

ПОДСЕКЦИЯ «НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ - СТУДЕНТЫ»

Экспертный совет подсекции:

Председатель
Секретарь

к.х.н. Кузнецов А.Н.
асп. Кривецкий В.В.

Члены совета

к.х.н. Бердоносков П.С.
к.х.н. Добрынина Н.А.
д.х.н. Казин П.Е.
д.х.н. Кузьмина Н.П.
к.х.н. Спиридонов Ф.М.
к.х.н. Тамм М.Е.
к.х.н. Хасанова Н.Р.

Содержание**Взаимодействие молибдена и вольфрама с расплавом карбонатов щелочных металлов**

Артамонова Н.А., Никитина Е.В.

Синтез и фотолюминесцентные свойства разнолигандных комплексов цинка с основаниями Шиффа, производными салицилового альдегида и пиридином
Аскерка Михаил Сергеевич**Синтез квантовых точек CdSe для фоточувствительных композитов на основе полупроводниковой матрицы SnO₂.**

Бабынина Анастасия Владимировна.

Синтез и исследование комплексных солей родия с азотсодержащими гетероциклическими лигандами пиридинового ряда

Васильченко Данила Борисович

Торий, цирконий и гафний в фосфатах NZP строения

Волгутов В.Ю., Быков Д.М.

Структура и ионная проводимость сложных фосфатов со структурами аллаудита Na₂M₂R(PO₄)₃ (M=Co²⁺, Cd²⁺, R=Fe³⁺, Cr³⁺)

Гейер Андрей Викторович

Выращивание монокристаллов PbTe(V) и их исследование

Голикова Наталья Евгеньевна, Винокуров Александр Александрович

Люминесцентные свойства солей**3-циано-4-дицианометилен-5-оксо-4,5-дигидро-1H-пиррол-2-олата со щелочными металлами**

Гурский С.И., Кайсарова Т.В., Тафеенко В.А., Баранов А.Н.

Соединения со структурой хильгардита как перспективные нелинейнооптические материалы.

Егорова Байирта Владимировна

Поиск новых соединений, содержащих системы гетерометаллических связей на основе палладия

Захарова Елена Юрьевна, Кузнецов Алексей Николаевич

Синтез и строение биядерного комплекса палладия с R-цистеином

Калинин Данила Сергеевич, Лавров Кирилл Юрьевич

Синтез и исследование электрофизических свойств купратов состава La_{2-x}Sr_{1+x}Cu₂O_{6+δ}

Калужских Максим Сергеевич

Исследование взаимодействия элементов в трехкомпонентной системе Nb-Cr-Re при 1375 К.

Князев Андрей Вадимович

Водородсорбционные свойства сплава системы Ti-V-Cr

Коваленко Анастасия Андреевна

Физико-химические свойства кристаллов азидов серебра, выращенных в электрическом и магнитном полях

Коробка Екатерина Владимировна, Кулешова Елена Викторовна

Расчет структуры комплекса меди (II) с N-фосфонометилглицином на основе данных ИК-спектроскопии.

Красавина К. А., Волынкин В.А., Болотин С.Н.

Коллоидные квантовые гетероструктуры CdSe/CdS.

Кузнецова Татьяна Владимировна

Нитраты меди и никеля с низкоразмерной магнитной подрешеткой

Лапшева Екатерина Николаевна

Исследование катодного материала на основе $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$

Лежепеков Алексей Владимирович

Изучение взаимодействий соединений серы при переработке кеков биоокисления золотосодержащих флотоконцентратов

Максименко Владимир Владимирович, Чубаров Анатолий Викторович, Казаченко Алла Семеновна

Влияние хемосорбции кислорода на взаимодействие SnO_2 с NO_2

Марикуца Артем Валерьевич

Исследование кинетики взаимодействия кислорода с модифицированным диоксидом олова.

Маслова Ольга Александровна

Влияние CuO на свойства $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Медведев Д.А., Горбова Е.В., Малков В.Б.

Коррозия железа и его хромсодержащих сплавов в расплаве карбонатов щелочных металлов

Медведева А.М., Никитина Е.В.

Исследование кинетики окисления твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$.

Меледин А.А.

Влияние аммиака на многослойные системы медь – оксид вольфрама (VI)

Мельникова К.А., Говорина С.П.

Деинтеркаляция лития из LiCoO_2 с помощью оксидов азота и их производных.

Мельникова Ксения Андреевна

Гетерометаллические комплексы $\text{Zn}^{\text{II}}-\text{Ln}^{\text{III}}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$):

синтез, строение и фотолюминесцентные свойства

Нащокин Антон Владимирович

Модифицирование функциональных свойств гексафторацетилацетонатов РЗЭ(III) за счет разнолигандного комплексообразования с O-донорными бидентатными лигандами

Плешков Д.Н.

Реакционная способность η^2 -координированного арена в линейном комплексе $\text{Pd}_3(\text{NO})_2(\mu\text{-OCOCF}_3)_4(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2$

Подобедов Роман Евгеньевич, Стромнова Татьяна Алексеевна

Электрохимический синтез слоев оксида алюминия с заданными свойствами

Политов А.Ю., Никитина Е.В.

Влияния вольфрамата аммония на процесс формирования термических оксидных слоёв на GaAs и InP.

Попело Анастасия Владимировна, Лаврушина Светлана Семёновна, Миттова Ирина Яковлевна.

Электрохимическое получение соединений графита в разбавленных растворах H_3PO_4 и H_2SO_4

Потехин Андрей Александрович

Удельная поверхность пористых углеродных материалов на основе терморасширенного графита

Родионов Сергей Владиславович, Афанасов Иван Михайлович, Шорникова Ольга Николаевна

Спектрально-люминесцентные свойства циклометаллированных комплексов Pt(II) и Pd(II) на основе бензотиазоловых органических красителей.

Родионова Ольга Александровна

Изучение начальной стадии каталитического окисления наноструктур V_2O_5/InP

Сладкопепцев Борис Владимирович, Лапенко Александр Александрович, Томина Елена Викторовна

Изучение фазообразования в системе $Ag_3VO_4 - ScVO_4$ и некоторых свойств соединений $Ag_3Sc(VO_4)_2$, $Ag_3Sc_2(VO_4)_3$.

Соловьев Олег Игоревич

Кристаллизация абиогенного гидроксилпатита в присутствии ионов магния

Солоненко Анна Петровна, Бельская Людмила Владимировна, Голованова Ольга Александровна

Низкоплотные углеродные материалы на основе терморасширенного графита, допированного оксидом никеля

Ткачев Сергей Викторович, Афанасов Иван Михайлович, Шорникова Ольга Николаевна, Сорокина Наталья Евгеньевна

Координационные соединения щелочных металлов – прекурсоры для MOCVD

Цымбаренко Дмитрий Михайлович

Соединения внедрения в графит как прекурсоры в получении биметаллических нанокластеров.

Чикин А.И., Дунаев А.В., Архангельский И.В.

Технология нанесения металлических покрытий на стеклосферы

Шаповал Любовь Витальевна

Исследование термического окисления InP в присутствии оксида бора

Шевченко И.И., Комарова А.В.

Тройные интерметаллиды системы Ce-Pd-Si при 20 ат. % церия.

Шляхтин Андрей Владимирович

Координационные соединения на основе гексафторацетилацетонатов РЗЭ как прекурсоры в синтезе тонких пленок методом MOCVD с парами воды

Щукин А.Е., Макаревич А.М.

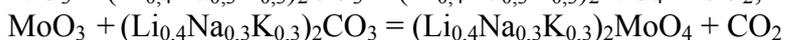
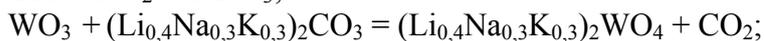
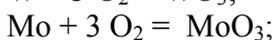
Взаимодействие молибдена и вольфрама с расплавом карбонатов щелочных металлов

Артамонова Н.А., Никитина Е.В.

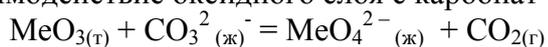
*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург,
Уральский государственный технический университет, г.Екатеринбург
E-mail: nikitina@ihte.uran.ru*

Для защиты металлов от коррозии в расплавленных карбонатах щелочных металлов используют метод электрохимической пассивации и изменение коррозионной активности расплава путем введения добавок других солей. В качестве ингибиторов могут выступать кислород или содержащие его частицы. Исследовано взаимодействие молибдена и вольфрама с расплавом карбонатов лития, натрия, калия (40:30:30 моль.%) при 500-700⁰С под окислительной атмосферой. Методами гравиметрическим, электрохимическим, химико-аналитическим, рентгенографическим было исследовано коррозионно-электрохимическое поведение молибдена и вольфрама.

Вольфрам и молибден окисляются до высших оксидов MoO₃ и WO₃, часть оксидов(VI) взаимодействует с карбонатным расплавом, образуя вольфрамат- и молибдат-ионы:



Молибден и вольфрам при взаимодействии с карбонатным расплавом образуют оксиды, которые растворяются в карбонатном расплаве в результате реакции ионного обмена, чем выше температура, тем больше скорость и глубина протекания реакции. В расплаве образуются молибдат- и вольфрамат-ионы. Потенциалы коррозии молибдена и вольфрама, анодные потенциостатические кривые отражают отсутствие пассивации и отсутствие сплошных слоев продуктов коррозии, скорость коррозии молибдена катастрофически увеличивается с ростом температуры, активаторы и пассиваторы не оказывают никакого воздействия, лимитирующей стадией коррозионного процесса является взаимодействие оксидного слоя с карбонат-ионами.



$$K_d = [MeO_4^{2-}] [CO_2] / [MeO_3] [CO_3^{2-}] = k [MeO_4^{2-}]$$

Оксид молибдена хуже растворим в щелочных расплавах, чем оксид вольфрама, но в водных растворах при отмывке оба практически нерастворимы. С увеличением порядкового номера кислотные свойства высших оксидов ослабевают.

Синтез и фотолюминесцентные свойства разнолигандных комплексов цинка с основаниями Шиффа, производными салицилового альдегида и пиридином*Аскерка Михаил Сергеевич**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: fergard26@mail.ru*

Координационные соединения (КС), обладающие люминесцентными свойствами, могут быть использованы для создания различных осветительных устройств. Такие устройства обладают следующими преимуществами: низкая цена, высокая светоизлучающая способность, возможность генерировать излучение практически любых цветов в зависимости от их молекулярного состава. Несмотря на впечатляющие достижения последних лет, задачи поиска новых эффективных люминесцентных материалов среди координационных соединений и установление закономерностей управления их свойствами до сих пор актуальны. Основными способами изменения функциональных свойств таких КС (термическая устойчивость, оптические свойства, летучесть и растворимость) являются введение различных заместителей в состав органических лигандов и прием разнолигандного комплексообразования (РЛК).

Цель данной работы – синтез, идентификация и исследование оптических свойств РЛК цинка с тетраденатными основаниями Шиффа (H_2L) и пиридином (py) как потенциальных люминесцентных материалов.

В работе синтезированы четыре основания Шиффа: производные салицилового альдегида с этилендиамином (H_2SAL1) и *o*-фенилендиамином (H_2SAL2); *o*-ванилина с этилендиамином (H_2MO1) и *o*-фенилендиамином (H_2MO2), а также соответствующие им комплексы цинка и РЛК: $ZnSAL1 \cdot py$, $ZnSAL2 \cdot py$. Все полученные соединения были охарактеризованы методами термического, ИК спектроскопического и фотолюминесцентного анализов.

Показано, что при замене этилендиаминового мостика на *o*-фенилендиаминовый (увеличение сопряжения), а также введении метокси группы в положение 1,1' (донорные заместители) в основаниях Шиффа происходит увеличение термической устойчивости, температура начала разложения изменяется в следующем ряду: $H_2MO2 > H_2MO1 > H_2SAL2 > H_2SAL1$. H_2SAL1 обладает люминесценцией в зеленой области спектра, увеличение сопряжения, а также введение донорных заместителей приводит к батохромному сдвигу максимума излучения.

При синтезе комплексов цинка кипячением в колбе с обратным холодильником выделяются их моногидраты, исключение составляет только H_2SAL1 , в случае которого образуется безводный димерный комплекс $[ZnSAL1]_2$. Для $ZnL \cdot H_2O$ в интервале температур 20–150 °С наблюдается стадия медленной потери массы, соответствующая отщеплению молекул воды. Температуры начала второй стадии для $ZnL \cdot H_2O$ уменьшаются при изменении L^{2-} в ряду: $SAL1^{2-} > SAL2^{2-} > MO2^{2-} \cong MO1^{2-}$. Для $[ZnSAL1]_2$ стадия дегидратации отсутствует, превращения начинаются при температуре ~320 °С. $[ZnSAL1]_2$ люминесцирует в зеленой области спектра, введение донорного заместителя ($ZnMO1 \cdot H_2O$) приводит к гипсохромному сдвигу максимума излучения фотолюминесценции, тогда как увеличение сопряжения практически не влияет на его положение ($ZnSAL2 \cdot H_2O$) или приводит к батохромному сдвигу ($ZnMO2 \cdot H_2O$).

Комплексы с пиридином образуются при растворении исходных гидратированных комплексов цинка в пиридине с последующей его отгонкой ($ZnSAL1 \cdot py$, $ZnSAL2 \cdot py$). Образование РЛК приводит к изменению положения максимумов излучения, а также увеличению относительного квантового выхода фотолюминесценции по сравнению с исходными комплексами.

Синтез квантовых точек CdSe для фоточувствительных композитов на основе полупроводниковой матрицы SnO₂.***Бабынина Анастасия Владимировна.****Ababynina@mail.ru*

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к полупроводниковым наночастицам. Для таких объектов возможен контроль длины волны люминесценции при варьировании размера частиц за счет квантово-размерных эффектов. Это может найти применение в светоизлучающих диодах, лазерах, солнечных батареях. В настоящей работе синтезированы и исследованы наночастицы CdSe, стабилизированные олеиновой кислотой. Цели работы состояли в синтезе нанокристаллов CdSe с узким распределением по размерам, а так же в исследовании возможности получения фоточувствительных материалов на их основе.

Синтез нанокристаллов CdSe с размером 3-5 нм проведен в среде высококипящего неполярного растворителя, исходя из олеата кадмия и триоктилфосфин селенида. Методика синтеза включала быструю инъекцию прекурсоров в нагретый растворитель для инициирования процесса зародышеобразования и последующий рост в течение 5 минут. Был исследован температурный интервал от 180⁰ до 240⁰.

Для анализа полученных образцов использован метод оптической спектроскопии поглощения (спектрометр Cary 100 Varian). Для расчетов использовалось спектральное положение и оптическая плотность первого максимума поглощения, отвечающего переходу между низшими по энергии квантово-размерными уровнями наночастицы. С использованием литературных калибровок были получены данные о среднем размере наночастиц, их количестве и степени полидисперсности.

С целью создания фоточувствительных материалов квантовые точки вводились в полупроводниковую проводящую матрицу. В качестве матрицы использовался ультрадисперсная керамика SnO₂ с размером кристаллитов порядка 10 нм. Для измерений фотопроводимости использовались толсто пленочные образцы SnO₂ с внедренными квантовыми точками CdSe. Использовался CdSe с длиной волны поглощения 560 нм. Изучена фотопроводимость композита “квантовые точки – ультрадисперсная матрица” при возбуждении зеленым светодиодом с длиной волны 550 нм. Показан значительный фотоотклик (изменение проводимости до 10 раз). Получена информация о временах отклика и релаксации в импульсном режиме. Полученные данные свидетельствуют об эффективном переносе фотовозбужденных электронов из квантовых точек CdSe в матрицу.

**Синтез и исследование комплексных солей родия с азотсодержащими
гетероциклическими лигандами пиридинового ряда**

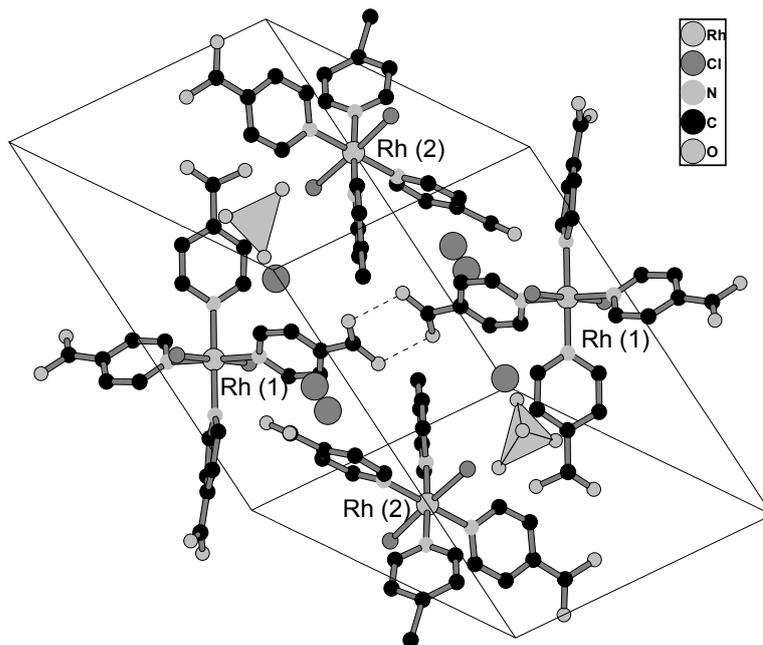
Васильченко Данила Борисович

*Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук,
Новосибирск, Россия
E-mail: scrubberr@mail.ru*

Комплексы родия с гетероциклическими лигандами, такими как пиридин и пиколин обладают рядом интересных свойств, например, проявляют антибактериальную активность [1], могут использоваться как катализаторы для проведения реакции конверсии водяного газа [2] и фотоиндуцированной генерации водорода, а так же люминесцентными метками в биохимической практике.

Благодаря высокой химической устойчивости катионы $[RhPic_4Cl_2]^+$, могут быть использованы для изучения процесса окисления координированного пиколина до изоникотиновой кислоты, при сохранении неизменным координационного узла. При этом открывается возможность использования этих соединений для синтеза олигомерных или полимерных структур, содержащих родий и другие металлы.

В данной работе приведены результаты по синтезу и исследованию комплексных соединений $[RhA_4Cl_2]X$, где $A=Py, \gamma-Pic, \beta-Pic$; $X=Cl^-, ClO_4^-, ReO_4^-$. Разработаны каталитические методики получения комплексов с выходами близкими к количественному. Показано что из-за стерических затруднений $\alpha-Pic$ не образует подобных комплексов. Все полученные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, РСтА, РФА, химическим анализом. Методом ДТА изучены термические превращения синтезированных соединений, продукты термолитиза выделены и охарактеризованы различными физико-химическими методами. Показана возможность окисления метильных групп координированного γ -пиколина, в растворе, без разрушения исходного координационного узла. Продукт окисления охарактеризован методами ИК-спектроскопии и РСтА (см. рисунок).



Литература

1. R.D. Gillard, E. Lekkas, *Trans. Met. Chem.*, 25, 617, 2000
2. A.J. Pardey, M. Fernandez et. al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 67, No 2, 325

Торий, цирконий и гафний в фосфатах NZP строения

Волгутов В.Ю., Быков Д.М.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

г. Нижний Новгород, Россия

E-mail: valeriy.volgutov@inbox.ru

Фосфаты со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, NZP (природный аналог коснарит $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$) рассматриваются в качестве перспективных материалов для иммобилизации отходов ЯТЦ, в т. ч. содержащих актиниды. Ранее установлена возможность вхождения актинидов (IV), кроме тория, в различные кристаллографические позиции NZP структуры: L и M1 [1, 2] с образованием соединений вида $\text{A}^{\text{I}}\text{An}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (β -модификация) и $\text{An}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, где $\text{An}^{\text{IV}} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ и $\text{A}^{\text{I}} = \text{Na} - \text{Cs}$. Отмечается сближение кристаллохимических свойств фосфатов f- и d-элементов (IV).

В настоящей работе получено соединение с торием вида $\text{Th}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (1). Синтезированы также формульные аналоги с d-элементами $\text{Zr}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (2) и $\text{Hf}_{0,25}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ (3). Впервые применены приемы золь-гель технологии с использованием органических комплексообразователей и процесса этерификации для синтеза названных соединений. Фазаобразование изучали при помощи методов РФА и ИК спектроскопии.

Установлена принадлежность полученных фосфатов к структурному типу NZP. Рассчитанные параметры элементарных ячеек фосфатов d-элементов (2) и (3) близки к приведенным в [3, 4]. Соединение с торием $\text{Th}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (1) было изоструктурно фосфатам Zr и Hf (2) и (3). Его впервые удалось получить в виде монофазного продукта.

Таким образом показано, что торий наряду с другими актинидами(IV) может участвовать в образовании фосфатов, являющихся членами семейства NZP структурных аналогов. Рассчитанные параметры элементарной ячейки нового фосфата (1) и известных изоформульных соединений с ураном, нептунием и плутонием близки.

Используемая методика синтеза позволила увеличить верхний предел термической устойчивости фосфата Zr (2) (от 800 до 900°C). Образование дополнительных фаз в образце с Th (1) при 900°C также не установлено (данные РФА).

Для оценки тепловых деформаций, и, следовательно, термомеханической стабильности фосфатов использовали метод высокотемпературной рентгенографии методику расчета коэффициентов теплового расширения непосредственно по термическим смещениям дифракционных максимумов [5]. Для фосфатов $\text{M}^{\text{IV}}_{0,25}\text{M}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ NZP структуры с кристаллохимической формулой $(\text{M}^{\text{IV}}_{0,25}\square_{0,75})(\square_3)[\text{M}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3]$, где доля незанятых M-позиций (\square) близка к 1, предполагалось малое тепловое расширение с малой анизотропией теплового расширения. Найденные для температурного интервала 150-300°C коэффициенты теплового расширения $\alpha_a = (-12 \pm 1,5) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$; $\alpha_c = (-25 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, $\alpha_{\text{ср}} = -16 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, анизотропия теплового расширения $\Delta\alpha = 13 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Впервые установлен факт сжатия кристаллической структуры вдоль всех кристаллографических направлений при нагревании

Литература

- [1] Волков Ю.Ф., Томилин С.В., Орлова А.И и др. // ЖНХ. 2005. Т. 50, N 11. С. 1776.
- [2] Быков Д.М., Орлова А.И. Томилин С.В. и др. // Радиохимия. 2006. Т. 48, N 3). С. 211.
- [3] J. Alamo, R. Roy. Comm. // Am. Ceramic Soc., 1984. P. 78.
- [4] Мельников А.Е., Бондарь И.А. // ЖНХ. 1989. Т. 34, N 8. С. 21.
- [5] Orlova A. I., Kazantsev G. N., Samoilov S. G. // High Temperatures – High Pressures. 1999. V. 31. P. 105

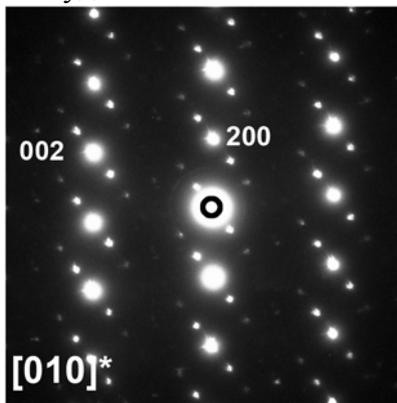
Структура и ионная проводимость сложных фосфатов со структурами аллаудита $\text{Na}_2\text{M}_2\text{R}(\text{PO}_4)_3$ ($M=\text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, R=\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$)

Гейер Андрей Викторович

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: andrey.geyer@gmail.com

Новые твердые электролиты с проводимостью по ионам $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ предназначены для использования в различных электрохимических устройствах (химические источники тока, электролизеры, сенсоры) в радиоэлектронных устройствах, в системах преобразования информации.

Целью работы стало изучение взаимосвязи структурных параметров и величины ионной проводимости в соединениях, кристаллизующихся в структурном типе аллаудита.

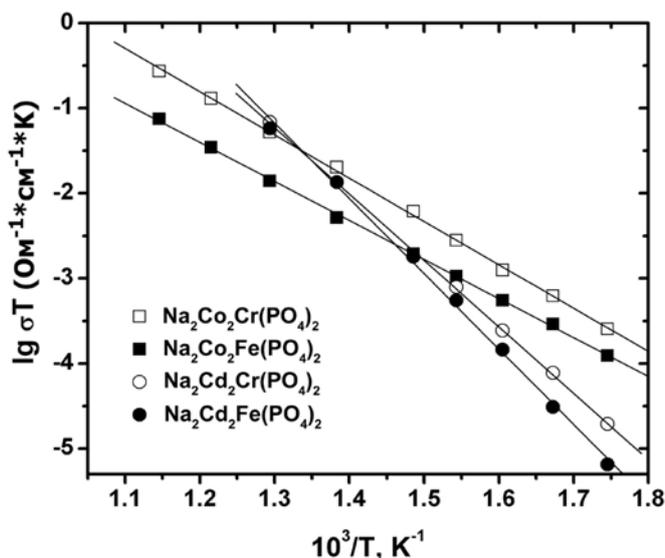


Изображение электронной дифракции зоны $[010]^*$ для $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$

Сложные фосфаты $\text{Na}_2\text{M}_2\text{R}(\text{PO}_4)_3$ ($M=\text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, R=\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) со структурой аллаудита были синтезированы и охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, мессбауэровской и импедансной спектроскопии. Структуры $\text{Na}_2\text{M}_2\text{R}(\text{PO}_4)_3$ ($M=\text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, R=\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) уточнены методом Ритвельда в программе Jana2000. Соединения $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{R}(\text{PO}_4)_3$ ($R = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) кристаллизуются в моноклинической сингонии (пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 11.7533(2) \text{ \AA}$, $b = 12.4520(2) \text{ \AA}$, $c = 6.4539(1) \text{ \AA}$, $\beta = 113.979(1)^\circ$ (Fe); $a = 11.7726(2) \text{ \AA}$, $b = 12.3550(2) \text{ \AA}$, $c = 6.4132(1) \text{ \AA}$, $\beta = 113.838(2)^\circ$ (Cr). Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии выявило, что

для реальная структура $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ является несоразмерно модулированной (рис. 1).

Аллаудитоподобная структура построена из тетраэдров PO_4^{3-} и октаэдров MO_6 , причем вдоль оси c можно выделить два протяженных канала гексагональной формы (для позиций X1 и позиции X2). Уточнение структур Cd^{2+} -содержащих соединений показало, что Cd^{2+} совместно с Na^+ заселяют позицию X1 и блокируют один из каналов проводимости в структуре. В структуре $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ в обоих каналах находятся только катионы Na^+ . Также доказано, что в структуре различие в распределении катионов приводит к различным значениям проводимости, например, $\sigma_{573\text{K}}(\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3) = 2.2 \times 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $E_a = 0.9 \text{ eV}$ и $\sigma_{573\text{K}}(\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3) = 1.1 \times 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $E_a = 1.7 \text{ eV}$.



Температурная зависимость полной проводимости для составов $\text{Na}_2\text{M}_2\text{R}(\text{PO}_4)_3$

Выращивание монокристаллов PbTe(V) и их исследование*Голикова Наталья Евгеньевна, Винокуров Александр Александрович**Химический факультет Московского государственного университета им. М.В.**Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: natashka_11@mail.ru*

Легированные материалы на основе теллурида свинца применяются в ИК-оптоэлектронике для изготовления лазеров и фотоприемников, что связано с малой величиной запрещенной зоны, высокой подвижностью носителей, высокой радиационной устойчивостью. Возможности такого применения обусловлены необычностью примесных состояний, возникающих при легировании соединений $A^{IV}B^{VI}$ и связанных с образованием разновалентных примесных центров. Легирование элементами, имеющими несколько зарядовых состояний, приводит к появлению нехарактерных для PbTe свойств, таких как стабилизация уровня Ферми, полуизолирующее состояние и задержанная фотопроводимость при низких температурах [1].

Представляет интерес легирование теллурида свинца ванадием, так как последний является магнитоактивной примесью и может находиться в разных степенях окисления. Предыдущие исследования показали, что его применение в качестве легирующей добавки приводит к появлению необычных для PbTe свойств, например, к диэлектрическому состоянию [2].

Монокристаллы теллурида свинца, легированного ванадием, выращивали из расплава методом Бриджмена. Составы шихты соответствовали квазибинарному разрезу $PbTe-V_3Te_4$. Полученные кристаллы исследовали при помощи рентгено-фазового анализа, оптической микроскопии, рентгено-флуоресцентного анализа, измерения эффекта Холла при комнатной температуре.

Металлографические исследования показали, что при высоком содержании примеси в шихте в кристаллах наблюдается вторая фаза, незаметная из данных РФА. При низком содержании ванадия кристаллы получаются однофазными, однако, фронт роста конечной части кристалла, по всей видимости, неустойчивый.

Рентгено-флуоресцентный анализ содержания ванадия в кристаллах и гальваномагнитные измерения показали, что тип проводимости образцов меняется по длине кристалла от дырочного к электронному, тогда как концентрация примеси падает. Отжиг образцов с различным содержанием ванадия при 900 °С с последующей закалкой показал, что в двухфазных образцах количество включений значительно уменьшается. Тип проводимости образцов при этом не изменяется, но наблюдается изменение концентрации носителей. Построение зависимости концентрации носителей заряда от содержания ванадия в образцах позволило предложить модель дефектной структуры, возникающей при легировании теллурида свинца ванадием.

Литература

1. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 875-906.
2. Винокуров А.А., Дорофеев С.Г., Тананаева О.И., Артамкин А.И., Кузнецова Т.А., Зломанов В.П. Синтез и свойства теллурида свинца, легированного ванадием // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 12. С. 1445-1453.

Люминесцентные свойства солей

3-циано-4-дицианометилен-5-оксо-4,5-дигидро-1H-пиррол-2-олата

со щелочными металлами

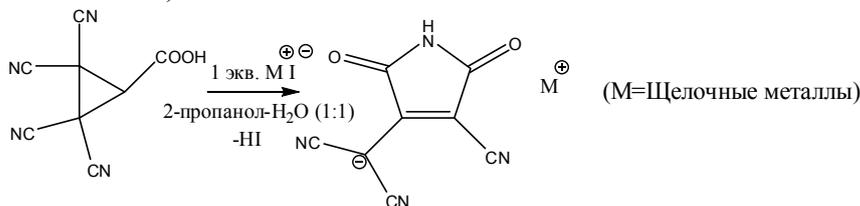
Гурский С.И.¹, Кайсарова Т.В.², Тафеенко В.А.¹, Баранов А.Н.¹¹Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия;²Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия.

E-mail: staswise@mail.ru

Ранее на примере солей Cd^{2+} с 3-циано-4-дицианометилен-5-оксо-4,5-дигидро-1H-пиррол-2-олатом (А) была установлена принципиальная возможность изменения длины волны максимума люминесценции от УФ до красной области спектра [1]. Положение максимума люминесценции зависит как от особенностей упаковки анионов в кристалле, так и от их электронной структуры (заряд аниона). Молекулярное строение аниона (А) дает возможность получать различные полиморфные модификации солей, образовывать различные типы упаковок анионов, характерной особенностью которых являются короткие (меньше суммы Ван-дер-ваальсовых радиусов взаимодействующих атомов) межпланарные расстояния между соседними анионами в стопке вследствие сильного p_z - p_z -стэкингового взаимодействия.

Целью настоящей работы являлся синтез, определение структуры и изучение люминесцентных свойств солей аниона (А) с катионами щелочных металлов.

Синтез солей проводили путем обработки 2,2,3,3-тетрацианоциклопропанкарбоновой кислоты иодидами щелочных металлов в молярном соотношении 1:1 в водно-спиртовом растворе (2-пропанол-вода в объемном соотношении 1:1):



Растворы солей упаривали при комнатной температуре до полного испарения растворителя. Соли очищали от I_2 экстракцией диэтиловым эфиром и перекристаллизовывали из водного раствора. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного исследования (РСА), готовили путем медленного концентрирования водного раствора соли.

В работе на основании результатов исследования методами РСА, растровой электронной микроскопии, катодо- и фотолюминесценции обсуждаются особенности кристаллического строения солей 3-циано-4-дицианометилен-5-оксо-4,5-дигидро-1H-пиррол-2-олата с катионами щелочных металлов, а так же влияние строения этих солей на их люминесцентные свойства.

Литература

1. V.A. Tafeenko, G.N. Panin, A.N. Baranov, I.N. Bardasov and L.A. Aslanov. Acta Cryst., (2007), C63, m541-m547.

Соединения со структурой хильгардита как перспективные нелинейнооптические материалы.**Егорова Байирта Владимировна***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ФНМ, Москва, Россия
E-mail: bayusa@mail.ru*

В настоящее время эффект генерации второй оптической гармоники (ГВГ) представляется одним из наиболее перспективных путей решения проблемы создания твердотельного источника лазерного излучения в УФ диапазоне спектра. Соединения $Pb_2B_5O_9L$ ($L = Cl, Br$) со структурой типа хильгардита генерируют сигнал аномально высокой интенсивности. Полагают, что указанная аномалия связана с наличием у свинца неподеленной электронной пары. В этой связи существенным представляется изучение ГВГ способности фаз $Pb_{2-x}M_xB_5O_9Cl$, где M - катион без неподеленной электронной пары. Нами были проведены синтезы, рентгенографическая и ГВГ диагностики образцов в системах $Pb_{2-x}M_xB_5O_9Cl$ ($M = Sr^{2+}$, $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1; 1.25; 1.5; 1.75; 2$, и $M = Eu^{2+}$, $x = 1; 2$). Выбор катиона-заместителя основывался на схожести размеров и электронной структуры Pb и Sr , с одной стороны, и на различии в электронном строении Pb и Eu , с другой стороны.

Для уточнения кристаллической структуры $Pb_2B_5O_9Cl$ нами выращен монокристалл этого соединения из раствора в расплаве $PbCl_2$. На основе массива рентгенографических данных, полученных на этом кристалле, решена (Оленев А.В.) структура $Pb_2B_5O_9Cl$. Характер искажения координационного окружения двух кристаллографически независимых атомов свинца свидетельствовал о наличии стереохимического эффекта неподеленной электронной пары.

Образцы в системах $Pb_{2-x}M_xB_5O_9Cl$ ($M = Sr, Eu$) получали путем твердофазного отжига стехиометрической смеси исходных компонентов в тиглях с промежуточными перетираниями или из приготовленных заранее монокатионных хильгардитов в вакуумированных кварцевых ампулах.. Идентификацию проводили методом РФА. Установлено, что все полученные фазы имеют структуру типа хильгардита. Характер концентрационной зависимости параметров элементарных ячеек фаз в изученных системах и уточнение структур фаз $Pb_{2-x}Sr_xB_5O_9Cl$ ($x = 1; 1,5; 1,75$) по Ритвельду свидетельствовали о статистическом характере размещения разнородных катионов в кристаллической решетке хильгардита с некоторой тенденцией к упорядочению у состава $x = 1$.

Тестирование образцов методом ГВГ выявило в системе $Pb_{2-x}Sr_xB_5O_9Cl$ почти линейное падение интенсивности сигнала ГВГ с увеличением x и более резкое падение в системе с европием.. Эти результаты подтверждают исходную гипотезу о связи аномально высоких сигналов ГВГ в свинцовых хильгардитах со стереохимическим эффектом неподеленных электронных пар $Pb(II)$.

В рассматриваемой системе присутствует стеклообразующий оксид бора, что открывает путь создания нелинейнооптических (НЛО) стеклокомпозитных материалов для устройств интегральной оптики на основе хильгардита. В данной работе получены стекла $Pb_2B_5O_9Br$ закалкой шихты разного состава. Образцы охарактеризованы методами EDX, ДТА и оптической спектроскопии. Установлены температуры стеклования и кристаллизации. Проведен отжиг образцов при температурах: 445, 450, 460 и 465°C. РФА отожженного образца показал, что при отжиге имеет место кристаллизация хильгардитной фазы. Изучена (Стефанович С.Ю.) зависимость интенсивности сигнала ГВГ стеклокерамики как функции температуры отжига. Обнаружено, что стеклокомпозит, полученный отжигом при 460°C, генерирует сигнал ГВГ высокой интенсивности, что свидетельствует о возможности применения предложенной методики для получения эффективного НЛО стеклокомпозитного материала.

Поиск новых соединений, содержащих системы гетерометаллических связей на основе палладия**Захарова Елена Юрьевна, Кузнецов Алексей Николаевич***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,**Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: zah-elena@yandex.ru*

К настоящему времени известен достаточно широкий массив соединений на основе никеля, содержащих системы гетерометаллических связей. Их условно подразделяют на два класса: блочные $Ni_{7-x}MQ_2$ и слоистые $Ni_{3-x}MQ_2$ (M- p-металл 13-15 групп, Q-халькоген). Для данных соединений прослежена закономерность: образование блочной структуры происходит в тех системах, где существует интерметаллид со структурой Cu_3Au , слоистой - интерметаллиды со структурой $NiAs$ или Ni_2In . Однако при переходе вниз по подгруппе от никеля к палладию и платине структурные аналоги никелевых фаз обнаружены пока только в случае системы Pd-Sn-Te (блочная фаза $Pd_{7-x}SnTe_2$). Представляется перспективным поиск аналогов никелевых фаз для систем с палладием в тех случаях, где имеются интерметаллиды соответствующего строения. Целью данной работы является поиск новых соединений в системах Pd-M-Q (M- In, Ga, Sn, Pb; Q-халькоген).

Для приготовления образцов использовался высокотемпературный ампульный синтез из элементов (отжиги при $T=750-800^\circ C$ в течение 6-15 суток, при необходимости с промежуточными перетираниями). Соотношения компонентов в навесках брались исходя из предположения о возможности существования фаз типа $Pd_{7-x}MQ_2$ и $Pd_{3-x}MQ_2$ или родственных структур с высоким содержанием металлов. В результате поиска в системах Pd-In-S, Pd-In-Se, Pd-Ga-Te, Pd-Sn-Te, Pd-Pb-Te были обнаружены фазы, не описанные ранее.

Для обнаруженных новых соединений были проведены эксперименты по росту монокристаллов из расплава или из расплава флюса: медленное (~ 2 град./ч) охлаждение от $750-800^\circ C$ до $400^\circ C$. Полученные таким образом кристаллы исследовались при помощи локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). По данным ЛРСА кристаллы в системе Pd-In-S соответствуют интерметаллиду $Pd_{2,64}In$, не описанному в литературе. В системе Pd-In-Se обнаруженное соединение имеет состав $Pd_{5,97}In_{1,34}Se$. Первое из этих соединений соответствует гипотетическому интерметаллиду $Pd_{3-x}In$, относящемуся к структурному типу Cu_3Au , задающему мотив строения всех гетерометаллических блоков фаз типа $Ni_{7-x}MQ_2$. Присутствие во втором соединении селена в количестве, сравнимом с количеством индия (соотношение In:Se=1,34:1), обуславливает наличие металл-халькогенидных связей наряду с гетерометаллическими. В системе Pd-Pb-Te (образец состава 6-1-2) обнаружены кристаллы усредненного состава $Pd_{71}Pb_8Te_{21}$. Эта фаза, как и соединение $Pd_{5,97}In_{1,34}Se$, не является прямым аналогом блочных фаз для никеля и, по-видимому, имеет мотив структуры сходный с ранее обнаруженными каркасными фазами $Pd_{73}Sn_{14}Te_{13}$ и $Pd_{256}Sb_{54}Te_{54}$.

Кроме того, при направленном поиске слоистых фаз в системах Pd-Sn-Te и Pd-Pb-Te было обнаружено образование новых фаз, по данным рентгеновской дифракции построенных по мотиву структуры $NiAs$.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 06-03-32789а) и проектов президиума РАН.

Синтез и строение биядерного комплекса палладия с R-цистеином¹

Калинин Данила Сергеевич, Лавров Кирилл Юрьевич

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: dskalinin@gmail.com

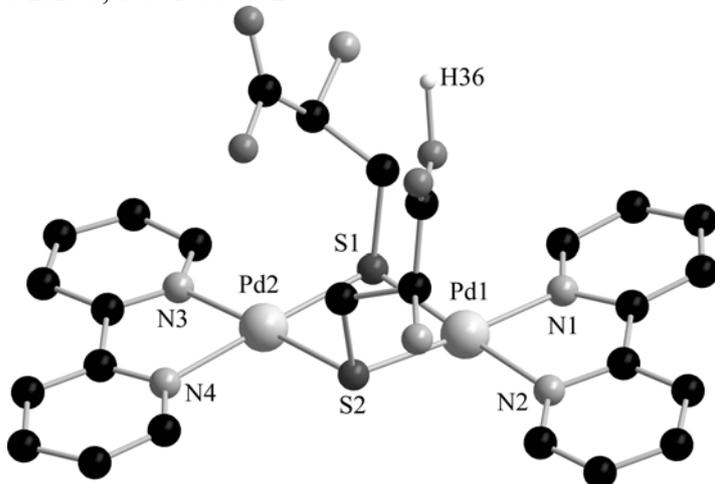
В живых организмах гомогенно-каталитические окислительно-восстановительные процессы с участием тиоаминокислот тесно связаны с реакцией, которую, в самом общем виде можно описать схемой:



Считается, что указанный выше процесс, протекающий в организме млекопитающих, определяет, так называемый, «тиол-дисульфидный» статус, ответственный за противовирусную, антибактериальную, антипролиферативную, цитопротекторную, антиоксидантную, гемостимулирующую, иммуномодулирующую, токсикомодифицирующую и противовоспалительную активность. В качестве катализаторов, способствующих протеканию процесса (*) выступают биологически-активные металлы.

В настоящей работе методами рентгеноструктурного анализа (РСА), элементного анализа, ИК и электронной спектроскопии поглощения исследован цистеиновый комплекс палладия $[Pd(\mu-R-cys-S)(\mu-R-cysH-S)(dipy)_2](NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$ (I), моделирующий промежуточный продукт, образующийся в ходе каталитического процесса (*). Комплекс I получается в результате взаимодействия $[Pd(2,2'-dipy)Cl_2]$ с нитратом серебра (в молярном соотношении 1:2, соответственно) в водном растворе, подкисленном азотной кислотой, с последующим добавлением R-цистеина.

Согласно данным РСА, комплекс I кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой P1, с параметрами элементарной ячейки: $a = 12.1397(9)$, $b = 12.6603(9)$, $c = 13.9385(10)$ Å; $\alpha = 75.32(0)^\circ$, $\beta = 76.27(0)^\circ$, $\gamma = 67.67(0)^\circ$; $Z = 2$; $R = 6.58\%$. Основные усредненные межатомные расстояния составляют, Å: Pd–N 2.059; Pd– μ S 2.295; Pd \cdots Pd 3.432.



Кристаллическая структура соединения состоит из биядерных комплексных катионов, нитрат-ионов, и сольватных молекул воды. Все эти частицы с помощью сети водородных связей объединены в трехмерно-непрерывную (3D) «координационную надмолекулярную систему».

¹ Работа выполнена при поддержке ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП.2.1.1.1277).

Синтез и исследование электрофизических свойств купратов состава



Калужских Максим Сергеевич

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

E-mail: maks-dubrovo@yandex.ru

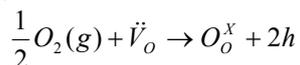
В настоящее время объектом пристального внимания исследователей являются оксидные материалы с высокой смешанной (электронной и кислород-ионной) проводимостью, поскольку они перспективны для использования в качестве катодов высокотемпературных топливных элементов. Одним из основных требований к катодным материалам является высокая проводимость, которая должна быть не менее 10 См/см. Наличие же кислород-ионной составляющей проводимости позволяет протекать процессу восстановления кислорода в любой точке поверхности электрода.

В литературе имеются данные о том, что купраты состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ (1-ый член ряда фаз Раддлсдена – Поппера), имеющие структуру анион-дефицитного перовскита, обладают высокой электронной проводимостью, перовскитоподобные купраты состава $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (2-ой член ряда, структура типа K_2NiF_4) являются смешанными проводниками. В то же время сведения об электрофизических свойствах соединений состава $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CuO}_{6+\delta}$ со слоистой структурой, имеющих 2 перовскитных блока и блок типа NaCl, (3-ий член ряда) немногочисленны.

Целью данной работы являлся синтез купратов состава $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{CuO}_{6+\delta}$, исследование их проводимости четырехконтактным методом и методом импедансной спектроскопии, определение коэффициентов термического расширения (КТР).

Купраты были получены методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов были использованы La_2O_3 , SrCO_3 и CuO . Синтез проводился при температуре 1050°C в течение 48 часов с последующим охлаждением с печью на воздухе. Однофазность образцов подтверждена результатами рентгенофазового анализа.

Четырехконтактным методом была изучена зависимость удельной электропроводности составов $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6,09}$ и $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_{6,18}$ (значение δ определено иодометрическим титрованием) от температуры и парциального давления кислорода. Для образца $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_{6,18}$ наблюдается большее значение электропроводности (70 См/см при температуре 700 К). Для нескольких температур измерена зависимость проводимости от парциального давления кислорода. Указанные зависимости $\lg(\sigma) - \lg(P(\text{O}_2))$ имеют линейный характер, а тангенс угла наклона соответствующих прямых равен 1/4, что говорит о том, что проводимость увеличивается с ростом парциального давления кислорода в соответствии со следующей квазихимической реакцией:



Одной из основных характеристик катодного материала является наряду с электронной и ионной проводимостью является обратимость его границы с твердоэлектролитной мембраной. В работе были приготовлены симметричные ячейки LSCO/YSZ(или CGO)/LSCO (YSZ – ZrO_2 легированный Y_2O_3 ; CGO – $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) на которых проводились исследования методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 0,1 до 10^6 с целью оценки обратимости границы электрод/электролит (токи обмена составили 2,2 мА/см² для $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6,09}$ и 3,0 мА/см² для $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_{6,18}$).

Для этих ячеек также были сняты вольтамперные характеристики на постоянном токе. Они имеют экспоненциальный вид, который не зависит от скорости наложения потенциала в диапазоне от –700 до 700 мВ. Это означает, что скоростью определяющим процессом является перенос заряда через границу электрод/электролит. На основании анализа зависимости логарифма тока обмена от перенапряжения (Таффелевская зависимость), установлено, что величины токов обмена, полученных при измерении на постоянном токе и методом импедансной спектроскопии, совпадают. Вычислены коэффициенты переноса заряда через границу электрод/электролит, определён тип электродного процесса.

КТР образца $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6,09}$ по данным термомеханического анализа в температурном интервале от 30 до 900°C составил 16 ppm.

Исследование взаимодействия элементов в трехкомпонентной системе Nb-Cr-Re при 1375 К.

Князев Андрей Вадимович

Пензенский Государственный Педагогический Университет им.В.Г. Белинского, Пенза, Россия.

a-knyazev2007@yandex.ru

Рений улучшает конструкционные свойства высокотемпературных материалов на основе металлов и сплавов.

В настоящей работе исследовано взаимодействие элементов в ранее не изученной трёхкомпонентной системе Nb-Re-Cr при 1375 К.

Диаграмма фазовых равновесий строилась методами равновесных сплавов и диффузионных пар. Для получения сплавов и диффузионных пар использовали хром электролитический, переплавленный в вакууме рений и индукционно переплавленный ниобий.

Сплавы выплавляли в вакуумной дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Для приготовления диффузионных пар, в вакуумной дуговой печи на пластины рения наплавляли сплавы системы Nb-Cr.

Полученные сплавы отжигали в течение 500 часов, а диффузионные пары – в течение 216 часов в печах электросопротивления при 1375 К.

Фазовый состав сплавов исследовали методами электроннозондового микроанализа (INCA ENERGI 450), электронной микроскопии (LEO EVO 50 XVP) и рентгенофазового анализа (STOE). Фазовый состав диффузионных зон исследовали методами электроннозондового микроанализа (INCA ENERGI 450) и электронной микроскопии (LEO EVO 50 XVP).

Впервые построено изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий трёхкомпонентной системы Nb-Cr-Re при 1375 К.

Установлено, что в данной системе образуется новая тройная фаза Лавеса Nb(Cr,Re)₂ (тип MgZn₂), параметры кристаллической решетки новой λ_2 -фазы рассчитаны.

В результате, в исследуемой системе определены следующие трёхфазные равновесия: Re- σ - χ , χ - σ -(β -Nb), σ -(β -Nb)- λ_2 , σ - λ_2 -(β -Cr), λ_1 - λ_2 -(β -Cr), λ_1 - λ_2 -(β -Nb).

Работа выполнена в лаборатории химии неорганических композиционных материалов на кафедре общей химии Московского Государственного Университета им.М.В.Ломоносова в рамках договора о научно-техническом сотрудничестве.

Водородсорбционные свойства сплава системы Ti-V-Cr

Коваленко Анастасия Андреевна

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

E-mail: anakovalenko@rambler.ru

Система Ti-V-Cr является очень удобной для аккумуляции водорода. По отдельности гидриды Ti и V содержат в себе 4 и 3,8 массовых процента водорода. Известно, что в результате сплавления, а также легирования другими металлами, можно существенно изменять равновесное давление разложения гидридной фазы. С этой целью нами был выбран сплав с соотношением компонентов Ti:V:Cr=0,5:2,1:0,4. Исследование исходного сплава методами рентгенофазового и рентгеноспектрального микроанализа показало, что основной фазой является оцк-твердый раствор на основе ванадия. Сплав поглощает при комнатной температуре около 3,6 масс.% водорода и обратимо выделяет его при температуре выше 100 С. Построены изотермы десорбции водорода при различных температурах и рассчитаны термодинамические функции реакции выделения водорода из гидрида.

**Физико-химические свойства кристаллов азида серебра,
выращенных в электрическом и магнитном полях**

Коробка Екатерина Владимировна, Кулешова Елена Викторовна

*ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», химический факультет,
Кемерово, Россия*

E-mail: specproc@kemsu.ru

Получение материалов с заданными, воспроизводимыми характеристиками, однородных по размерам и морфологическому составу является одной из задач современного материаловедения. Воспроизводимость физико-химических и дисперсионных характеристик может быть достигнута путем подбора условий кристаллизации, ответственных за однородность по размерам и форме, монокристалличность и чистоту образцов. Комплексных исследований по изучению влияния условий синтеза на технические характеристики объектов исследования предлагаемой работы проводилось недостаточно. В связи с этим изучение влияний условий синтеза и кристаллизации на дисперсионные и морфологические характеристики микрокристаллов представляет научный и практический интерес.

Настоящая работа посвящена исследованию физико-химических свойств кристаллов азида серебра, выращенных в электрическом и магнитном полях.

Нитевидные кристаллы азида серебра получали методом медленного испарения слабо концентрированного водно-аммиачного раствора в специально сконструированных ячейках, позволяющих выращивать кристаллы как в полях (напряженность бесконтактного электрического поля варьировали в пределах $10^0 \div 10^{-6}$ В/см, магнитного поля – $0,5 \div 10^3$ Э), так и без поля (образцы для сравнения). Для выяснения характера действия слабых электрического и магнитного полей на процесс кристаллизации, а также для визуализации данного процесса были проведены микрокристаллоскопические исследования азида серебра. За процессом кристаллизации в этом случае наблюдали в микроскоп «Биолам» (окуляр с увеличением $\times 120$), проводили фото и видео съемку процесса.

Выявлены особенности роста микрокристаллов азида серебра в электрическом и магнитном полях (дисперсионный анализ полученных кристаллических структур показал стремление к однотипности и однородности структурных форм). Анализ экспериментальных результатов показал значительное влияние слабых электрического и магнитного полей на размеры и количество выращенных кристаллов. Размеры кристаллов увеличиваются примерно в 3 раза с уменьшением напряженности электрического поля, в то время как в магнитном поле с увеличением напряженности наблюдается уменьшение размеров кристаллов примерно в 4 раза, аналогично изменяется количество выращенных кристаллов. Также отмечено, что кристаллы, выращенные в полях, обладают наибольшей степенью оптической чистоты (прозрачностью). Что касается дефектной структуры кристаллов, то можно отметить сложный характер влияния электрического и магнитного полей на число дислокаций, количество примесей, а также реакционную способность нитевидных кристаллов азида серебра. Кристаллы, выращенные в электрическом и магнитном полях, являются стабильными и химически инертными по отношению к некоторым видам энергетических воздействий (УФ-облучению, контактному электрическому полю), при действии которых кристаллы, выращенные обычным способом, подвергаются разложению. Полученные результаты позволили предложить: метод управления скоростью кристаллизации азида серебра с помощью слабых электрического и магнитного полей, а так же моделировать дефектную структуру данных материалов. Использование методик выращивания азида серебра в слабых электрическом и магнитном полях позволит получать кристаллы заданных размеров с минимальной дисперсией и заданной реакционной способностью.

**Расчет структуры комплекса меди (II) с N-фосфометилглицином
на основе данных ИК-спектроскопии.**

Красавина К. А., Волынкин В. А., Болотин С. Н.

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Интерес к изучению глифосата (N-фосфометилглицина) и его комплексных соединений с 3d-элементами обусловлен широким применением данных соединений в сельском, садово-парковом и лесном хозяйстве.

Являясь полидентатным лигандом, глифосат может координировать ионы металла несколькими различными способами. Большая часть проведенных исследований посвящена изучению комплексообразования в растворе [1]. Работ по исследованию структуры комплексов глифосата в твердом виде очень мало.

Нами был проведен синтез и исследование твердого комплекса N-фосфометилглицина с медью (II). Для установления способа координации и определения структурных параметров был проведен расчет на основании данных ИК спектров в средней и длинноволновой области.

Расчет частот и форм нормальных колебаний глифосата и его комплекса с ионами меди проводился с помощью программы [2]. Расчеты подобного типа представляют собой обратную спектроскопическую задачу. В основе программы лежит алгоритм решения классической механической задачи о колебании молекул в теории малых колебаний системы связанных материальных точек в предположении валентно-силового поля [3]. Расчет проводился по следующей схеме:

Выбор модели молекулы, характеризующую ее равновесную конфигурацию.

Составление матрицы кинетической энергии в численном виде.

Выбор силового поля молекулы и составление матрицы потенциальной энергии.

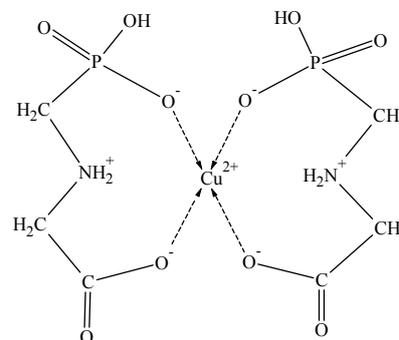
Перемножение матриц кинетической и потенциальных энергий.

Вычисление частот и форм нормальных колебаний.

Интерпретация экспериментального спектра с использованием полученных данных.

Для построения матрицы кинетической энергии для лиганда и его комплекса использовались такие геометрические параметры, как межатомные расстояния (Å) и величины углов (°) между связями в молекулах. Для построения матрицы потенциальной энергии для глифосата первоначальные значения силового поля были взяты из литературы, затем при расчете эти параметры варьировались до совпадения с экспериментальным спектром. Полученные значения силовых постоянных связей и углов были перенесены на комплекс. Начальные значения силовых постоянных связи Cu-O и прилежащих углов были взяты из литературных данных и уточнены в ходе расчета.

В результате проведенных расчетов для глифосата и его комплекса было установлено, что силовое поле, рассчитанное для лиганда, может быть перенесено на комплекс; в координации принимают участие карбоксильная и фосфовая группа лиганда, а аминогруппа протонирована и в комплексообразовании не участвует.



Литература.

1. Dalius S. Sagatys, Cathrine Dahlgren, Graham Smith, Raymond C. Bott and Jonathan M. White // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000, 3404–3410.
2. Абрамов Д.Е., Панюшкин В.Т., Буков Н.Н. // Свидетельство о регистрации Пр. ЭВМ №200061171.
3. Абрамов Д.Е., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. Расчет частот и форм нормальных колебаний биглицината неодима // Журнал Структурной Химии. 2002. Т. 43, №6, С. 867-869. 109.

Коллоидные квантовые гетероструктуры CdSe/CdS.

Кузнецова Татьяна Владимировна

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

E-mail: tutuka2005@yandex.ru

Коллоидные квантовые точки (ККТ) в последнее время вызывают все возрастающий интерес в связи с перспективностью их применения в различных областях народного хозяйства, основанной на высокой эффективности люминесценции. Для дальнейшего повышения квантового выхода люминесценции может быть использовано создание гетероструктур, в которых каждая квантовая точка покрыта слоем более широкозонного полупроводника, уменьшающего захват носителей на поверхностных ловушках.

В данной работе изучали гетероструктуры CdSe/CdS. ККТ CdSe двух размеров синтезировали из олеата кадмия и триоктилфосфинселенида по известной методике [1]. Полученные ККТ нагревали в растворе олеата кадмия до 250°C, после чего вводили туда разные количества триоктилфосфинсульфида для получения разной толщины оболочки CdS. Для каждой полученной гетероструктуры были измерены спектры пропускания и спектры люминесценции, а также определен квантовый выход люминесценции относительно стандарта родамина 6 Ж. Исследована кинетика роста оболочки. Целостность оболочки контролировали с помощью реакции с меркаптоуксусной кислотой по отсутствию красного сдвига спектров люминесценции.

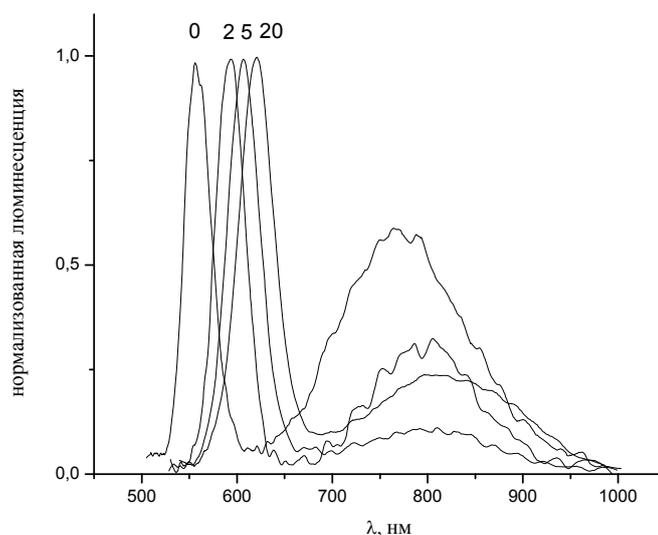


Рис. 1. Эволюция спектров люминесценции образца ККТ CdSe (диаметр 2,8 нм) при наращивании оболочки CdS. Время роста оболочки (в минутах) указано над максимумами экситонных пиков.

Список литературы:

- 1) R.B.Vasiliev, S.G.Dorofeev, D.N.Dirin, D.A.Belov, T.A.Kuznetsova. Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid // Mendeleev Commun., 2004, 14(4), 169-171.

Нитраты меди и никеля с низкоразмерной магнитной подрешеткой

Лапшева Екатерина Николаевна

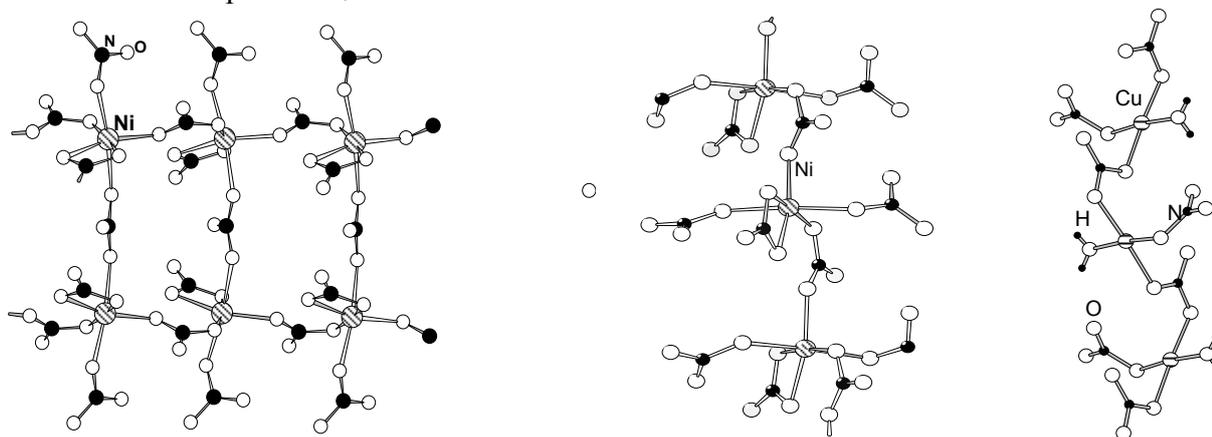
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

Среди нитратных комплексов меди(II) и никеля(II) особый интерес представляют соединения, в структуре которых присутствуют одно- и двухмерные анионные подрешетки, образованные атомами металлов, связанных мостиковыми нитратными группами в цепи, ленты или слои. Такие вещества проявляют свойства низкоразмерных магнетиков. В зависимости от топологии магнитной подсистемы и от спина иона (целочисленный (Ni^{2+}) или полуцелочисленный (Cu^{2+})) в них могут реализоваться самые разнообразные основные состояния.

В работе было синтезировано два новых нитратоникелата $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]_n$ (I) и $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4](\text{HNO}_3)$ (II) в виде однофазных мелкокристаллических образцов, а также моногидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III) в виде монокристаллов с размерами, пригодными для проведения магнитных измерений. Образцы I и II получали кристаллизацией из азотнокислых растворов в вакуумированном эксикаторе над фосфорным ангидридом. Для синтеза III использовался $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, предварительно полученный аналогично I и II. Образец $(\text{NO})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ был растворен при нагревании в безводной азотной кислоте, полученный раствор запаян в ампулу и помещен в дьюар с теплой водой. При постепенном охлаждении из раствора выпали кристаллы III.

Структура I состоит из катионов Rb^+ и бесконечных зигзагообразных лент $[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]_n^{3n-}$. В узлах лент расположены атомы никеля, имеющие искаженное октаэдрическое окружение из шести атомов кислорода пяти нитратных групп (рис. 1а).

Структура II состоит из катионов K^+ , бесконечных цепей $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]_n^{2n-}$ и молекул HNO_3 . Анионные цепи и катионы калия образуют слои, параллельные плоскости *ab*, и разделенные между собой слоями, состоящими из молекул азотной кислоты. Молекулы HNO_3 связаны с цепями за счет водородной связи $\text{O}(13)\text{-H}\cdots\text{O}(12)$. При нагревании II переходит в ранее изученный нитратоникелат калия $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]$, имеющий аналогичное строение цепей.



а)

(б)

в)

Рис. 1. Ленты $[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]_n^{3n-}$ в структуре I (а); цепи $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]_n^{2n-}$ в структуре II (б); цепи $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ в структуре III (в).

Магнитная восприимчивость (χ) I при высоких температурах (300 К) подчиняется закону Кюри – Вейсса, с понижением температуры она демонстрирует широкий максимум при 12 К и затем обращается в ноль, что свидетельствует о присутствии щели в спектре магнитных возбуждений. Величина χ для II подчиняется закону Кюри – Вейсса во всем исследованном интервале температур, что свидетельствует о слабости

обменных взаимодействий между катионами никеля. На T - зависимости χ для **III** имеется максимум при 3,6 К. Ниже этой температуры наблюдается аномалия с максимальной температурой 2,6 К. При низких температурах моногидрат нитрата меди ведет себя как типичный антиферромагнетик.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ , проект № 070301142а

Исследование катодного материала на основе $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$

Лежепеков Алексей Владимирович

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

E-mail: lezhepikov@gmail.com

Купраты состава $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ с высокой электронно-ионной проводимостью представляют интерес как перспективные катодные материалы высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Электрохимически активный участок газового электрода представляет собой область вблизи зоны контакта трех фаз: материала катода, электролита и газообразного кислорода. Использование катодного материала на основе смешанного проводника позволяет уменьшить роль трехфазной границы в процессах окисления кислорода, поскольку оно может протекать в любой точке поверхности электрода с последующей диффузией ионов O^{2-} в объеме материала катода к двухфазной границе электрод/электролит. В литературе имеются данные о плотных катодных материалах на основе $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$. Измеренные токи обмена на границе $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}|\text{YSZ}$ ($i_{0,1183\text{K,воздух}}=3.2 \text{ мА/см}^2$) сопоставимы с таковыми для композитных электродов на основе манганитов ($\text{LSM-LSGM}|\text{YSZ}$ - $i_{0,1173\text{K,воздух}}=2.9 \text{ мА/см}^2$). Увеличение пористости катода должно привести к увеличению площади поверхности границы электрод/воздух и соответственно, к возрастанию значений токов обмена.

Известно, что электрохимические ячейки ТОТЭ функционируют в температурном интервале 800 – 1000 °С, что может приводить к спеканию катодного материала и ухудшению его свойств. Также в ряде случаев при использовании в качестве катодного материала сложных оксидов переходных элементов, находящихся в контакте с материалом электролита, отмечается их взаимодействие с образованием изолирующих слоев, препятствующих быстрому переносу кислорода через границу электрод/электролит.

Целью настоящей работы являлся синтез пористого катодного материала, изучение микроструктуры катодного слоя в зависимости от условий отжига и исследование химического состава и структуры переходного слоя на границе электрод/электролит.

Для нанесения катодного материала использовали метод «трафаретной печати». На плотные таблетки электролита (YSZ - ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3 ; CGO – $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$) через тканевую сетку с определенным диаметром пор наносили смесь порошка купрата $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$ с органическим связующим. Были подобраны оптимальные условия для нанесения: подготовка поверхности таблетки плотного (выше 96%) электролита, подбор консистенции наносимого прекурсора, режимы отжига. Методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе SUPRA 50 VP (Leo, Germany) было изучено влияние температуры и длительности отжига на морфологию нанесенного слоя.

Для исследования химической инертности материала катода по отношению к материалу электролита проводили длительный отжиг при температуре 900 °С электрохимических ячеек состава $\text{LaSrCuO}_4|\text{YSZ}$ и $\text{LaSrCuO}_4|\text{CGO}$. Методом РСМА на многоканальном энергодисперсионном спектрометре INCA x-SIGHT (Oxford Inst., GB) была исследована структура и состав переходного слоя электрод/электролит. На основании полученных данных о содержании элементов в зоне контакта электрод/электролит установлено, что химический состав слоев катода и электролита соответствует их номинальному составу и не изменяется в процессе приготовления и эксплуатации ячеек. Протяженность переходного слоя составляет 5 – 10 мкм. В пределах чувствительности метода РСМА образование новых непроводящих фаз не обнаружено.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 05-03-32715а).

Изучение взаимодействий соединений серы при переработке кеков биоокисления золотосодержащих флотоконцентратов

Максименко Владимир Владимирович, Чубаров Анатолий Викторович, Казаченко Алла Семеновна

*Сибирский федеральный университет, химический факультет, Красноярск, Россия
E-mail: ChubarovAV@polyusgold.ru*

За последние годы из-за значительного истощения запасов богатых золотосодержащих и простых по вещественному составу руд в переработку все больше вовлекаются упорные сульфидные руды. Альтернативой обжиговых схем, наиболее разработанных в настоящее время, является бактериально-химическое вскрытие подобного типа руд.

Образующиеся биокеки содержат значительное количество недоокисленных сульфидов и реакционно-способной элементной серы, которые на стадии нейтрализации приводят к образованию сульфидов и полисульфидов в жидкой фазе, что негативно сказывается на последующих процессах выщелачивания и сорбции, а также приводит к перерасходу реагентов, в частности извести и NaCN.

Целью данной работы является изучение качественных и количественных характеристик процессов, протекающих на стадиях нейтрализации и окисления кеков кислородом в щелочной среде.

Проведены исследования поведения серы в системах $S - H_2O - NaOH - NaCN$ и $S - H_2O - Ca(OH)_2 - NaCN$, а также $S - H_2O - NaOH - Na_2S$ и $S - H_2O - Ca(OH)_2 - Na_2S$ при температурах 20, 30 и 40 °С с применением метода симплекс-решетчатого планирования.

Полученные данные свидетельствуют о том, что основное количество серы растворяется в первые 2 часа. Появление NaCN и Na_2S в растворе способствует лучшему растворению серы из-за образования роданид- и полисульфид- ионов соответственно. NaOH и $Ca(OH)_2$ оказывают меньшее влияние, так как скорость образования сульфидов, получающихся при взаимодействии серы со щелочами, намного меньше скорости образования роданид- и полисульфид- ионов. Изучено распределение форм серы в растворе.

С целью снижения отрицательного влияния элементной серы и легко растворимых сульфидов на процесс сорбционного выщелачивания проведены исследования возможности окисления первых кислородом.

Изучением кинетических закономерностей показано, что в первые часы процесса происходит увеличение концентрации сурьмы и серы в растворе, что можно объяснить образованием растворимых комплексов SbS_4^{3-} и SbS_3^{3-} . В свою очередь, при дальнейшем окислении сульфидных комплексов сурьмы образуется S и нерастворимые Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , а также SbO_3^{3-} и SbO_4^{3-} . На последней стадии процесса происходит накопление в жидкой фазе таких соединений, как тиосульфат- и сульфат- ионы.

Установлено, что извлечение золота из биокека, подвергнутого окислению кислородом, значительно выше, чем при сорбционном выщелачивании без предварительной обработки.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что на стадии нейтрализации элементная сера переходит в раствор в основном в виде сульфидов и полисульфидов, которые в дальнейшем реагируют с сульфидами сурьмы с образованием растворимых комплексов SbS_4^{3-} и SbS_3^{3-} . Предварительное окисление позволяет повысить степень и скорость растворения золота. При этом происходит снижение расхода цианида натрия на взаимодействие его с сернистыми соединениями, что способствует стабильности в процессах цианирования и сорбционного выщелачивания.

Влияние хемосорбции кислорода на взаимодействие SnO₂ с NO₂**Марикуца Артем Валерьевич**

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

E-mail: artiom101186@mail.ru

Обнаружение и определение газообразного NO₂ – важная аналитическая задача, имеющая большое значение для контроля загрязнений атмосферы этим веществом, производимых автомобильным транспортом и промышленными выбросами, а в перспективе – и для бесконтактного дистанционного обнаружения взрывчатых веществ, содержащих органические нитросоединения. Для решения этой проблемы хорошо зарекомендовали себя полупроводниковые газовые сенсоры на основе SnO₂, дающие достаточно быстрый, обратимый отклик на небольшие (до 100 ppb) примеси NO₂ в воздухе.

Однако, фундаментальных исследований процесса взаимодействия молекул NO₂ с поверхностью SnO₂ немного. Например, известно, что процесс формирования сенсорного сигнала сопровождается образованием частиц NO₂⁻ на поверхности SnO₂ и что величина этого сигнала уменьшается с увеличением удельной поверхности SnO₂. При этом, отсутствуют данные о кинетике адсорбции NO₂ на поверхности SnO₂, мало известно и о взаимодействии NO₂ с образцами SnO₂, легированными благородными металлами, участвующими в окислительно-восстановительном процессе формирования сенсорного сигнала. В то же время, достаточно подробно изучены механизмы взаимодействия чистого и легированного SnO₂ с кислородом.

В данной работе исследована кинетика взаимодействия NO₂ с образцами SnO₂, легированного Ni, Au и одновременно Ni и Au, методом *in situ* измерения проводимости образцов при изменении состава газовой фазы. В ходе эксперимента были получены временные зависимости проводимости образцов от момента запуска в систему NO₂ (концентрация 1 ppm) до выхода сигналов на плато при разных температурах (100 – 250 °C). Из этих данных рассчитаны константы скорости и энергии активации хемосорбции NO₂. Установлено, что в каждом случае взаимодействие NO₂ со SnO₂ лимитируется двумя процессами: хемосорбцией NO₂ на поверхности кристаллитов с образованием частиц NO₂⁻, которая описывается константой первого порядка (по адсорбционным местам), и диффузии частиц O⁻ (образующихся в результате быстрого распада NO₂⁻ = NO + O⁻) в объемы кристаллитов с образованием ионов O²⁻, описываемой другой константой (тоже первого порядка по кислородным вакансиям). Установлено, что при температурах ниже 170 – 180 °C для всех образцов хемосорбция лимитируется поверхностной реакцией (E_a = 10 – 40 кДж/моль), а выше этой температуры – диффузией молекул NO₂ к поверхности SnO₂ (E_a ≈ 0 кДж/моль). Для объемной диффузии также получены условно нулевые энергии активации.

Количество хемосорбированного кислорода на поверхности исследуемых образцов оценено методом термопрограммируемого восстановления водородом. Эксперименты проводились с использованием газовой смеси H₂/Ar (10%). Температуру увеличивали до 800 °C со скоростью 5 °C/мин. Расчёт количества хемосорбированного кислорода провели в предположении, что поглощение водорода происходит в результате реакции: O₂⁻ + 2H₂ = 2H₂O + e⁻. Полученные результаты сопоставлены с энергиями активации реакционной области взаимодействия NO₂ с образцами SnO₂. Обнаружено увеличение энергий активации хемосорбции NO₂ с ростом количества хемосорбированного кислорода. Это может быть связано с повышением абсолютного значения отрицательного заряда поверхности SnO₂, препятствующего хемосорбции акцепторных молекул NO₂.

Исследование кинетики взаимодействия кислорода с модифицированным диоксидом олова.

Маслова Ольга Александровна

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

E-mail: maslova_olga@hotmail.com

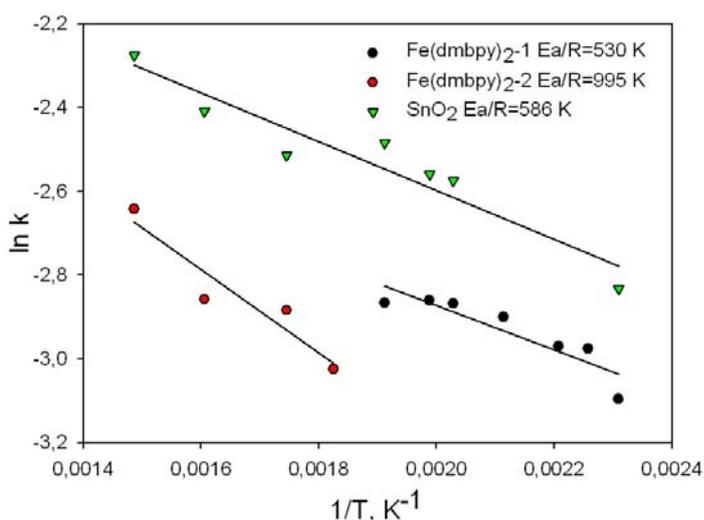
Полупроводниковые оксиды, такие как SnO_2 , TiO_2 , ZnO , являются материалами для газовых сенсоров резистивного типа, в которых сигналом служит величина электропроводности, определяемая составом газовой фазы. Модификация поверхности SnO_2 комплексами с крупными органическими лигандами может повышать селективность газовых сенсоров как вследствие специфического химического взаимодействия, так и за счет стерических факторов.

В реальных условиях сигнал газового сенсора резистивного типа представляет собой интегральную величину, которая отвечает присутствию в атмосфере различных газов, как окислителей, так и восстановителей. Исключительно важными являются параметры, описывающие взаимодействие чувствительного слоя сенсора с кислородом, который всегда присутствует в воздухе в высокой (~ 20.5 об. %) переменной концентрации. Кислород, хемосорбированный на поверхности полупроводникового оксида, с одной стороны определяет величину барьера Шоттки на границах кристаллических зерен, а с другой – является участником реакций, протекающих на их поверхности.

Взаимодействие кислорода с диоксидом олова имеет сложный механизм, включающий процессы диффузии, адсорбции, электронного переноса и химических реакций на поверхности. Исследование кинетики позволяет определить лимитирующую стадию данного процесса, изучить влияние модификации поверхности.

В настоящей работе была изучена кинетика взаимодействия кислорода с модифицированным диоксидом олова методом измерения электропроводности *in situ*. В качестве модификатора был выбран диметилбипиридинат железа (II) перхлората. Для измерения электропроводности исследуемые образцы диоксида олова были нанесены на микроэлектронные чипы с платиновыми нагревателями и контактами. Измерения проводились в интервале температур 150-400 °С.

В работе были определены эффективные константы скорости взаимодействия кислорода с исследуемыми образцами диоксида олова и оценены энергии активации. По результатам работы было сделано предположение, что лимитирующей стадией процесса является хемосорбция кислорода. При низких температурах 150-220 °С модификация поверхности не влияет на кинетику исследуемого процесса. При $T \geq 230$ °С происходит разложение диметилбипиридината железа (II) с образованием оксида железа Fe_2O_3 , что приводит к повышению энергии активации.



Влияние CuO на свойства $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Медведев Д.А., Горбова Е.В., Малков В.Б.

Уральский Государственный Технический Университет-УПИ, Химико-технологический факультет, Екатеринбург, Россия
 dimonmedv@rambler.ru

Влияние спекающих добавок на свойства веществ, имеющих близкие кристаллические структуры с $\text{BaCeO}_{3-\delta}$, исследовано многими учеными [1, 2].

Ранее нами было показано, что в ряду $\text{BaCe}_{0.99}\text{Gd}_{0.1}\text{Me}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Co, Ni, Cu, Zn, Ti, Fe) высокими плотностями при температурах синтеза порошков 1150°C и спекания образцов 1450°C обладали цераты с добавками Cu, Ni, Co, а наивысшей электропроводностью как на воздухе, так и в восстановительной атмосфере - $\text{BaCe}_{0.99}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (0.087 См/см и 0.054 См/см соответственно при 900°C).

В рамках данной работы был синтезирован ряд $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$). По РГФА однофазность образцов наблюдался при $0 \leq x \leq 0.07$. Плотность образцов монотонно увеличивается при увеличении содержания меди. Открытая пористость в однофазных образцах практически отсутствует. В качестве примера приведены микрофотографии поверхности двух составов (рис.1).

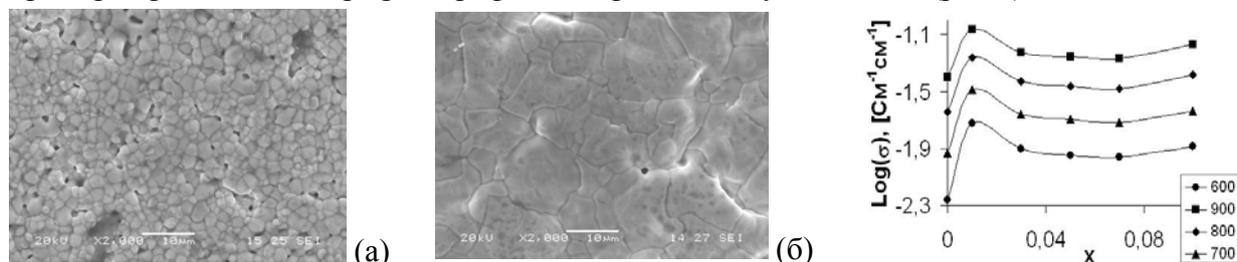


Рис 1. Микрофотографии поверхности $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (а) полученного при температуре синтеза 1400°C и спекания 1600°C и $\text{BaCe}_{0.99}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (б) при 1150°C и 1450°C соответственно. Рис. 2. Электропроводность $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе

Коэффициент термического расширения $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ резко уменьшается при введении даже малых количеств меди и слабо изменяется при дальнейшем увеличении ее концентрации (при $x = 0$ в высокотемпературной области $\alpha = 13.8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$; $x = 0.01 - 9.6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$; $x = 0.05 - 10.2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$).

На рис. 2. представлено изотермическое сечение диаграммы электропроводность – доля меди в позиции В. Из графика видно, что максимальной электропроводностью обладает $\text{BaCe}_{0.99}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$. Первое увеличение электропроводности может быть связано с увеличением концентраций кислородных вакансий. Следующее снижение – с образованием нейтральных ассоциатов [5], не участвующих в переносе зарядов, второе увеличение – с нарушением однофазности системы.

Таким образом, введение добавки меди в количестве 1 мольн. % в позицию В увеличивает плотность, электропроводность и уменьшает коэффициент термического расширения образца и добавка CuO_x может считаться лучшей в рамках этой работы.

Литература

1. Zhang Tianshu, Peter Hing, Haitao Huang. J. Of Materials Science 37 (2002) 997-1003.
2. Eva Jud. Sintering, grain growth, electrical conductivity of cobalt oxide doped $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$. Dissertation. (2005)
3. V.B. Balakireva and V.P. Gorelov, Russian Journal of Electrochemistry, Vol. 40, No. 5, 2004, pp. 530.

Коррозия железа и его хромсодержащих сплавов в расплаве карбонатов щелочных металлов**Медведева А.М., Никитина Е.В.**

Уральский государственный технический университет-УПИ
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
E-mail: nikitina@ihite.uran.ru

Расплавы смесей карбонатов щелочных металлов используются для проведения многочисленных физико-химических и электрохимических процессов, для переработки минерального сырья, в высокотемпературных топливных элементах. Одна из проблем, стоящих перед промышленным использованием этих электролитов – коррозия материалов электродов и контейнеров, коррозионные потери должны быть минимальны, чтобы обеспечить приемлемый срок службы металла и не допустить загрязнения расплава продуктами коррозии.

Изучена зависимость изменения потенциала коррозии и скорости коррозии сплава 12X17 и его компонентов в расплаве карбонатов лития, натрия, калия в диапазоне температур 500-700⁰С в зависимости от концентрации добавок в солевую фазу – активаторов и пассиваторов коррозионного процесса. Расплавленная эвтектическая смесь карбонатов лития(32,1%), натрия(33,4%), калия(34,5%) находилась под окислительной атмосферой, в качестве электрода сравнения использовался кислородно-карбонатный электрод, в качестве противоиэлектрода – платиновая пластина. В качестве активаторов использовались галогениды натрия, серосодержащие соли натрия – сульфид и сульфат, в качестве пассиваторов – гидроксиды лития, натрия, калия, концентрация добавок варьировалась от 1 до 5 %.

Потенциал коррозии стали устанавливается в течение часа, при повышении температуры он сдвигается в область электроположительных значений. Вводимые гидроксиды щелочных металлов сдвигают потенциал в область положительных величин. С увеличением радиуса катиона щелочного металла от лития к калию и процентного содержания гидроксидов в расплаве пассивация усиливается, избыточное количество кислорода реагирует со «слабыми» участками слоя продуктов коррозии. С ростом температуры влияние пассиваторов становится менее заметным благодаря большей скорости формирования устойчивой пленки оксидов.

Анодные поляризационные кривые сплава 12X17 имеют вид, типичный для металлов, способных пассивироваться полностью или частично. Оксидная пленка обеднена железом, обогащена соединениями хрома, в расплав переходит в основном железо. Вводимые пассиваторы-гидроксиды несколько увеличивают плотность тока участка активного растворения, на кривых в этой области отмечены два токовых пика, что связывается с переходом компонентов сплава и слоя продуктов коррозии в соединения с большей степенью окисления. С ростом температуры повышается плотность тока за счет большей скорости ионного переноса через оксидную пленку.

При введении активаторов область активного растворения начинается сразу же от величины потенциала коррозии. Хлорид и сульфат натрия увеличивают ток анодного растворения в 5-7 раз, а с ростом температуры плотность тока снижается. Вводимые в расплав добавки по-разному воздействуют на хром и железо.

Селективный выход в расплав железа и увеличение концентрации хрома в поверхностных слоях при анодном окислении сталей способствует формированию слоев смешанных оксидов хрома и железа, обладающих высокой коррозионной стойкостью. Воздействие на защитные слои с помощью пассиваторов позволяет получить химически стойкие пленки, снизить коррозионные потери. При воздействии активаторов коррозии возможно полное или частичное удаление слоя нежелательной окалины.

Исследование кинетики окисления твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$.**Меледин А.А.***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: alex.meledin@gmail.com*

Соединения на основе твердых растворов со структурой $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ представляются наиболее перспективными для изготовления тоководов сверхпроводящих магнитов главным образом благодаря своей высокой пластичности и нетоксичности, по сравнению со сверхпроводниками с более высокой T_c . Для практического применения сверхпроводников упомянутого типа необходимо достижение в материале плотности критического тока порядка 10^4 - 10^5 А/см² при практически достижимых температурах (4.2 К) и высоких магнитных полях. Данная проблема напрямую связана с задачей увеличения силы пиннинга магнитного потока, в частности путем формирования в сверхпроводящей матрице различных микроструктурных дефектов.

Одним из наиболее перспективных методов представляется создание в матрице сверхпроводника мелкодисперсных включений других фаз, образующихся при распаде пересыщенного твердого раствора. Подобное решение проблемы критического тока характерно для материаловедения традиционных (металлических) сверхпроводников, например, на основе Nb-Ti сплавов. При этом как сами частицы вторых фаз (если их размер достаточно мал и межфазовая граница является атомно-гладкой), так и область искаженной кристаллической решетки сверхпроводника вокруг выделения, могут служить эффективными центрами пиннинга. Кроме того, представляется интересной возможность получения в процессе распада пространственно упорядоченных выделений с ориентацией, оптимальной для пиннинга магнитного потока.

Подобная микроструктура может быть реализована, например, в результате эвтектоидного или спинодального распада. В силу высокой подвижности кислорода, по сравнению с катионной подвижностью, распад пересыщенного твердого раствора можно ускорить использованием метода внутреннего окисления соединений с частичным замещением висмута на свинец. Управлять скоростью окисления при этом можно дополнительным гетеровалентным замещением ШЗЭ на РЗЭ.

Для практического применения этого метода образования центров пиннинга важно исследование кинетики образования окисленных фаз. Наиболее эффективным методом исследования данного процесса является РФА при температуре его протекания.

Цель данной работы - исследование кинетики образования окисленной фазы в твердых растворах на основе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$, а также возможности применения данных процессов для увеличения токонесущей способности этих сверхпроводящих материалов.

В соответствии с указанной целью в работе решались следующие задачи:

1. Определение температуры, при которой происходит образование окисленной фазы.
2. Исследование скорости образования окисленной фазы при заданной температуре.
3. Исследование влияния дополнительного гетеровалентного замещения Са на РЗЭ.

Получены однофазные образцы состава $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Nd}$). Образцы составов $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$ и $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{La}$) имеют незначительную примесь окисленной фазы. Элементный состав подтвержден рентгеноспектральным микроанализом. Также планируется исследование составов вида $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$ (где $\text{M} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{La}$; $x=0.2, 0.4$) и $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$.

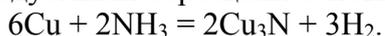
Для образцов состава $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$ определили температурный интервал начала формирования окисленной фазы 520-560°C. Также проведено исследование кинетики образования окисленной фазы при 550°C, показавшее, что образование окисленной фазы, вероятно, происходит в две стадии: быстрой, которая проходит в течение 2 часов, и медленной, с линейной зависимостью степени превращения от времени.

Влияние аммиака на многослойные системы медь – оксид вольфрама (VI)*Мельникова К.А., Говорина С.П.**ГОУ ВПО “Кемеровский государственный университет”, Кемерово, Россия
epsur@kemsu.ru*

Медь, благодаря комплексу положительных свойств (высокие электропроводность, теплопроводность, пластичность и др.), нашла широкое применение в различных областях науки, техники, промышленности, быту. Медь очень важный микроэлемент, который способствует анаболическим процессам в организме, участвует в функционировании некоторых ферментов, синтезе пигментов кожи, волос, глаз, гемоглобина, влияет на функции желез внутренней секреции, содействует синтезу белков, жиров и витаминов. Расширение областей применения меди выдвигает новые научно-технические задачи, в частности, изучения изменения свойств изделий на основе наноразмерных пленок меди в условиях агрессивного воздействия окружающей среды. Отмеченные практическая ценность, а также отсутствие к настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе информации о систематических исследованиях влияния размерных эффектов на оптические свойства пленок меди ставят правомерной и своевременной задачу комплексного исследования оптических свойств наноразмерных слоев меди. В настоящей работе представлены результаты цикла исследований, направленного на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях меди различной толщины при воздействии аммиака.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (3 - 180 нм) пленок меди на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М. Установлено, что в процессе получения на поверхности пленок меди формируется слой оксида меди (I). Толщину медных пленок определяли гравиметрическим и спектрофотометрическими методами. Газообразный аммиак получали методом термического разложения гидроксида аммония.

В результате систематических исследований оптических свойств пленок меди до, в процессе и после воздействия на них газообразного аммиака, было установлено, что спектры поглощения и отражения пленок меди до контактирования с аммиаком существенно зависят от их толщины. В процессе воздействия аммиака на пленки меди разной толщины наряду с уменьшением оптической плотности в длинноволновой области спектра формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda=520 - 525$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E=2,34 - 2,38$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны нитрида меди ($E=2,36$ эВ). Поэтому, было сделано предположение, что при взаимодействии газообразного аммиака с исследуемыми образцами основным продуктом является нитрид меди



По мере увеличения толщины пленок систем на основе меди (вплоть до ~ 171 нм) наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне. Определена степень преобразования пленок меди. Кинетические кривые описываются в рамках параболического закона.

Научный руководитель - д.х.н., профессор Суровой Э.П.

Деинтеркаляция лития из LiCoO_2 с помощью оксидов азота и их производных.**Мельникова Ксения Андреевна**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия.
ksenmelnikova@rambler.ru*

Данная работа посвящена поиску новых окисляющих реагентов для извлечения лития из LiCoO_2 - широко используемого материала литиевых батарей. Эти реагенты позволяют получать фазы с заданным содержанием лития. В силу этих причин в данной работе исследуется возможность применения нитрозил- и нитроил-ионов как окислительных агентов, с наиболее подходящими окислительно-восстановительными потенциалами.

Для проведения экспериментов методом твердофазного синтеза был получен мелкодисперсное соединение LiCoO_2 , являющееся индивидуальной фазой. Исходными реагентами являлись Li_2CO_3 и Co_3O_4 . Синтез проводился в течение 48 часов при температуре 850°C с одним промежуточным перетирированием. Для установления лучшего окисляющего агента было проведено три серии опытов по деинтеркаляции лития: с использованием растворов NOCl , NO_2 и N_2O_5 в ацетонитриле. Исследование состава образцов после окисления проводилось тремя независимыми методами: состав фаз изучали методом РФА, степень окисления кобальта – методом иодометрии, содержание лития определяли методом ИСП. При проведении опытов варьировалась концентрация окисляющего реагента и время проведения экспериментов. Все опыты были проведены в сухой камере из-за неустойчивости образцов на воздухе. В результате экспериментов установлено, что хлорид нитрозила извлекает меньше лития по сравнению с другими выбранными реагентами и частично растворяет образец, раствор диоксида азота частично извлекает литий без разрушения основного вещества, а раствор азотного ангидрида позволяет добиться максимального извлечения лития, однако приводит к заметному растворению образца.

Таким образом, диоксид азота является оптимальным окисляющим агентом для деинтеркаляции. В результате работы установлено, что использование данного окислителя позволяет дозировать извлекать литий, не разрушая образец.

Предлагаемые в данной работе реагенты для деинтеркаляции лития позволяют расширить возможности химических методов получения литийсодержащих фаз заданного состава.

Гетерометаллические комплексы $Zn^{II}-Ln^{III}$ ($Ln = Eu, Gd$):

синтез, строение и фотолюминесцентные свойства

Нащокин Антон Владимирович

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

E-mail: shekastui@gmail.com

Комплексы цинка с основаниями Шиффа, обладающие люминесцентными свойствами, могут выступать в качестве “лигандов”, насыщающих координационную сферу лантанидов (Ln^{III}) в гетерометаллических комплексах (ГМК), построенных по принципу комплекс $3d$ -металла как лиганд. В этом случае появляется возможность использования комплексов Zn^{II} для сенсбилизации люминесценции Ln^{III} . Такие соединения находят применение для создания различных осветительных, телекоммуникационных устройств, а также как биоматериалы^{1,2}.

В работе синтезированы и охарактеризованы различными физико-химическими методами два новых ГМК, производные гексафторацетилацетонатов лантанидов ($Ln(hfa)_3$; $Hhfa$ – гексафторацетилацетон; $Ln = Eu^{III}, Gd^{III}$) и комплекса цинка с основанием Шиффа, производного этилендиамина и *o*-ванилина ($ZnMO \cdot H_2O$). Монокристаллы ГМК европия(III) и гадолиния(III) были получены при медленном упаривании на воздухе из раствора метанола, кристаллографические параметры этих молекул очень близки друг к другу. Комплексы $[Zn(\mu-MO)(\mu_2-CF_3COO)Ln(hfa)_2]$ ($Ln = Eu^{III}, Gd^{III}$) изоструктурные, на рис. 1

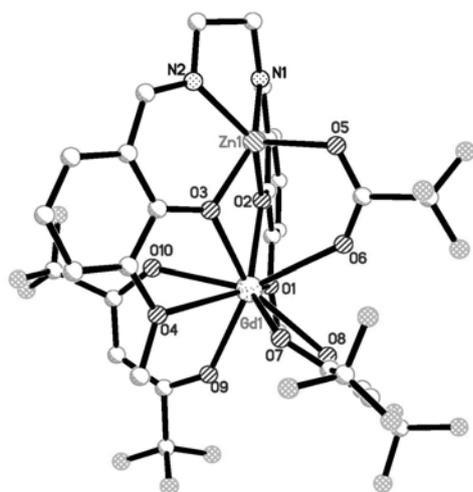


Рис. 1. Молекулярная структура $[Zn(\mu-MO)(\mu_2-CF_3COO)Gd(hfa)_2]$.

приведена кристаллическая структура комплекса гадолиния(III). При синтезе ГМК произошло превращение одного hfa^- лиганда в CF_3COO^- . Анион CF_3COO^- , проявляя мостиковую функцию, достраивает координационный полиэдр цинка до искаженной квадратной пирамиды (рис. 1). Проявление мостиковой функции CF_3COO^- препятствует координации молекул растворителя, как в случае цинка, так и Ln^{III} .

По спектрам фосфоресценции комплексов Gd^{III} состава: $Gd(CF_3COO)_3 \cdot 6H_2O$, $Gd(hfa)_3 \cdot 2H_2O$ и $[Zn(\mu-MO)(\mu_2-CF_3COO)Gd(hfa)_2]$ проведена оценка энергий триплетных уровней лигандов, входящих в состав ГМК. Спектры фотолюминесценции $[Zn(\mu-MO)(\mu_2-CF_3COO)Eu(hfa)_2]$ в видимой

области спектра содержат широкую полосу при ~ 450 нм (22220 см^{-1}), отвечающую $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам между уровнями цинковой части комплекса, а также пики, обусловленные $f-f$ переходами между уровнями $Eu^{III} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_J$ ($J = 0-4$).

Литература

1. S. Comby, J.-C. G. Bünzli (2007) Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices: *Handbook on the physics and chemistry of rare earth* (Eds.: K.A. Gschneider, Jr., J.-C. G. Bünzli, V.K. Pecharsky) // Elsevier B.V., V. 37., Ch. 235, p. 217.
2. A. de Bettencourt-Dias (2007) Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes // *Dalton Trans.*, p. 2229.

Модифицирование функциональных свойств гексафторацетилацетонатов РЗЭ(III) за счет разнолигандного комплексообразования с *O*-донорными бидентатными лигандами**Плешков Д.Н.**

Научный руководитель: к.х.н. Елисеева С.В.

Комплексы РЗЭ(III) с органическими лигандами обладают уникальными люминесцентными свойствами: высокий квантовый выход люминесценции (теоретически он может достигать 100%), малая полуширина полосы испускания (~10–20нм), возможность получения цветов всего видимого диапазона. Благодаря этому они являются перспективными материалами эмиссионных слоев при создании электролюминесцентных (ЭЛ) устройств.

Разнолигандное комплексообразование открывает возможности изменения термической, химической устойчивости, электрон-транспортных, фотофизических характеристик координационных соединений, способствует улучшению качества образуемых ими пленочных покрытий, то есть является эффективным приемом модифицирования свойств соединений РЗЭ, в том числе и потенциальных электролюминесцентных материалов.

В работе синтезированы и охарактеризованы различными физико-химическими методами новые разнолигандные комплексы (РЛК) на основе гексафторацетилацетонатов РЗЭ(III) с бидентатными *O*-донорными лигандами: 1,4-диацетилбензолом (acbz), 1,4-диацетоксибензолом (acetbz), 1,4-диметилтерефталатом (dmtph), 2,2'-дипиридил-*N,N'*-диоксидом (dipyox), Ln(hfa)₃(Q) (Ln = Eu^{III}, Gd^{III}, Tb^{III}, Lu^{III}; Hhfa – гексафторацетилацетон). Изучение методом масс-спектрометрии лазерной десорбции/ионизации показало, что в масс-спектрах всех РЛК присутствуют ионы, содержащие лантанид, анионный и нейтральный лиганды, или их фрагменты, общей формулы [Ln_x(hfa)_y(Q)_z]⁺. По результатам термического анализа в атмосфере азота Ln(hfa)₃(Q) устойчивы до температур ~170–210°C. Проведена оценка энергий триплетных уровней дополнительных лигандов по спектрам фосфоресценции комплексов Lu^{III} состава Lu(NO₃)₃(Q)·nH₂O. Установлено, что комплексы Eu^{III} и Tb^{III} проявляют характеристическую красную и зеленую люминесценцию, соответственно, обусловленную переносом энергии лиганд-металл. Для выявления роли разнолигандного комплексообразования проведено сравнение фотофизических характеристик (квантовый выход, времена жизни возбужденных уровней при 77 и 298 К) исходных Ln(hfa)₃·2H₂O и Ln(hfa)₃(Q) (Ln = Eu^{III}, Tb^{III}).

Реакционная способность η^2 -координированного арена в линейном комплексе
 $\text{Pd}_3(\text{NO})_2(\mu\text{-OCOCF}_3)_4(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2$

Подобедов Роман Евгеньевич, Стромнова Татьяна Алексеевна

Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии

им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: bambryounger@gmail.com

В работе представлен новый метод синтеза комплекса состава $\text{Pd}_3(\text{NO})_2(\mu\text{-OCOCF}_3)_2(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2$ (**1**)¹. Соединение **1** представляет собой трехъядерный линейный комплекс, в котором каждая пара атомов металла связана двумя мостиковыми трифторацетатными группами, а на концевых атомах металла координированы терминальные изогнутые нитрозильные группы и молекулы арена, связанные с Pd по η^2 -типу. Координированные молекулы ароматических соединений являются легко уходящими нейтральными группами, что позволяет надеяться на активность **1** в реакциях с участием C=C и C-H связей ненасыщенных углеводородов.

Нами установлено, что термолиз **1** в среде бензола или толуола наряду с биарилами и терарилами приводит к производным карбазола и вторичных диариламинов – продуктам восстановительной конденсации NO и арена. Предложена схема образования азотсодержащих ароматических соединений, ключевой стадией которой является внедрение координированной NO-группы по связи Pd-C₆H₅Me (процесс, ранее не наблюдавшийся на комплексах переходных металлов). В образующемся σ -комплексе происходит миграция атомов H, приводящая последовательно к формированию оксима,

гидроксиламина и σ -связанного диариламина, который способен давать свободный диариламин или карбазол.

Необычное поведение **1** в реакциях с участием аренов позволяло надеяться на активацию олефинов и диенов в координационной сфере линейного кластера. Показано, что взаимодействие **1** с незамещенными алкенами (этиленом и пропиленом) приводит к восстановлению кластера до Pd(0) и образованию продуктов окисления олефинов. В свою очередь, реакция **1** с алкенами L, содержащими электронодонорные заместители при двойной связи (L = стирол; *транс*-стильбен; неогексен) или сопряженными диеновыми углеводородами (L = 1,3-циклогексадиен; 1,3-гексадиен) приводит к замещению

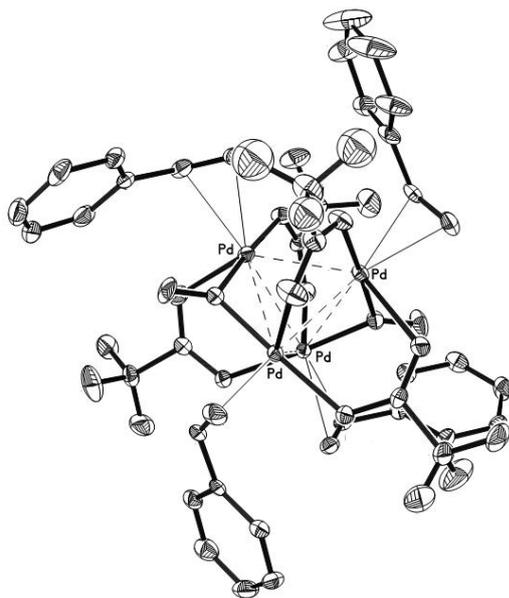


Рис. 1. Структура кластера **3**

аренового лиганда и образованию комплексов состава $\text{Pd}_3(\text{NO})_2(\mu\text{-OCOCF}_3)_2(\text{L})_2$ (**2**). В случае стирола реакция протекает более глубоко и комплекс **2** превращается в четырехъядерный кластер $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-OCOCF}_3)_4(\eta^2\text{-CH}_2\text{CHPh})_4$ (**3**) (рис.1) – новый тип тетраэдрических кластеров Pd. Кластер **3** образуется, вероятно, в результате димеризации биядерных фрагментов $\text{Pd}(\mu\text{-OCOCF}_3)_2\text{Pd}(\text{NO})(\text{CH}_2\text{CHPh})$ с изменением координации NO-групп и дополнительной координацией двух молекул стирола.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-03-00682).

¹ Р.Е. Подобедов, Т.А. Стромнова, Коорд. химия, 2008 (в печати).

Электрохимический синтез слоев оксида алюминия с заданными свойствами**Политов А.Ю., Никитина Е.В.**

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург
Уральский государственный технический университет-УПИ, г.Екатеринбург
E-mail: nikitina@ihte.uran.ru*

Нами предпринята попытка целенаправленного формирования защитного слоя продуктов коррозии на алюминии комбинированным попеременным воздействием пассиваторов и активаторов, вводимых в солевой расплав в определенной последовательности, для того, чтобы создать пленку достаточной толщины, одновременно стойкую к коррозионным, механическим, усталостным воздействиям.

Эксперимент выполнен на пластинах алюминиевой фольги в высокотемпературной электрохимической ячейке при 773 и 873 К в расплаве карбонатов лития, натрия, калия (40:30:30 мол.%). Время электролиза составляло 4 часа при фиксированном потенциале +2В относительно карбонатного (кислородного) электрода сравнения, хлорид и пероксид натрия (1-2,5 мол.%) вводили через определенный интервал времени после начала поляризации.

В солевом расплаве с добавками активаторов при потенциале коррозии образующееся локальное коррозионное поражение частично «залечивается» продуктами взаимодействия электроотрицательных металлов с самопроизвольно пассивирующим их карбонатным расплавом, при этом на поверхности обнаруживаются алюминаты различного состава. Для устойчивого развития и роста питтингов необходимо дополнительное воздействие, например, анодная поляризация. Потенциал питтингообразования индивидуален для каждой солевой добавки и сдвигается в электроотрицательную сторону с увеличением концентрации активатора, в составе пленки – гексагональный и ромбический оксиды алюминия. Активатор, находящийся в солевой фазе, химически воздействуя на слой продуктов коррозии и металл основы, периодически разрушая и частично удаляя его, с последующим «самозалечиванием» мест поражения, утолщает и разрыхляет слой продуктов коррозии на металле. Оксидирование под током приводит к дополнительному обогащению слоя катионами металла-основы. Влияние пассиватора вызывает улучшение коррозионной стойкости металла путем пассивации дефектов внешнего слоя оксидной пленки и упрочнение поверхности вследствие преимущественного формирования оксида алюминия кубической модификации.

При последовательном введении добавок «активатор-пассиватор» слой продуктов коррозии утолщается, по-видимому, при этом вначале происходит растравливание поверхности и некоторое нарушение сплошности, затем дефекты и локальные коррозионные поражения взаимодействуют с избыточными ионами O^{2-} . Обратная последовательность введения добавок приводит к росту плотности тока, на поверхности металлического электрода сохраняются отдельные участки пленки продуктов коррозии. Температура не оказывает существенного влияния на характер процесса, хотя с ее повышением увеличивается скорость роста защитного слоя, и плотность тока несколько снижается.

Структура, строение и свойства защитных слоев на алюминии зависят от условий их формирования – температуры, потенциала поляризации, состава электролита. На алюминии в эвтектическом расплаве карбонатов лития, натрия, калия могут быть получены кислородсодержащие защитные слои двух различных типов: в хлоридсодержащем расплаве образуются пористые слои значительной толщины, плотные тонкие пленки формируются в расплаве, содержащем пероксид натрия.

Комбинированным последовательным воздействием добавления сначала активатора, затем пассиватора возможно целенаправленно формировать механически прочные износостойкие слои значительной толщины.

Влияния вольфрамата аммония на процесс формирования термических оксидных слоёв на GaAs и InP.

Попело Анастасия Владимировна, Лаврушина Светлана Семёновна, Миттова Ирина Яковлевна.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: popelo-av@mail.ru

В работе исследовалась роль вольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot n \text{H}_2\text{O}$ в процессах формирования термических оксидных слоёв на поверхности GaAs и InP.

Процесс окисления проводили в печи с резистивным нагревом. Окисляемые образцы GaAs марки «САГОЧ-1» (100) и InP марки «ФАЭ-1А» (100) помещали в кварцевом контейнере рабочей поверхностью к потоку испаряемого вещества. Процесс окисления проводили в потоке сухого кислорода в течении 60 минут, при фиксированных значениях температуры в интервале 500-580°C. Толщину образующихся оксидных слоёв определяли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-3М). Кинетические данные обрабатывали с использованием с использованием степенного уравнения $d=(k\tau)^n$, где d – толщина слоя, нм; k – константа скорости, $\text{нм}^{1/n}/\text{мин}$; τ – время окисления, мин; n – показатель степени.

Вводимый хемостимулятор - вольфрамат аммония, разлагаясь в зоне реакции, поставляет в систему оксид вольфрама (+6), который является активирующим агентом процесса термоокисидирования GaAs и InP.

Исследование полученных слоёв методом рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, KamScan) показало присутствие в них вольфрама. Кроме того, полученные плёнки были исследованы методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС, РСМ-500) и методом инфракрасной спектроскопии (ИКС, Specord-IR-75 и Инфралюм). Было установлено усиление фосфатообразования на фосфиде индия по сравнению с эталонными процессами, протекающими в кислороде без активатора. Усиление фосфатообразования на фосфиде индия обусловлено увеличением содержания оксида фосфора (+5) вследствие взаимодействия его с оксидом вольфрама (+6) с образованием гетерополисоединений. Подобные же процессы протекают при термоокисидировании арсенида галлия с участием вольфрамата аммония.

Все оксидные слои, полученные с участием вольфрамата аммония, характеризовались лучшими диэлектрическими параметрами по сравнению с эталонными.

Электрохимическое получение соединений графита в разбавленных растворах H_3PO_4 и H_2SO_4 **Потехин Андрей Александрович***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: destik@yandex.ru*

Среди разнообразных соединений графита широкое применение нашел окисленный графит (ОГ), который при быстром нагревании переходит в пенографит (ПГ) – легкий пеноподобный материал с низкой теплопроводностью. Благодаря этой особенности ОГ используют в огнезащитных составах. Основным требованием к материалу является высокая степень расширения при 150 – 250°C и устойчивость к высоким температурам. Поэтому целью настоящей работы было получение и исследование физико-химических свойств окисленного графита в системах графит- H_2SO_4 (H_3PO_4)- H_2O .

Электрохимическое окисление природного графита проводили в гальваностатическом режиме ($I = 200$ мА, $Q = 600$ и 1500 Кл/г) в 10-40% H_3PO_4 , H_2SO_4 и их смесях. Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа и синхронного термического анализа.

Результаты экспериментов показали, что в системах с разбавленной серной кислотой и ее смесью с H_3PO_4 наблюдается образование интеркалированных соединений графита (ИСГ). В первом случае образуется бисульфат графита (БГ) III – VI ступеней. Синтез в смеси кислот приводит к образованию гомогенного тройного интеркалированного соединения графита (ТИСГ) с увеличенным межслоевым расстоянием ($d_1 = 8,01$ Å), то есть молекулы H_2SO_4 и H_3PO_4 занимают одно межслоевое пространство. Синтезированные бинарные и тройные ИСГ гидролизировали с получением ОГ. Термолиз ОГ при 500 и 900°C показал степень расширения ОГ на основе ТИСГ в 1,5 раза выше, чем ОГ полученный гидролизом БГ той же ступени.

В растворах фосфорной кислоты не происходит образование ИСГ, но наблюдается увеличение межслоевого расстояния в графите, что свидетельствует об увеличении количества дефектного ($d_0 = 3,36$ Å).

Таким образом, впервые получены и охарактеризованы ОГ путем анодной поляризации природного графита в электролитах H_2SO_4 - H_2O , H_3PO_4 - H_2O и H_2SO_4 - H_3PO_4 - H_2O . Показано, что электрохимическая обработка позволяет получить ОГ в одну стадию. Вспениванием материала данного типа получен ПГ с насыпной плотностью 2,5 г/л.

Удельная поверхность пористых углеродных материалов на основе терморасширенного графита**Родионов Сергей Владиславович, Афанасов Иван Михайлович, Шорникова Ольга Николаевна***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**E-mail: rodionovs06@gmail.com*

В настоящее время внимание исследователей привлекают консолидированные пористые углеродные материалы, обладающие удовлетворительными механическими свойствами и способные сохранять форму. Композиционные углеродные материалы на основе различных синтетических полимерных матриц (полиметилметакрилат, полистирол, полифурфуриловый спирт), наполнителем в которых является терморасширенный графит (ТРГ), активно изучаются в последние годы [1,2]. Однако свойства материалов на основе ТРГ и минеральных связующих (каменноугольные пеки/смолы, тяжелые нефтяные остатки) практически не исследованы.

Терморасширенный графит получен из окисленного графита. Выявлены зависимости удельной поверхности ТРГ от температуры вспенивания окисленного графита и плотности ТРГ. Показано, что оптимальной температурой вспенивания, при которой достигается максимум удельной поверхности ТРГ ($150 \text{ м}^2/\text{г}$), является 600°C . Для дальнейших исследований использовали компакты с плотностью $0,02 \text{ г}/\text{см}^3$, т.к. они обладают достаточной механической прочностью и развитой удельной поверхностью.

Путем пропитки подпрессованного до плотности $0,02 \text{ г}/\text{см}^3$ ТРГ раствором каменноугольного пека в толуоле с последующей карбонизацией (550°C , N_2) и парогазовой активацией (800°C , H_2O) получены низкоплотные углеродные материалы ТРГ/кокс. Композиты исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Методом СЭМ установлено, что частицы кокса покрывают графитовые чешуйки в композитах. При увеличении степени обгара до 40% происходит разрушение сплошной коксовой пленки, что приводит к увеличению удельной поверхности. Показано, что наиболее развитой удельной поверхностью ($400 \text{ м}^2/\text{г}$) обладает композит со степенью обгара 35%, распределение микропор в котором является бимодальным с максимумами в районе 14 и 20 Å. Прочность на сжатие такого композита составляет 15 КПа. Дальнейшее увеличение степени обгара до 70% приводит к уменьшению удельной поверхности до $150 \text{ м}^2/\text{г}$, что фактически соответствует удельной поверхности исходного компакта ТРГ. Такое поведение мы связываем с тем, что активация является окислительным процессом, в котором, в первую очередь, происходит выгорание мелкодисперсных частиц кокса. То есть композит с обгаром 70%, по-видимому, представляет собой ТРГ со следовыми количествами кокса.

Таким образом, предложен способ получения углеродного материала на основе ТРГ, обладающего контролируемой развитой пористой структурой.

1. J.F. Mareche, D. Begin, G.Furdin, S. Puricelli. Monolithic activated carbons from resin impregnated expanded graphite. // Carbon. 2001. V. 39. P. 771-785.
2. F. Suarez-Garcia, A. Martinez- Alonso, J.M.D. Tascon, L. Ruffine, G. Furdin, J.F. Mareche Characterization of porous texture in composite adsorbents based on exfoliated graphite and polyfurfuryl alcohol. // Fuel Progressing Technology.2002. V.77-78. P.401-407.

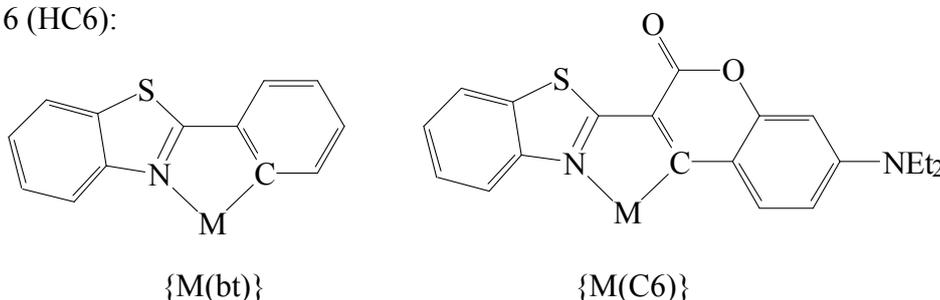
Спектрально-люминесцентные свойства циклометаллированных комплексов Pt(II) и Pd(II) на основе бензотиазоловых органических красителей.

Родионова Ольга Александровна¹

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: balashevka@mail.ru*

В отличие от органических красителей, излучательная деградация энергии фотовозбуждения которых приводит к флуоресценции, их комплексы платиновых металлов характеризуются фосфоресценцией, что определяет возможность применения их в качестве компонентов светоиспускающих электрохимических ячеек для увеличения эффективности трансформации электрической энергии в световую [1].

В работе представлены результаты по синтезу и спектрально-люминесцентным свойствам циклометаллированных комплексов $[M(C^{\wedge}N)En]X$ (En – этилендиамин; $X = Cl^-$, PF_6^- , ClO_4^-) с бензотиазоловыми органическими красителями - 2-фенилбензотиазол (Hbt) и кумарин 6 (HC6):



Состав и строение комплексов исследовано методом ЯМР 1H спектроскопии, показывающей координацию металлического центра как к карбоанионной, так и бензотиазоловой части красителя. Комплексы устойчивы в твердом состоянии и в различных растворителях (MeOH, CH_3CN , $(CH_3)_2SO$).

Влияние природы металла на положение длинноволновой спин-разрешенной полосы поглощения $[M(bt)En]^+$ комплексов [443 и 364 нм для Pt(II) и Pd(II)] согласуется со смешанным $d_M/\pi_{(C^{\wedge}N)}$ характером нижней свободной молекулярной орбитали комплексов и указывает на смешанный $\pi-\pi^*/d-\pi^*$ характер их низших синглетных возбужденных состояний. Уменьшение влияния металла на положение полосы поглощения $[M(C6)En]^+$ комплексов [496 и 490 нм для Pt(II) и Pd(II)] показывает преимущественно внутрiligандный $\pi-\pi^*$ характер их низшего синглетного возбужденного состояния.

Люминесцентные свойства $[Pt(bt)En]^+$ и $[Pt(C6)En]^+$ как в жидких (293 К), так и замороженных (77 К) растворах характеризуются отсутствием флуоресценции и интенсивной фосфоресценцией из низшего триплетного возбужденного $\pi-\pi^*/d-\pi^*$ состояния, что указывает на эффективность интеркомбинационной конверсии в результате спин-орбитального взаимодействия Pt(II). Уменьшение константы спин-орбитального взаимодействия Pd(II) приводит к наличию как частично потушенной флуоресценции, так и фосфоресценции $[Pd(bt)En]^+$ и $[Pd(C6)En]^+$ комплексов в замороженных растворах. Температурное тушение фосфоресценции комплексов Pd(II) в жидких растворах определяет наличие только слабой флуоресценции.

Литература

1. Brooks J., Babayan Y., Lamansky S., Djurovich P.I., Tsyba I., Bau R., Thomson M.E. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated platinum complexes. (2002). // Inorg. Chem. Vol. 41. No 12. P. 3055.

¹ Автор приносит признательность профессору Балашеву К.П. за помощь в подготовке тезисов.

Изучение начальной стадии каталитического окисления наноструктур V_2O_5/InP **Сладкопевцев Борис Владимирович, Лапенко Александр Александрович, Томина****Елена Викторовна***Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия**E-mail: sladkopevtcev@km.ru*

Введение оксида ванадия (V) при термоокисидировании фосфида индия необходимо в первую очередь с целью увеличения эффективности окисления элементов подложки, выделяющихся в свободном виде. Кроме того, оксид ванадия (V) выступает в качестве катализатора процесса. Тонкие плёнки на поверхности фосфида индия при термическом окислении приводят к значительному увеличению скорости процесса, которое не может быть объяснено только с позиции того, что оксид выступает в роли транзитора кислорода или, просто, активатора химической реакции.

В данной работе использовался метод электровзрыва проводника. Суть метода получения островковых наноструктур V_2O_5/InP заключалась в следующем: порошок оксида ванадия (V) наносился на платиновую проволоку, которая затем закреплялась между двумя электродами. Над ней на определённом расстоянии располагалась подложка монокристаллического фосфида индия с ориентацией [100] площадью около 1 см^2 . Синтез проводился при давлении кислорода около 10^{-2} Торр. На электроды подавался импульс тока с максимальным напряжением 110 В, вследствие чего происходил мгновенный разогрев проволоки с нанесённым оксидом ванадия (V). Затем происходило распыление проводника и нанесённого на него оксида детонационной волной. В результате происходил перенос вещества на подложку в виде нанопорошка. Подобные процессы протекают в течение нескольких пикосекунд и сопровождаются мощным магнитным импульсом и формированием высокоионизированной плазмы во фронте детонационной волны. Следует отметить, что характер распределения, размер и концентрация получаемых островков зависит от параметров процесса, таких, как расстояние между распыляемым материалом и подложкой, давления в системе. В среднем размер островковых агломератов платины и оксида ванадия находился в интервале от 10 до 100 нм. В дальнейшем полученные структуры исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), электронной ОЖЕ-спектроскопии и малоуглового рентгенофазового анализа с усреднением по поверхности образца.

Далее островковые наноструктуры окислялись в токе кислорода при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ при малых временах окисления – до пяти минут, с целью изучения начальной стадии окисления. В результате анализа полученных образцов было отмечено, что на начальных стадиях окисления наблюдается эффект инициированного зародышеобразования, т.е. сформированные наноструктуры оксида ванадия в данном случае выступают в роли центров роста плёнки на поверхности полупроводника.

1. Бурцев В.А. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках / Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 288 с.
2. Миттова И.Я. Термоокисидирование фосфида индия в среде, содержащей оксиды ванадия. / Миттова И.Я., Свиридова В.В., Семёнов В.Н.// Неорганические материалы. – 2001. – Том 37, № 4. – С. 399-404.

Изучение фазообразования в системе $\text{Ag}_3\text{VO}_4 - \text{ScVO}_4$ и некоторых свойств соединений $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$.**Соловьев Олег Игоревич**

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

E-mail: seregnor@mail.ru

В настоящее время сведения о фазообразовании в системах $\text{M}^{\text{I}}_3\text{VO}_4 - \text{ScVO}_4$ отсутствуют. Двойные ванадаты образуют два типа составов: $\text{M}^{\text{I}}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ и $\text{M}^{\text{I}}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$. Для соединений $\text{M}^{\text{I}}_3\text{Sc}^{\text{I}}(\text{VO}_4)_2$ характерны слоистые структуры, среди которых преобладают структурные типы арканита и глазерита, отличающиеся друг от друга взаимной ориентацией тетраэдров VO_4^{3-} . Известны двойные ванадаты серебра-скандия $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ и $\text{K}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)$. Для сложных ванадатов состава $\text{M}^{\text{I}}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ и родственных соединений со сходным соотношением катионов и анионов типично образование каркасных структур, подобных структуре NASICON, либо структур типа граната. Среди них известен двойной ванадат $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$.

В настоящей работе представлены результаты исследований фазообразования в системе $\text{Ag}_3\text{VO}_4 - \text{ScVO}_4$. Взаимодействия исходных компонентов были изучены с использованием методов РФА и ДТА в интервале температур от 20 до 800°C во всём диапазоне соотношении исходных компонентов с шагом, равным 5 мол. %. По итогам исследования была построена Т-х фазовая диаграмма. В ней было обнаружено образование двухсоединений, $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$, из которых $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ уже был получен нами ранее. Существование $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ было выявлено впервые. Двойной ванадат $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ плавится с разложением при $540 \pm 5^\circ\text{C}$, а температура плавления $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ выходит за границу исследованного температурного диапазона ($>800^\circ\text{C}$). На фазовой диаграмме присутствует эвтектика между соединениями Ag_3VO_4 и $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ с температурой плавления $450 \pm 5^\circ\text{C}$ около 5 мол.% Ag_3VO_4 , при $540 \pm 5^\circ\text{C}$ происходит перитектическое плавление $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ с образованием $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ и жидкой фазы. В единственной известной ранее ванадатной системе $\text{K}_3\text{VO}_4 - \text{YVO}_4$ образование соединения $\text{K}_3\text{Y}_2(\text{VO}_4)_3$ не установлено, а температуры плавления соединений $\text{K}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$ и K_3VO_4 значительно превышают температуры плавления соединений $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ и Ag_3VO_4 соответственно. Однако имеются и сходства: в обеих системах существуют эвтектики между соединениями $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_2$ и $\text{M}^{\text{I}}_3\text{VO}_4$, а соединения $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ и $\text{K}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$ плавятся инконгруэнтно с образованием различных продуктов.

Были получены однофазные поликристаллические образцы обоих соединений $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ из стехиометрических количеств нитрата серебра, оксидов скандия и ванадия при нагревании реакционных смесей до 500°C ($\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$) и 600°C ($\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$).

По данным порошковой рентгеновской дифракции было установлено, что двойной ванадат $\text{Ag}_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 9.959(1)$, $b = 5.251(1)$, $c = 14.336(1)$, $\beta = 93.93(1)$, $V = 747.86(2)$, что полностью совпадает с ранее полученными результатами. Соединение $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ также кристаллизуется в моноклинной сингонии, параметры его ячейки $a = 7.822(3)\text{\AA}$, $b = 14.123(6)\text{\AA}$, $c = 6.989(3)\text{\AA}$, $\beta = 108.810(22)$, $V = 730.8(7)\text{\AA}^3$ и вероятно принадлежит к одной из разновидностей структурного типа НАСИКОН.

Таким образом, в настоящей работе нами была впервые построена фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_3\text{VO}_4 - \text{ScVO}_4$, получено новое соединение $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$, определены параметры его элементарной ячейки.

Кристаллизация абиогенного гидроксилapatита в присутствии ионов магния

Солоненко Анна Петровна, Бельская Людмила Владимировна, Голованова Ольга Александровна

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Химический факультет,
Омск, Россия

E-mail: anna.petrovna@bk.ru

Основными строительными материалами организма человека, как известно, являются 4 элемента: азот, водород, кислород и углерод. Однако остальные элементы, находясь в организме в незначительных количествах, могут играть важную роль, влияя на здоровье и состояние нашего организма. К числу таковых относится магний. В организме человека этот элемент во многом «соперничает» с кальцием, что вызвано достаточно близкими значениями ионных радиусов ионов: $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.05 \text{ \AA}$, $r(\text{Mg}^{2+}) = 0.73 \text{ \AA}$. К примеру, магний наряду с кальцием участвует в формировании скелета, а также входит в состав патогенных биоминералов (зубных, слюнных, почечных камней и др.). В связи с этим представляет интерес изучение влияния добавок ионов магния на процесс кристаллизации в модельных системах абиогенных апатитов, основных минералообразующих компонентов зубных отложений.

Процесс кристаллизации изучали *in vitro* в среде, по электролитному составу приближенной к слюне человека ($\text{pH} = 7.00 \pm 0.05$, $I = 0.04$). В отдельных опытах в модельных растворах концентрация ионов магния составляла 0.65, 1.95, 3.25 ммоль/л. При этом, пересыщение по ионам металлов в растворе оставалось постоянным.

По результатам эксперимента методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа полученных осадков установлено, что при увеличении содержания ионов Mg^{2+} происходит изменение фазового состава осадка. Так, при физиологической концентрации ионов магния ($C = 0.65$ ммоль/л) после одного месяца созревания твердая фаза представляет собой гидроксилapatит, при трехкратном его избытке – брушит, при пятикратном – смесь брушита и аморфного фосфата кальция, что свидетельствует об

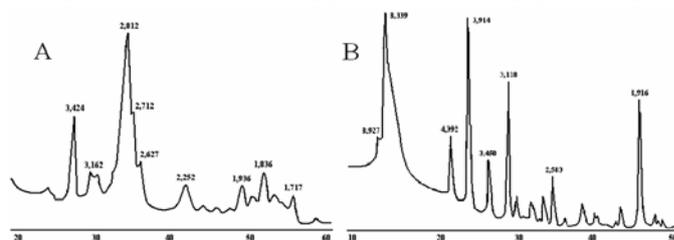


Рис.1. Дифрактограммы осадков, полученных при физиологической концентрации Mg^{2+} (А) и при 5-кратном избытке ионов Mg^{2+} (В)

ингибирующем влиянии добавок ионов магния на процесс кристаллизации гидроксилapatита (рис.1). Также была отмечена тенденция уменьшения массы твердой фазы при увеличении содержания ионов магния относительно нормы (рис.2). По нашему мнению, это может быть связано с постепенным растворением первично образовавшихся метастабильных фаз (брушита и аморфного фосфата кальция) и последующей кристаллизацией из раствора термодинамически более устойчивого гидроксилapatита, что подтверждается данными атомно-эмиссионного анализа осадков. Таким образом, установлено: 1) присутствие ионов магния в растворе оказывает влияние на состав твердой фазы; 2) кристаллизация гидроксилapatита в присутствии избытка ионов магния протекает медленнее при этом ухудшается степень кристалличности получаемого соединения.

Следовательно, можно говорить об ингибирующем действии ионов магния на процесс формирования абиогенного гидроксилapatита.

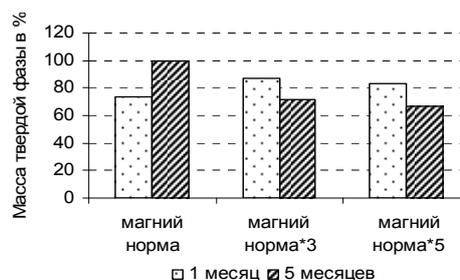


Рис. 2. Процентное изменение массы твердой фазы во времени

Низкоплотные углеродные материалы на основе терморасширенного графита, допированного оксидом никеля

Ткачев Сергей Викторович, Афанасов Иван Михайлович, Шорникова Ольга Николаевна, Сорокина Наталья Евгеньевна

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: tkachev_svmsu@mail.ru*

Терморасширенный графит является мезопористым углеродным материалом. В процессе обработки органическим связующим с последующей активацией в углерод-углеродных композитах на его основе развивается микропористость, то есть микроструктура, что позволяет им найти применение в реакциях гетерогенного катализа и в хранении газов.

Поэтому целью настоящей работы являлось получение композитов ТРГ_{NiO}/кокс с развитой удельной поверхностью и пористой структурой. Исходными материалами служили ТРГ, допированный 15 мас.% NiO, с $S_{уд}=110 \text{ м}^2/\text{г}$ и каменноугольный пек. Композиты ТРГ_{NiO}/кокс получали путем пропитки компактов ТРГ_{NiO} плотностью $0,02 \text{ г}/\text{см}^3$ толуольной вытяжкой каменноугольного пека с последующей карбонизацией (550°C , N_2) и парогазовой активацией (800°C , H_2O). Полученные материалы исследовали методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (EDX).

Показано, что в процессе карбонизации происходит разложение пека до кокса, образующего непрерывную пленку на частицах ТРГ, что приводит к уменьшению $S_{БЭТ}$ до $14 \text{ м}^2/\text{г}$. При активации вода действует как «мягкий» окислитель и способствует частичному выгоранию углерода и увеличению удельной поверхности. При степени обгара 45% $S_{БЭТ}$ достигает максимального значения $300 \text{ м}^2/\text{г}$. Дальнейшее увеличение обгара сопровождается выгоранием мелкодисперсных частиц кокса, и при степени обгара 65% величина $S_{БЭТ}$ соответствует значению исходного ТРГ.

Таким образом, в настоящей работе предложен метод получения композитов ТРГ_{NiO}/кокс и изучены их свойства. Показано, что выделяющиеся в процессе карбонизации газы создают восстановительную атмосферу, о чем свидетельствует переход ТРГ_{NiO}/кокс в ТРГ_{Ni}/кокс.

Координационные соединения щелочных металлов – прекурсоры для МОСVD*Цымбаренко Дмитрий Михайлович**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: tsymbarenko@inorg.chem.msu.ru*

Координационные соединения щелочных металлов (натрия, калия) представляют интерес в качестве летучих прекурсоров для МОСVD получения пленок перспективных оксидных материалов ($K_{1-x}Na_xNbO_3$, $La_{1-x}K_xMnO_3$). В рамках поиска таких летучих соединений с молекулярным типом кристаллической структуры нами исследуются разнолигандные комплексы калия и натрия с дипивалоилметанат-анионами ($thd^- = 2,2,6,6$ -тетраметилгептан-3,5-дионат) и нейтральными N-донорными лигандами – 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридилем (*phen*, *bipy*).

Проведенные квантово-химические расчеты (B3LYP/6-31G*) молекул $Na(thd)(bipy)$, $Na(thd)(phen)$, $Na(thd)(phen)_2$, $K(thd)(bipy)$, $K(thd)(phen)$, $K(thd)(phen)_2$ показали, что образование их по реакциям $M(thd) + Q = M(thd)Q$ или $M(thd)Q + Q = M(thd)Q_2$ энергетически выгодно и соответствующие энергии составляют 70, 100, 35, 42, 73 и 45 кДж/моль. Для натрия выигрыш от присоединения первого нейтрального лиганда примерно на 30 кДж/моль больше, чем для калия; присоединение второго нейтрального лиганда к натрию происходит с меньшим выигрышем, чем к калию в силу стерических затруднений. Малые выигрыши реакций образования молекул $Na(thd)(phen)_2$ и $K(thd)(bipy)$ могут приводить к их подавлению процессами олигомеризации и сольватации.

Первой экспериментальной проверкой сделанных на основании моделирования выводов явилось обнаружение нами в растворе методом масс-спектрометрии с электро-распылительной ионизацией соединений $K(thd)(phen)_n$ ($n = 1-3$). В то же время соединений $K(thd)(bipy)_n$ в растворе обнаружить не удалось.

Синтез комплексов $M(thd)Q_n$ ($M = Na, K$; $Q = phen, bipy$; $n = 1-3$) проводили в сухой камере в среде абсолютированного бензола. Состав продуктов устанавливали по совокупности РФА, ЯМР- и ИК-спектроскопии, ТГА и СНN-элементного анализ. Таким образом были получены соединения $K(thd)(phen)$ (I), $K(thd)(phen)(H_2O)_{1.5}$ (II), $K(thd)(phen)_2 \cdot 1.5C_6H_6$ (III), $Na(thd)(phen)$ (IV), $Na(thd)(bipy)$ (V).

Для соединений I–IV были получены монокристаллы и методом РСА определены их кристаллические структуры. Соединения I и IV изоструктурны и представляют собой упаковку centrosymmetric димерных молекул $[M(thd)(phen)]_2$. Структура II также построена из centrosymmetric димерных молекул $[K(thd)(phen)(H_2O)]_2$, в пустотах упаковки которых находятся молекулы кристаллизационной воды, связывающей отдельные молекулы $[K(thd)(phen)(H_2O)]_2$ системой водородных связей. Структура III – первый пример моноядерного разнолигандного β-дикетонатного комплекса калия; структура построена из неcentrosymmetric молекул $K(thd)(phen)_2$ в пустотах упаковки которых располагаются молекулы бензола. В структурах I–IV phen-лиганды участвуют в стэкинг-взаимодействии.

По данным ТГА в вакууме I, IV и V количественно испаряются в вакууме, но для I наблюдается частичное, а для V – полное отщепление нейтрального лиганда, что находится в полном соответствии с результатами квантовых расчетов.

Автор выражает благодарность С.И. Троянову за проведение структурного анализа, а также Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (грант 07-03-01136) и DAAD (программа Леонарда Эйлера) за финансовую поддержку работы.

Соединения внедрения в графит как прекурсоры в получении биметаллических нанокластеров.**Чикин А.И.¹, Дунаев А.В.², Архангельский И.В.¹**

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
1-Химический факультет, 2-Факультет наук о материалах, Москва, Россия
e-mail: chikachg@gmail.com*

Как известно, благородные металлы широко используются в большом числе каталитических процессов. Однако это дорогостоящие и дефицитные материалы, которые к тому же значительно подвержены воздействию каталитических ядов. Данные факторы заставляют искать пути снижения количества используемого металла и повышения его устойчивости к отравлению при сохранении каталитической активности.

Сохранение и даже повышение каталитической активности может быть достигнуто, например, путем увеличения площади поверхности, то есть измельчением частиц металла-катализатора и нанесением его на подложку-“носитель”. В качестве носителей катализаторов используются силикагели, цеолиты, широкое распространение получили углеродные материалы благодаря их химической устойчивости, термостабильности и электропроводности. Эффективным решением проблемы отравления катализатора является использование би- и триметаллических катализаторов. Например, сплав платина-железо гораздо менее подвержен воздействию каталитических ядов и его применение значительно продлевает срок эксплуатации катализатора.

В настоящей работе исследован новый метод создания углеродного материала с нанесенными биметаллическими частицами платина-железо, путем получения тройного соединения внедрения в графит (СВГ), содержащего в межслоевом пространстве соединения платины и железа и их дальнейшее восстановление. В СВГ внедренное вещество образует слои мономолекулярной толщины. За счет этого происходит равномерное распределение вещества по объему образца, и в результате восстановления образуются кластеры нанометрового размера.

В качестве внедряемых веществ – интеркалятов в данной работе использовались FeCl_3 и $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На первой стадии синтеза были получены образцы СВГ с хлоридом железа. Варьируя температурные и временные условия синтеза, были получены образцы СВГ различных ступеней (1-4), то есть с различной степенью заполнения графитовой матрицы. На втором этапе синтеза проведено внедрение гексахлорплатиновой кислоты в полученные бинарные СВГ. Установлено, что образование тройного СВГ наблюдается как при внедрении второго интеркалята в бинарное СВГ с FeCl_3 первой ступени, то есть в соединение с полностью заполненными графитовыми галереями, так и в СВГ четвертой ступени, в котором заполнен лишь каждый четвертый промежуток. То есть внедрение гексахлорплатиновой кислоты протекает путем частичного замещения хлорида железа в графитовой матрице. Изучение состава и строения образцов СВГ методами РФА, РСМА, Месбауэровской спектроскопии подтвердило сосуществование внедренных веществ в одном и том же межслоевом пространстве, что обуславливает равномерное смешение компонентов в графитовой матрице и способствует образованию биметаллических кластеров.

В результате термообработки полученных соединений в восстановительной атмосфере получены углеродные материалы, содержащие биметаллические частицы нанометрового размера. Процесс восстановления образцов исследовался методами ДСК и ТГ-ДТГ. Методами РФА, СЭМ контролировался размер кристаллитов и микроструктура восстановленных образцов.

Технология нанесения металлических покрытий на стеклосферы

Шаповал Любовь Витальевна

Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена, факультет химии, Санкт-Петербург, Россия.

E-mail: evalotta@yandex.ru

Разработка методики нанесения металлических покрытий на стеклосферы микронного диапазона является весьма актуальной задачей в связи с возможностью создания на их основе антикоррозионных и высокоотражающих покрытий, которые могут использоваться, например, в авиа- и машиностроении и при этом существенно сократить расход драгоценного металла.

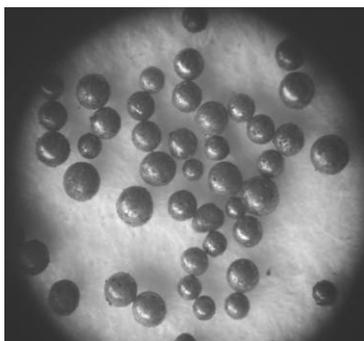
Целью работы является разработка способа получения новых функциональных материалов основе полимеров и стеклосфер с нанесенными нанослоями серебра и золота.

В докладе представлены результаты по отработке стадий процесса и оптимальных составов металлизации для получения сплошных металлических покрытий толщиной в диапазоне 100-1000 нм на стеклосферах диаметром от 1 до 100 мкм. При отработке составов металлизации проанализировано влияние следующих факторов: температурный режим, природа и концентрация восстановителя (глюкоза, гидразин, гидроксилламин, тетрагидроборат натрия, гипофосфит и фосфит натрия) при *химическом осаждении* из раствора соли, интенсивность и энергия светового потока, концентрация соли металла, природа растворителя (диметилформамид, спирты, вода и их смеси) при *фотохимическом восстановлении*.

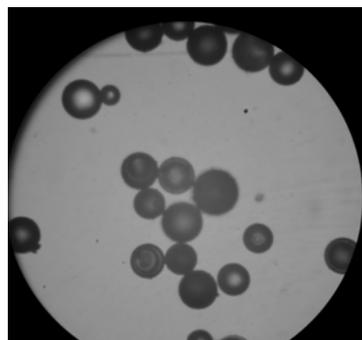
Показано, что формирование сплошного покрытия требует предварительной модификации поверхности стеклосфер. Испытание различных модификаторов позволило определить круг наиболее перспективных, позволяющих осаждать слои серебра толщиной до 1 мкм со световозвращающей способностью и удельным сопротивлением не уступающими массивным образцам металлических серебра и золота.

Установлено, целенаправленное нанесение слоев металла на поверхность микросфер полимеров позволяет сокращать расходный коэффициент металла и избежать затрат на использование дополнительных стабилизаторов наночастиц металла.

Последующее внедрение металлизированных стеклосфер в полимеры обеспечивает создание новых функциональных материалов, обладающих прочностью к истиранию, проводимостью, устойчивостью в широком диапазоне pH и влагостойкостью.



а)



б)

Рис. Фотографии стеклосфер диаметром 100 мкм, покрытых металлическим (а) золотом и (б) серебром.

Исследование термического окисления InP в присутствии оксида бора

Шевченко И.И., Комарова А.В.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
Факультет автоматизации и информационных систем, Воронеж, Россия
E-mail: sheva24007@yandex.ru

Введение

Применительно к созданию диэлектрических пленок на поверхности полупроводников в ходе их термического окисления решается задача расширения представления о химизме процесса и получения материалов с широким спектром свойств. Введение хемостимуляторов в окислительную атмосферу или на поверхность подложки, радикально влияя на кинетику и механизм процесса роста пленок, могут в итоге изменить в требуемом направлении и состав и свойства, полученных слоев.

Цель работы – установление влияния оксида бора на процесс термического окисления InP. Термоокислирование InP выгодно проводить в присутствии B_2O_3 . Стеклообразный борный ангидрид может образовывать области стеклообразования в бинарных системах.

Методы

Для термоокислирования фосфида индия в присутствии активатора использовали пластины InP марки ФИЧО 2 – 18 – 1 ориентации (100). Перед применением подложки InP выдерживали в смеси $H_2SO_4(96\%):H_2O_2(33\%):H_2O=2:1:1$ и промывали дистиллированной водой. В процессе работы термическим окислением получали оксидные пленки на фосфиде индия в температурном интервале 575 – 625°C, исследовали влияние оксида бора на скорость роста оксидных слоев, толщину полученных пленок измеряли с помощью эллипсометра (ЛЭФ - 3М), изучали состав полученных слоев методом ИК-спектроскопии (UR-10), исследовали электрофизические свойства пленок.

Результаты

Проведенные термодинамические расчеты показали, что B_2O_3 не может участвовать в транзитной передаче кислорода к фосфиду при условиях эксперимента.

Установлено, что введение в газовую фазу оксида бора приводит к замедлению роста диэлектрических слоев на фосфиде индия. Образующиеся пленки на InP по составу представляют собой в основном оксид индия с малым содержанием оксида летучего компонента – оксида фосфора. Фосфатообразование по данным ИК – спектроскопии выражено слабо. Образующиеся слои на InP являются диэлектрическими, что свидетельствует о включении оксида бора в них и подавлении процесса обратного транзита.

Заключение

Установлен механизм протекания термического окисления арсенида галлия в присутствии оксида бора. Предложена модель участия B_2O_3 в процессе термоокислирования фосфида индия, в которой отражено его действие, как по «катионному», так и по «анионному» типам. Определены электрофизические свойства полученных оксидных слоев.

Авторы выражают признательность доценту, к.х.н. Артамоновой О.В. за помощь в подготовке тезисов.

Тройные интерметаллиды системы Ce-Pd-Si при 20 ат. % церия.

Шляхтин Андрей Владимирович

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

E-mail: shlyahtinav@mail.ru

Интерметаллические соединения церия с переходными металлами и элементами III-V групп демонстрируют уникальные физические свойства, такие, как Кондо-эффект, тяжелофермионное состояние носителей тока, тяжелофермионная сверхпроводимость, сосуществование сверхпроводимости и магнетизма, флуктуации валентности [1]. Необычные свойства обусловлены взаимодействием сильно локализованных магнитных моментов атомов церия с подвижными электронами на уровне Ферми [2]. В тройной системе Ce-Pd-Si при концентрации церия 20 ат. % образуются три интерметаллида $CePdSi_3$, $Ce_2Pd_3Si_5$ и $CePd_2Si_2$, демонстрирующие необычные физические свойства при низких температурах [3]. Соединение $CePd_2Si_2$ имеет антиферромагнитный фазовый переход при 10 К, а под давлением 2.8 ГПа становится тяжелофермионным сверхпроводником [3]. Физические свойства интерметаллидов связаны с характером упаковки атомов и с величинами расстояний между атомами церия [4].

Цель данной работы – синтез однофазных образцов $CePdSi_3$, $Ce_2Pd_3Si_5$, $CePd_2Si_2$, определение их кристаллохимических параметров, границ областей гомогенности, а также проведение легирования для изменения физических свойств. Образцы синтезировали по стандартной методике в электродуговой печи, а затем отжигали 240 часов при 800 °С. Химический состав и кристаллическая структура фаз определялись методами микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа соответственно. Измерения электрического сопротивления и магнетосопротивления проводились стандартным четырехзондовым методом при постоянном токе в температурном интервале от 0.35 до 300 К в магнитных полях до 12 Тл.

Полученные результаты подтвердили литературные данные о кристаллических структурах интерметаллидов $CePdSi_3$ (BaNiSn₃ тип), $Ce_2Pd_3Si_5$ ($U_2Co_3Si_5$ тип) и $CePd_2Si_2$ ($ThCr_2Si_2$ тип). В работе установлена родственность между кристаллическими структурами этих соединений, которые могут быть представлены как производные от общего прототипа $BaAl_4$. Соединение $CePd_2Si_2$ имеет протяженную область гомогенности от 40 до 45 (± 0.4) ат. % Si. В соответствии с правилом Вегарда, в пределах области гомогенности с увеличением содержания кремния параметр a элементарной ячейки соединения $CePd_2Si_2$ линейно уменьшался от 4.2391(4) до 4.2073(9) Å, а параметр c линейно увеличивался от 9.875(1) до 9.996(1) Å. Измеренная зависимость удельного электросопротивления от температуры для однофазного сплава из области твердого раствора (состав $Ce_{20}Pd_{38.5}Si_{41.5}$) при температуре ниже 50 К демонстрировала сильный Кондо-эффект, за которым следовал магнитный фазовый переход с температурой Нееля 6.7 К. Наблюдаемые эффекты имеют выраженную магнитную природу. Смещение температуры Нееля от 10 до 6.7 К при увеличении содержания кремния от 40 до 41.5 ат. % свидетельствует о больших возможностях легирования для изменения физических характеристик материала.

Литература

1. Buschow K.H.J. (2003) Importance of ternary intermetallic compounds in science and technology // Journal of Alloys and Compounds, V. **193**(1-2), p. 223-230.
2. Ott H.R. and Walti C. (2000) Trends in superconductivity of heavy-electron metals // Journal of Superconductivity, V. **13**(5), p. 837-846.
3. Griбанov A., Rogl P., and Seropegin Y. (2007) Ce-Pd-Si // Landolt-Börnstein, V. 11B, p. 340-355.
4. Sereni J.G. and Kappler J. P. (1991) Cerium interatomic spacing and its magnetic behaviour // Physica B, V. **171**, p. 166-170.

Координационные соединения на основе гексафторацетилацетонатов РЗЭ как прекурсоры в синтезе тонких пленок методом МOCVD с парами воды¹**Шукин А.Е., Макаревич А.М.***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия***E-mail: aleksandr.shukin@mail.ru**

Поиск летучих координационных соединений (КС) – прекурсоров для синтеза различных пленочных покрытий методом МOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) является важной задачей координационной химии. Особый интерес представляет поиск КС, в одной молекуле которых содержатся все необходимые компоненты пленки, что позволяет использовать данные соединения в одноисточниковом варианте метода МOCVD.

В настоящее время весьма перспективным является модифицированный метод МOCVD с водяным паром, в котором совместное воздействие температуры и процесса гидролиза позволяет проводить осаждение пленок в «мягких» условиях. Такой подход хорошо зарекомендовал себя при синтезе аморфных пленок монометаллических оксидов, так как позволяет проводить синтез при низких температурах (<400°C), уменьшает загрязнение пленки углеродом и улучшает качество получаемых покрытий.

Целью данной работы являлось изучение возможности использования координационных соединений на основе гексафторацетилацетонатов РЗЭ в качестве прекурсоров для осаждения тонких пленок методом МOCVD с водяным паром. Объекты исследования:

гексафторацетилацетонаты состава $\text{Ln}(\text{hfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, присутствие фтора в которых делает их перспективными прекурсорами фторидов и оксофторидов РЗЭ.

РЗЭ-Ni гетеробиметаллические комплексы (ГБМК) состава $[\text{Ln}(\text{hfa})_3\text{Ni}(\text{acacen})]$, в которых молекулы $\text{Ni}(\text{acacen})$ (H_2acacen – основание Шиффа из ацетилацетона и этилендиамина) выполняют функцию нейтральных донорных лигандов. Данные соединения способны к конгруэнтному переходу в газовую фазу, что делает их кандидатами в прекурсоры сложных оксидов LnNiO_3 со структурой перовскита. Однако, в традиционном методе МOCVD при высоких температурах (700-900°C) происходит их диссоциация на монометаллические компоненты, в результате чего нарушается стехиометрия металлов в пленке сложного оксида. Этого можно избежать в более «мягком» методе МOCVD с водяным паром.

В работе синтезированы и охарактеризованы комплексы состава $\text{Ln}(\text{hfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ln}(\text{hfa})_3\text{Ni}(\text{acacen})]$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$), которые использовали для осаждения тонких пленок одноисточниковым методом МOCVD с парами воды. Нанесение пленок проводили на подложки $\text{SiO}_2/(111)\text{Si}$ и $(001)\text{SrTiO}_3$ при температурах осаждения 250-350°C. Полученные пленки были исследованы методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, сканирующей электронной микроскопии. Показано, что осаждение пленок происходит только в присутствии водяного пара, при этом состав пленок фторидов и оксофторидов РЗЭ зависит от температуры осаждения и количества воды в газовой фазе. В случае гетеробиметаллических прекурсоров образуются пленки, содержащие оба металла, но соотношение между ними зависит от природы РЗЭ: пленки с соотношением $\text{Ln}:\text{Ni} \approx 1$ были получены только в случае Nd-Ni ГБМК.

¹ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ (грант № 07-03-01048).