старкова Н.Н., Огородникова Н.П. Прямой химический и электрохимический синтез аминокислотных комплексов металлов / XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т. 1: тез. докл. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – с. 635

[3] ГОСТ 9.907-83 ЕСЗКС. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 8 с.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ $La_xEu_{1-x}F_3$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Худолеева В. Ю. [*], Аверин А. А. [**], Уточникова В. В. [*]

[*] *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия*
[**] *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Россия*
E-mail: vladislava.kh@list.ru

Наноразмерные люминесцирующие материалы привлекают огромное внимание из-за возможности их использования в качестве биометок в медицинской диагностике. Особое место среди них занимают соединения лантанидов, обладающие уникальными оптическими свойствами, в том числе большими временами жизни возбужденного состояния и большим стоксовым сдвигом. Фториды лантанидов, в том числе и EuF_3, удовлетворяет требованиям нетоксичности, обладают низкой стоимостью и могут быть легко получены в форме наночастиц с узким распределением по размеру. Однако они имеют низкую интенсивность люминесценции из-за низкого коэффициента молярной экстинкции, а также концентрационного гашения люминесценции. Таким образом цель данной работы – получение ярко люминесцирующих частиц на основе фторида европия. Для достижения поставленной цели в работе были объединены два подхода:

1. Исключение концентрационного гашения люминесценции путем получения твердых растворов $La_xEu_{1-x}F_3$;
2. Поверхностное модифицирование полученных наночастиц органическим лигандом для увеличения поглощения.

Малый размер частиц EuF_3 (десятки нанометров) достигался за счет снижения скорости реакции их получения:

$$3NH_4F + Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = EuF_3 \downarrow + 3NH_4NO_3 + 6H_2O$$

Лимитировать скорость реакции можно за счет введения NH_4F в реакционную систему малыми дозами, что достигается путем:

1. Медленного прикапывания водного раствора NH_4F к водному раствору $Eu(NO_3)_3$;
2. Проведения реакции в этаноле (за счет ограниченной растворимости NH_4F). При этом сама реакция проходит в гетерогенной среде и сопровождается заменой состава осадка.

Было показано, что среда проведения реакции оказывает существенное влияние на процесс агрегации частиц. В водном растворе наблюдается

когерентное сращивание кристаллитов размером 25 нм в агрегаты размером около 300 нм. В спирте наблюдается неориентированное сращивание в агрегаты размером около 50 нм. При этом частицы с различной морфологией по-разному ведут себя при нагревании. Для частиц, полученных в водной среде, наблюдается фазовый переход с понижением симметрии из гексагональной в орторомбическую сингонию без увеличения диаметра кристаллитов. Для частиц, синтезированных в спирте, фазовый переход не наблюдается, но происходит увеличение диаметра кристаллитов до 35 нм.

Морфология твердых растворов $La_xEu_{1-x}F_3$, полученных в воде, зависит от доли x: для $La_{0,1}Eu_{0,9}F_3$ наблюдается агрегация в диски, затем, с уменьшением доли европия, степень агрегированности уменьшается, и для $La_{0,3}Eu_{0,7}F_3$ образцы состоят из агрегатов произвольной формы и отдельных частиц, размером не более 50 нм.

Модифицирование поверхности ароматическими карбоксилат-анионами (2,6-нафтилдикарбрксилат-анион nda^{2-}, терефталат-анион tph^{2-}) стократно увеличивает интенсивность люминесценции частиц. Время жизни возбужденного состояния линейно падает с увеличением доли европия, что говорит о наличии процесса концентрационного гашения. Это приводит к появлению максимума на кривой зависимости интенсивности люминесценции от состава. Положение максимума смещается с 30 мол. % Eu для немодифицированных $La_xEu_{1-x}F_3$ до 20 мол. % для модифицированных частиц за счет образования комплекса на поверхности.

Квантовый выход (QY) полученных соединений определяется составом материала наночастицы и эффективностью переноса энергии с лиганда на металл: $Q_{\mathrm{L}}^{\mathrm{Eu}} = Q_{\mathrm{Eu}}^{\mathrm{Eu}} \times \eta_{\mathrm{L}\to\mathrm{Eu}}$, где $\eta_{\mathrm{L}\to\mathrm{Eu}}$ - эффективность передачи энергии с лиганда на металл, а $Q_{\mathrm{Eu}}^{\mathrm{Eu}}$ - внутренний квантовый выход, который постоянен для выбранного материала. Таким образом, при выборе лиганда ($Carb^-$) нужно руководствоваться эффективностью переноса с лиганда на металл, а не квантовым выходом комплексного соединения $Eu(Carb)_3(H_2O)_x$.

Действительно, в нашей работе было показано, что, несмотря на отличие квантовых выходов $Eu_2(tph)_3(H_2O)_4$ и $Eu_2(nda)_3(H_2O)_4$ в 6 раз, квантовые выходы модифицированных образцов отличаются в 2 раза, как и эффективности переноса η_{tph} и η_{nda}:

$$\frac{4\%}{25\%} = \frac{QY(Eu_2(nda)_3(H_2O)_4)}{QY(Eu_2(tph)_3(H_2O)_4)} \neq \frac{QY(EuF_3@nda)}{QY(EuF_3@tph)} = \frac{15\%}{30\%} = \frac{\eta_{nda}}{\eta_{tph}} = \frac{50\%}{100\%}$$

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОИОННОЙ ЭМИССИИ ТРИИОДИДА ЦЕРИЯ

Цыберт А.О., Радченко Я.А., Дунаев А.М..

Ивановский государственный химико-технологический университет

Иодиды металлов находят применение как компоненты металлогалогенных ламп и других устройств преобразования энергии. Важнейшее значение для термодинамического описания высокотемпературных процессов имеет информация о составе пара и термодинамических свойствах компонентов пара.

В данной работе проводилось исследование термоионной эмиссии CeI_3 на серийном магнитном масс-спектрометре секторного типа МИ-1201, переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований.

В интервале температур 754-994 К в масс-спектре термоионной эмиссии над исследуемым веществом были зарегистрированы следующие ионы: I(0.28), CeI_4^- (100), $Ce_2I_7^-$(0.17). В скобках приведены относительные интенсивности ионных токов для T = 893 К.

В рамках второго и третьего законов термодинамики по стандартной масс-спектрометрической методике были рассчитаны константы равновесия ионно-молекулярных реакций. Температурные зависимости отношений ионных токов зарегистрированных компонентов насыщенного пара представлены на рисунке.

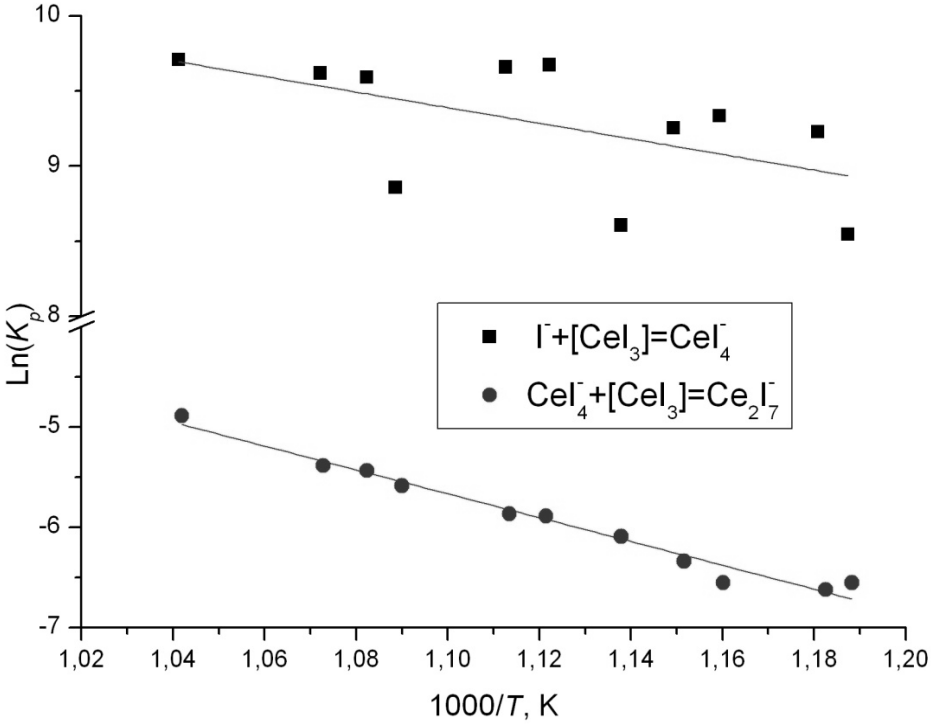


Рис. 1 Температурные зависимости ионных токов

Найденные по методикам второго и третьего законов термодинамики величины энтальпии реакций ($\Delta_r H^o$(298 К), кДж/моль) составили для реакции

$I^- + [CeI_3] = CeI_4^-$

56±22 и 40±25 соответственно, а для реакции

$CeI_4^- + [CeI_3] = Ce_2I_7^-$

105±5 и 83±50 соответственно. В качестве рекомендованных значений энтальпий реакций приняты средние значения между вторым и третьим законом термодинамики, которые составили для первой реакции 48±22 кДж/моль и для второй реакции 94±25 кДж/моль.

Это позволило нам найти энтальпии газофазных реакций

$I^- + CeI_3 = CeI_4^-$

$\Delta_r H^o$(298 К) =-243 кДж/моль, а для реакции

$CeI_4^- + CeI_3 = Ce_2I_7^-$

$\Delta_r H^o$(298 К) =-197 кДж/моль

В результате энтальпии образования ионов CeI_4^- и $Ce_2I_7^-$ составили -816 кДж/моль и -1391 кДж/моль соответственно.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ и грантом РФФИ №14-03-31021_мол_а.

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Y(Gd)Ba_2Cu_3O_7$, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДАМИ MOCVD И PLD

Нигаард Р.Р.*, Солдатенко А.В.*, Чепиков В.Н.*

* *Факультет Наук о Материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail sev1990@yandex.ru*

Несмотря на начатое несколькими компаниями в течение последнего десятилетия производство ВТСП-лент второго поколения, свойства данного высокотехнологичного материала нуждаются в дальнейшем совершенствовании. В последние годы особое внимание уделяется мерам по улучшению устойчивости критического тока по отношению к внешнему магнитному полю за счет введения различных нановключений, выполняющих роль искусственных центров закрепления (пиннинга) магнитных вихрей.

Данная работа посвящена синтезу нанокомпозитов, включающих тонкие пленки матрицы $GdBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_3O_7$ и наночастицы различных перовскитов ($BaZrO_3$, $BaSnO_3$). Образцы получаются методами MOCVD и PLD в варьируемых условиях, влияние которых на структуру и свойства получаемого материала исследуется. Конечной целью работы является повышение критической плотности тока во внешних магнитных полях по сравнению с нелегированными пленками ВТСП.

В начальной части работы производились эксперименты по получению методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) пленок YBCO, GdBCO и гетероструктур на их основе на монокристаллических подложках MgO(100) и $SrTiO_3$(001), а также пленок YBCO на металлической ленте состава $LaMnO_3$(001)/MgO(100)/a-Y_2O_3/a-Al_2O_3/Hastelloy. Осаждение проводилось на стационарную подложку, в ходе экспериментов варьировалась температура, а также состав смеси прекурсоров. После осаждения пленки подвергались низкотемпературному отжигу в окислительной атмосфере (t=450°C, PO_2=1атм.).

По результатам рентгеновской дифракции установлено, что полученные пленки YBCO и GdBCO на металлической ленте обладают острой биаксиальной текстурой ($\Delta\varphi$=2,9°, $\Delta\omega$=1,7°). В то же время получению ВТСП с высокой критической плотностью тока (около 1МА/см^2, толщина 1мкм) на текстурированных металлических лентах препятствует окисление подложки при продолжительном осаждении в условиях данного синтеза.

По критерию величины критической плотности тока и качеству поверхности пленок на снимках РЭМ, оптимизированы температура

осаждения и составы слоев YBCO и GdBCO на подложках MgO(100) и STO(001). По результатам измерения магнитных свойств пленок на монокристаллической подложке $SrTiO_3$(001) наиболее высокие значения плотности критического тока составили Jc=4МА/см^2 и Jc=0.5 МА/см^2, соответствующие температурам осаждения 850°С для YBCO и 930°С для GdBCO (толщина около 350 нм). Температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c составили около 89К для пленок YBCO и около 92К для GdBCO.

Синтезирован ряд гетероструктур состава YBCO/GdBCO, обладающих сверхпроводящими свойствами. Выявлено увеличение критического тока при создании двухслойных гетероструктур; полная реализация этого подхода затруднена различиями в оптимальных температурах получения слоев YBCO и GdBCO, а также возникновением морфологических дефектов на интерфейсе.

Методом MOCVD также были синтезированы длинномерные образцы нанокомпозитов YBCO-(5% моль)$BaZrO_3$ в режиме перемотки ленты. Эксперименты показали, что введение перовскитных включений положительно сказывается на устойчивости критического тока к перпендикулярному поверхности ленты магнитному полю. Важно отметить, что понижение скорости роста пленки повышает как критический ток в собственном поле, так и отношение критического тока в магнитном поле 0,5 Тл к критическому току в собственном поле. Повышение температуры роста пленок нанокомпозита YBCO-$BaZrO_3$ вызывает значительное снижение критического тока, сопровождаемое повышением устойчивости критического тока к внешнему магнитному полю.

В рамках данной работы также были проведены эксперименты по синтезу нанокомпозитов на основе ВТСП методом импульсного лазерного осаждения (PLD). Было показано, что введение 5% мольных $BaZrO_3$, также как и 6,5-15% мольных процентов $BaSnO_3$ снижает критический ток в собственном поле, но повышает его устойчивость по отношению к перпендикулярному поверхности образца внешнему магнитному полю. Показано, что наименьшим снижением исходного критического тока характеризуется состав, содержащий 6,5 мольных процентов $BaSnO_3$, а замедление скорости снижения критического тока во внешнем магнитном поле практически не зависит от состава и концентрации включения. Снижение скорости роста пленки за счет понижения частоты пульсирования лазера позволяет повысить критический ток образцов, что коррелирует с результатами экспериментов MOCVD.

Лучшие легированные образцы показывают критическую плотность тока 2,5 МА/см^2 в собственном поле и 0,65 МА/см^2 в 1,1 Тл.

ФОСФИД ЖЕЛЕЗА FEP: ИЗУЧЕНИЕ ГЕЛИКОИДАЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Чернявский И. О.*, Пресняков И. А.**, Соболев А. В.**, Панкратов Д. А.**, Морозов И. В.**

* *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail ivan-net@mail.ru*

** *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва*

Необычная геликоидальная магнитная структура фосфида железа FeP вплоть до настоящего времени остается предметом дискуссий и вызывает неослабевающий интерес исследователей. В нашей работе образец FeP был получен нагреванием простых веществ (Fe и $P_{(красн.)}$) в вакуумированной кварцевой ампуле в следующих условиях: подьем до 500°C за 8 часов, далее до 850°C за 21 час, выдержка при 850°C в течение 48 часов. Охлаждение производилось в выключенной печи. Рентгенофазовый анализ полученных продуктов показал наличие единственной фазы FeP с параметрами орторомбической элементарной ячейки (пр. гр. *Pnma*) a = 5.203(1)Å, b = 3.108(1)Å и c = 5.802(1) Å, хорошо согласующимися с литературными данными.

Мёссбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe измерялись на спектрометре MS-1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений. Обработка мёссбауэровских спектров была реализована с помощью программы SpectrRelax. Модельная расшифровка мёссбауэровских спектров проводилась с учетом особенностей кристаллической структуры этого соединения, а также с привлечением данных о его спин-модулированном магнитном упорядочении. Предложенное модельное разложение спектров позволило описать с единых позиций мёссбауэровские данные, полученные в широком диапазоне температур, включая точку магнитного фазового перехода. Было учтено, что магнитные моменты железа образуют спираль, распространяющуюся вдоль кристаллографической оси c. При движении по цепочке атомов Fe, проходящей вдоль этой оси, происходит поворот магнитных моментов катионов Fe^{3+} в плоскости геликоиды, параллельной плоскости (ab) кристаллической решетки FeP.

В результате проделанной работы было установлено, что аномально низкая для катионов Fe^{3+} величина сверхтонкого магнитного поля H_{hf} (11 K) ≈ 36 кЭ, а также его высокая анизотропия ΔH(11 K) ≈ 30 кЭ могут быть связаны со стабилизацией катионов железа в низкоспиновом состоянии (S_{Fe}=5/2). Это предположение согласуется с полученным из спектров высоким значением параметра ангармоничности геликоидальной структуры.

ДВОЙНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ МОЛИБДАТЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Чимитова О.Д.,*, Базаров Б.Г.*,Сарапулова А.Е.**, Базарова Ж.Г. *

**Байкальский институт природопользования СО РАН, 670031,Улан-Удэ, Россия, e-mail chimitova_od@mail.ru*

***Технологический институт г. Карлсруэ, 76021, Карлсруэ, Германия*

Впервые синтезированы и охарактеризованы три двойных молибдата составов $Rb_2Fe_2(MoO_4)_3$, $Rb_4Fe(MoO_4)_3$ и $RbFe_5(MoO_4)_7$. Монокристаллы были получены взаимодействием оксидов железа FeO, Fe_2O_3 и оксида молибдена в кварцевых ампулах. Рентгеноструктурное исследование (РСтА) монокристаллов проведено на автодифрактометре Bruker D8 VENTURE (MoK_α – излучение, графитовый монохроматор, максимальный $2\theta=70^\circ$) при комнатной температуре. $RbFe_5(MoO_4)_7$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр.гр. P21/m, Z=2). Структура состоит из FeO_6-октаэдров и Fe_4O_{18}-блоков (из FeO_6-октаэдров, сочлененных ребрами). Кристаллическая структура $Rb_2Fe_2(MoO_4)_3$ относится к кубическому лангбейниту (пр.гр. $P2_13$, Z=4). Основу структуры составляет ажурный трехмерный каркас из чередующихся Mo-тетраэдров и Fe-октаэдров, сочлененных общими вершинами. $Rb_4Fe(MoO_4)_3$ кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр.гр. P63/mmc, Z=2). Двойной молибдат $Rb_4Fe(MoO_4)_3$ имеет слоистое строение, каждый слой образован чередующимися MoO_4–тетраэдрами и FeO_5–бипирамидами, соединенными общими кислородными вершинами.

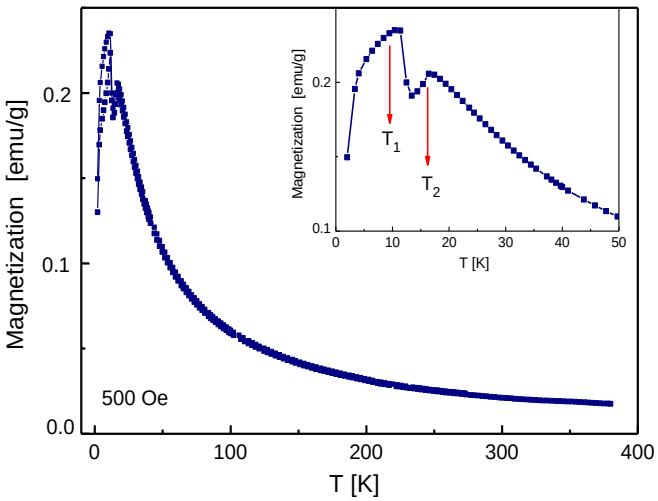


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности $RbFe_5(MoO_4)_7$

Исследованные цезиевые двойные молибдаты являются парамагнитными при комнатной температуре и проявляет при низких температурах (ниже 10К) ферро- (или ферри-) магнитные взаимодействия [1]. $RbFe_5(MoO_4)_7$ представляет собой антиферромагнетик со сложной магнитной структурой. Два магнитных поля вызваны переходами для Rb-соединений.

[1] Touyana Namsaraeva, Bair Bazarov, Daria Mikhailova et al. *Eur. Journal Inorg. Chemistry (2011) 2832-2841.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ – ХРОМА И ЛИТИЯ - СКАНДИЯ

Чумакова В.Т.

Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail valentina.chum@yandex.ru

В настоящее время в качестве катион – проводящих твердых электролитов значительный интерес представляют сложные фосфаты с каркасными структурами типов NASICON и β-$Fe_2(SO_4)_3$. К их основным достоинствам, помимо катионной проводимости, относятся химическая и термическая устойчивость и низкое термическое расширение.

Целью работы служило получение твердых растворов замещения в системах $Li_yM_{2-x}Mn^{n+}_x(PO_4)_3$ (M=Cr, Sc) и $Li_3Cr_2(PO_4)_{3-x}(VO_4)_x$, а также исследование их физических и функциональных свойств.

Объекты исследования получили методом “self – combustion”. Реактивы Li_2CO_3, $Cr(NO_3)_3*9H_2O$ ($Cr(OH)_3*2H_2O$) ($Sc(CH_3COO)_3$) и $Mn(CH_3COO)_2*4H_2O$ растворили в избытке конц. HNO_3, затем добавили трехкратный избыток лимонной кислоты относительно Sc (Cr). К полученному раствору прибавили раствор $NH_4H_2PO_4$ (NH_4VO_3) и нагревали на магнитной мешалке до воспламенения реакционной смеси и образования порошка промежуточного продукта с его дальнейшим отжигом.

По результатам рентгенофазового анализа образцы $Li_3Cr_2(PO_4)_3$ и $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ (температуры отжига 1000°C и 850°C соответственно) были однофазными со структурой типа β – $Fe_2(SO_4)_3$. Образцы $Li_yCr_{2-x}Mn^{n+}_x(PO_4)_3$ (x=0,2) после отжига при 600°C были однофазны и полностью соответствовали целевой фазе со структурой типа β-$Fe_2(SO_4)_3$, их рентгенограммы аналогичны рентгенограмме двойного фосфата лития – хрома. Образцы $Li_ySc_{2-x}Mn^{n+}_x(PO_4)_3$ (x=0,2) (температуры отжига 600 - 700ºC) были неоднофазны, но в них присутствовала целевая фаза со структурой типа β-$Fe_2(SO_4)_3$. При температуре отжига 800ºC образцы такого состава становились однофазными и соответствовали целевой фазе. Образцы $Li_3Cr_2(PO_4)_{3-x}(VO_4)_x$ (x=0,15; 0,3) (отжиг при 600˚C) были неоднофазными, но в них присутствовала целевая фаза со структурой типа β – $Fe_2(SO_4)_3$. Образец $Li_3Cr_2(PO_4)_{2,85}(VO_4)_{0,15}$ после отжига при 700˚C был однофазным и соответствовал целевой фазе. Повышение температуры отжига $Li_3Cr_2(PO_4)_{2,7}(VO_4)_{0,3}$ до 700 - 800ºC не привело к образованию однофазного образца.

Однофазными и пригодными для измерения функциональных свойств были образцы $Li_3Cr_2(PO_4)_3$, $Li_3Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$, $Li_{3,2}Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$, $Li_3Cr_2(PO_4)_{2,85}(VO_4)_{0,15}$, $Li_3Sc_2(PO_4)_3$, $Li_3Sc_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$ и $Li_{3,2}Sc_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$. Для измерения электрофизических свойств на их основе получили керамику методом холодного прессования с последующим отжигом. Плотность керамики составила 90 – 95% от рентгенографической в случае образцов $Li_3Cr_2(PO_4)_3$, $Li_3Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$, $Li_{3,2}Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$, $Li_3Cr_2(PO_4)_{2,85}(PO_4)_{2,85}(VO_4)_{0,15}$ (температура спекания 1000˚С) и $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ (температура спекания 850˚С). В случае образцов $Li_3Sc_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$ и $Li_{3,2}Sc_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$ после отжига при 800˚С плотность керамики составила 70 – 75% от рентгенографической, после отжига при 1000˚С – 80 – 90%. Электрофизические свойства керамических образцов измеряли методом спектроскопии импеданса в диапазоне частот 2Гц – 2МГц. Проводимость $Li_3Cr_2(PO_4)_3$ и $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ при комнатной температуре составила $1*10^{-7}$ См/см и $1*10^{-9}$ См/см соответственно, что согласуется с литературными данными ($1,2*10^{-7}$ См/см и $1*10^{-9}$ См/см) [1] [2]. Проводимость образцов, полученных при температуре спекания 600˚С, составила $1*10^{-7}$ См/см ($Li_3Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$) и $2*10^{-7}$ См/см ($Li_{3,2}Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$) при комнатной температуре, проводимость образца $Li_3Cr_2(PO_4)_{2,85}(VO_4)_{0,15}$ после спекания при 700˚С – $2,3*10^{-6}$ См/см. Проводимость образцов $Li_3Sc_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$ и $Li_{3,2}Sc_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$ после спекания при 800˚С составила $1,3*10^{-9}$ и $1,9*10^{-9}$ См/см соответственно, после спекания при 1000˚С – $6,5*10^{-8}$ и $1,8*10^{-7}$ См/см. Полученные значения превышают величины удельной проводимости незамещенных фаз. С повышением температуры проводимость образцов увеличивается.

Для исследования сенсорных свойств и окислительно – восстановительной активности на основе однофазных образцов получили пористую керамику. В качестве матриц использовали MgO и графит. Их смеси в отношениях 1:1 и 1:2 по объему к целевым фазам спрессовывали аналогично указанной керамике. После спекания таблеток оксид MgO удаляли кипячением в растворе NH_4Cl, графит выжигали в печи при 1000˚С в течение 24 ч. По результатам рентгеноспектрального микроанализа во всех пористых керамических образцах состав основной фазы в целом соответствует стехиометрии, хотя в отдельных точках наблюдаются микропримеси. В случае пористой керамики, полученной с матрицей MgO, присутствует небольшое количество оксида магния, оставшегося после травления. В случае использования графита после отжига при 1000˚С углеродная матрица полностью исчезает.

[1] d'Yvoire F., Pintard-Screpel M., Bretey E., de la Rochere M., *Solid State Ionics, 9/10 (1983), pp. 851-858*.

[2] A.B. Bykov, A.P. Chirkin, L.N. Demyanets, et al. *Solid State Ionics, 38 (1990), pp. 31-52.*

КАРБОКСИ- И АМИНОЗАМЕЩЕННЫЕ БОРФТОРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА КАК ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Шипалова М.В., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В.

Факультет фундаментальной и прикладной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,
mariashipalova@mail.ru, evr@isuct.ru

В настоящее время одной из актуальных задач является создание чувствительных флуоресцентных молекулярных сенсоров с улучшенной селективностью и меньшим влиянием на исследуемую систему. Область возможного практического применения флуоресцентных сенсоров охватывает химию, экологию, биологию, медицину и др. Среди перспективных флуоресцентных сенсоров большой интерес вызывают борфторидные комплексы дипирринов (BODIPY), которые по своим спектральным свойствам и устойчивости не уступают порфиринам и другим их аналогам. Вводя в структуру BODIPY различные периферийные заместители, можно тем самым использовать их для определения свойств растворителей, молекул или отдельных ионов. Целью данной работы является изучение спектральных характеристик N-диметиламино- и карбоксипроизводных *ms*-фенил-bodipy в органических и водно-органических системах в условиях варьирования pH среды, установление возможности использования карбоксипроизводого *ms*-фенил-bodipy в качестве флуоресцентного индикатора на амины, а так же совмещение данных соединений в растворе.

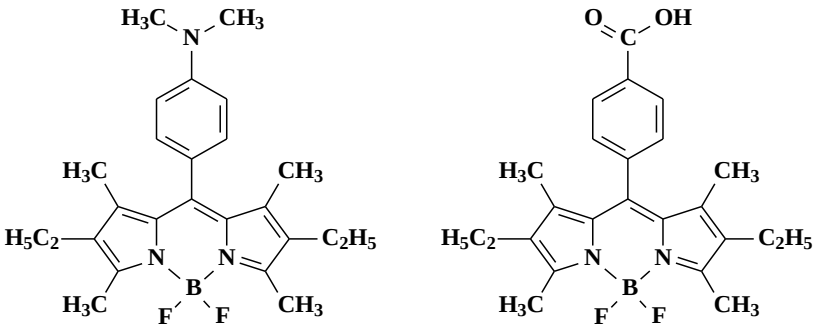


Рис. 1. Структуры исследуемых соединений.

Данные соединения были исследованы в органических растворителях, таких, как циклогексан, бензол и дихлорметан, а так же в смесях вода-этанол и вода-циклогексан. Исследуемые системы титровали водными растворами кислот (HCl: *c* = 0,8; 1; 2; 7,9 моль/л) и щелочей (KOH: *c* = 1; 2

моль/л), также органическими кислотами (CF_3COOH: $c = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и основаниями $(C_2H_5)_3N$: $c = 1 \cdot 10^{-4}$; 7,158 моль/л).

Показано, что флуоресцентные свойства исследуемых соединений зависят от концентрации ионов водорода в растворе; определены константы кислотности исследуемых соединений. Установлено, что изменения спектральных свойств носят обратимый характер при значениях pH 2-10, в более кислых или щелочных средах происходит необратимая деструкция комплекса. Установлена возможность использования карбокси-ms-фенил-bodipy в качестве индикатора на амины. Показано, что исследуемые флуорофоры могут взаимодействовать между собой, что приводит к росту интенсивности флуоресценции смеси по отношению к индивидуальным компонентам. Детально результаты проведенного исследования будут представлены в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-03-31888 и 15-33-20002), а также стипендии Президента РФ (проект № СП-1742.2013.1).

ПОЛУЧЕНИЕ БИОФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ БИОАНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Ширяев М.А.*, Баранов А.Н.**

* *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail shiryaev.michael@gmail.com*

** *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Прикладные аспекты биоаналитической химии включают в себя решение широкого круга задач, таких, как диагностика заболеваний на ранних стадиях, мониторинг и защита окружающей среды, контроль производства пищевых продуктов. Один из путей создания материалов для биоаналитических применений – совмещение физико-химических свойств неорганических частиц и селективности биомолекул (антител, ферментов, аптамеров). Перспективным кандидатом на роль неорганической матрицы является оксид цинка (ZnO). Интерес к ZnO объясняется наличием полупроводниковых свойств, простотой синтеза, богатым выбором разнообразных морфологий. Необходимо отметить возможность модификации поверхности оксида цинка, которая важна для ковалентной пришивки биоматрицы. Кроме того, оксид цинка является нетоксичным и может применяться для создания устройств, работающих *in vivo*.

Целью данной работы являлся синтез наностержней оксида цинка и последующая их модификация для биоаналитических применений. Наностержни могут быть более предпочтительны для ряда биоаналитических применений, таких как SPR-биосенсорика. Модификация наночастиц ZnO включала стадии присоединения линкеров и дальнейшую иммобилизацию антител. Были изучены свойства коллоидной системы (размер частиц, устойчивость) на разных стадиях модификации.

Наностержни оксида цинка были получены методом синтеза из солевых матриц. Смесь NaCl, Li_2CO_3 и $(ZnOH)_2CO_3$ измельчали в шаровой мельнице в течение часа и производили термическую обработку при температуре 700 ^oC в течение 2 часов. После охлаждения смесь растворяли и многократно промывали дистиллированной водой для удаления NaCl. После получения отрицательной реакции на хлорид-анионы к смеси добавляли 50 мл дистиллированной воды и 1-2 мл детергента Tween 20. Коллоидный раствор частиц перемешивали на магнитной мешалке (около 20 минут), затем подвергали обработке на ультразвуковой установке (5 минут). На заключительной стадии синтеза суспензию замораживали в

жидком азоте и сушили в сублиматоре Labconco. Модификация полученных наночастиц ZnO происходила в несколько этапов. Были опробованы четыре методики модификации с использованием таких органических линкеров, как 3-аминопропилтриметоксисилан (APTS), глутаральдегид (GA), а также полиэтиленимин (PEI). Главным критерием пригодности методики модификации была стабильность суспензии наночастиц в фосфатном буфере (PBS). После этого проводилась иммобилизация моноклональных антител на С-реактивный белок (CPR). В процессе модификации наночастиц для контроля были использованы такие методы, как РФА, СЭМ, ИК-спектроскопия, динамическое светорассеяние (DLS). Количество присоединившихся к поверхности оксида цинка антител контролировали методом Брэдфорд.

По результатам СЭМ и РФА синтезированные наностержни имеют длину около 370 нм и представляют собой оксид цинка. Микрофотографии наностержней демонстрируют существенную роль Tween 20 и условий сушки на агрегированность частиц. Последовательность присоединения молекул модификаторов была подтверждена методом ИК-спектроскопии, а количественные измерения массы антител, иммобилизованных на поверхности модифицированных частиц ZnO, определенных по методу Брэдфорд, свидетельствуют о присоединении до 90% антител, присутствующих в растворе. По данным метода динамического рассеяния света, наибольшую стабильность в PBS продемонстрировали наночастицы ZnO, модифицированные с помощью цитрата натрия, PEI и GA.

СПИСОК УЧАСТНИКОВ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩИХ СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Акуленко А.А. 21
Аносов А.А. 23
Антипин Д.М. 25
Анучина М.М. 27
Артюшевский Н.А. 29
Асландуков А.Н. 31
Ахроров А.Ю. 33
Бабешкин К.А. 35
Бабичев И.В. 37
Бахия Т. 39
Белова Е.И. 41
Беляев И.М. 42
Блинова Т.А. 44
Бобров А.В. 46
Вердиева З.Н. 48
Визгалов В.А. 50
Водянова О.С. 52
Воейков Р.В. 54
Володина М.О. 56
Воронин О.С. 58
Газакова С.И. 60
Глазкова Я.С. 62
Гольева Е.В. 64
Гончаренко А.С. 66
Гончарова А.С. 67
Горбачев А.В. 69
Горбачев Е.А. 71
Гребенюк Д.И. 73
Григорьев В.В. 75
Гришко А.Ю. 77
Гурьянов К.Е. 79
Гущина И.И. 81
Демидович А.О. 83
Елисеев А.А. 85
Еловик Н.А. 87
Етмишева С.С. 89
Ёров Х.Э. 91
Жаринова И.С. 93
Замуруева Л.С. 95
Засухин Д.С. 97
Захаров А.Ю. 99
Зубарев М.А. 101
Зуев Д.М. 103
Игнатьев И.А. 105
Игонина Е.Д. 107
Караваев А.А. 109
Клюева А.А. 111
Коваленко А.Д. 113
Колесников Е.А. 115
Колчина Л.М. 117
Кошелев Д.С. 118
Кузенкова А.С. 120
Кузин С.В. 122
Кузнецова Е.С. 124
Кузовчиков С.В. 126
Кузовчиков С.М. 128
Куликова Е.И. 129
Кульпина Ю.Н. 131
Курбатова С.А. 133
Куриленко К.А. 135
Лаврова М.А. 137
Лелюк Д.П. 139
Леонтьев А.П. 141
Лёкина Ю.О. 143
Лиханов М.С. 145
Луковкина А.Р. 147
Лунёв А.М. 149
Маклаков А.С. 151
Малышев С.А. 152
Манойлов А.И. 154
Мартынова Н.А. 156
Межуев Е.М. 158
Мельникова П.А. 160
Меркулова А.В. 162

Меркушев Д.А. 164
Милькин П.А. 166
Митрофанов А.А. (СПбГУ) 168
Митрофанов А.А. (МГУ) 169
Митрофанова Е.С. 171
Морозов А.В. 173
Мухин Е.А. 174
Мухин И.Е. 176
Никулин А.Ю. 178
Нормахмедов О.О. 180
Омарова С.М. 182
Орлов Н.К. 184
Панкратова Я.А. 186
Пестриков П.П. 188
Петров А.А. 190
Петухова Н.В. 192
Плохих И.В. 194
Решитько Г.С. 196
Росляков И.В. 198
Рулев А.А. 200
Румянцев Р.Н. 201
Рыжакова А.П. 203
Рыжков Н.В. 205
Рыжов А.П. 207
Самарин А.Ш. 208
Сиганская А.В. 210
Скориков А.С. 211
Соболь А.Г. 213
Солодухин Н.Н. 215
Строганова Е.А. 217
Суманов В.Д. 219
Тебеньков П.В. 221
Терещенко И.В. 223
Тихонов А.А. 224
Тишкин А.А. 226
Усольцев С.Д. 228
Фарат О.К. 229
Фатула Е.Р. 231
Федорцов А.И. 233
Федотов С.С. 235
Халания Р.А. 237
Хафизуллина Н.Р. 239
Худолеева В.Ю. 241
Цыберт А.О. 243
Чепиков В.Н. 245
Чернявский И.О. 247
Чимитова О.Д. 248
Чумакова В.Т. 249
Шипалова М.В. 251
Ширяев М.А. 253

СОДЕРЖАНИЕ

Основные научные направления конференции	2
Организационный комитет	3
Программа	4
Информация о лекторах	7
Тезисы докладов	20
Список докладчиков	255
Содержание	257

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Сервис Лаб
ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Оборудование для научных исследований и химического анализа ведущих мировых производителей

Спектроскопия

оборудование для молекулярной, атомной спектроскопии и рентгеновского анализа

Микроскопия

оптические микроскопы, микроспектрофотометры

Хроматография

системы для газовой хроматографии и ВЭЖХ, приставки для ввода проб, специализированные анализаторы

Термоанализ

приборы для калориметрии, термогравиметрии и термомеханического анализа

Криогеника

сверхпроводящие магниты и системы измерения физических свойств материалов

Электрохимия

Электрохимические анализаторы, потенциостаты, гальваностаты, ...

www.servicelab.ru

Тел./факс: (495) 933 3601, 663 9963

PerkinElmer For the Better

AB SCIEX

CRAIC TECHNOLOGIES

CRYOGENIC CRYOGENIC LIMITED

ООО «СокТрейд Ко»
Офис: Москва, ул. Орджоникидзе 11, стр. 3
Адрес для корреспонденции:
119071, г. Москва, а/я 22
Тел.+7(495) 604-44-44
Факс: +7(495) 234-47-66
info@soctrade.com, soctrade@mail.ru
www.soctrade.com

Уважаемые коллеги!

Компания SocTrade является одним из крупных поставщиков лабораторного и диагностического оборудования на территории России и стран СНГ. Мы работаем на российском рынке с 1986 года и являемся эксклюзивными представителями более 30 лидирующих мировых поставщиков лабораторного оборудования.

Миссия нашей компании – гибко, оперативно и эффективно решать проблемы и задачи наших клиентов, устанавливая долгосрочные взаимовыгодные отношения.

Мы предоставляем полный спектр услуг:

- консультации по выбору типа оборудования, подбору комплектации и т.п.,
- поставка оборудования и расходных материалов,
- запуск оборудования в эксплуатацию,
- техническая поддержка, сервис, гарантийное и послегарантийное обслуживание,
- постановка методик, помощь в решении проблем поверки, аттестации и валидации оборудования.

Наши возможности, опыт и квалификация сотрудников позволяют решать практически любые задачи, связанные с оснащением лабораторий контроля качества и научно-исследовательских центров высокотехнологичными надежными приборами, которые наилучшим образом подходят под задачи наших заказчиков и обладают оптимальным соотношением цена/качество.

В специализированных каталогах и на веб-сайте SocTrade представлено оборудование для всех стадий осуществления аналитического контроля и исследования материалов:

- оборудование для исследования, счета и фракционирования нано- и микрочастиц,
- оборудование для анализа поверхностных явлений и изучения процессов смачивания,
- трибомашины – оборудование для изучения процессов трения и износа,
- муфельные и другие печи, в том числе специализированные,
- реакторы химические, в том числе для сверхкритических процессов,
- термостаты лабораторные, сушильные шкафы, инкубаторы,
- оборудование для контроля качества в нефтегазовой промышленности, агро-секторе, фармацевтической промышленности
- титраторы, плотномеры, вискозиметры, рефрактометры,
- общелабораторное аналитическое оборудование.

Мы ведем активный диалог с производителями лабораторного оборудования, представителями сертификационных органов, ведущими учёными, специалистами предприятий, постоянно следим за новыми разработками приборов и изменениями в нормативной базе. Все это позволяет нам в течение многих лет обеспечивать наших партнёров высококачественным оборудованием и поддерживать стабильно высокое качество наших услуг.

Будем рады видеть Вас среди наших заказчиков!