

ИНФОРМ. № 11 2012

Сучасні проблеми фізико-неорганічної хімії, нанохімії і технології (Виїзна сесія наукової ради НАН України з проблеми „Неорганічна хімія”)

З метою визначення пріоритетних напрямків розвитку фізико-неорганічної хімії в Україні 24–28 вересня 2012 року була проведена виїзна сесія наукової ради НАН України з проблеми “Неорганічна хімія” за тематикою “Сучасні проблеми фізико-неорганічної хімії, нанохімії і технології”. Організатори — наукова рада НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України (ІЗНХ) та Ужгородський національний університет (УжНУ).

У роботі сесії, відкриття якої відбулося на хімічному факультеті Ужгородського національного університету, взяли участь провідні вчені-хіміки країни: члени академії НАН України, професори та доктори наук університетів і академічних інститутів з Києва, Харкова, Львова, Одеси, Донецька, Івано-Франківська, Полтави, Ужгорода. Науковців привітали і побажали плідної роботи академік НАН України С.В.Волков, проректор з наукової роботи член-кореспондент НАН України Ю.М.Вишочанський, декан хімічного факультету професор В.Г.Лендел та інші.

На п’яти наукових засіданнях заслухано 24 доповіді, які стосувались проблем розвитку хімії твердого тіла, координаційної хімії, хімії „м’якого” тіла, хімічної технології. Ключовими за цими напрямками були виступи академіків НАН України С.В.Волкова та А.Г.Білоуса, члена-кореспондента НАН України В.І.Пехньо (ІЗНХ), професора М.О.Мчедлова-Петросяна (Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна (ХНУ)).

С.В.Волков у своєму виступі висловив міркування щодо розвитку досліджень у сучасній неорганічній хімії, представив її головні розділи та пріоритетні напрями: хімія координаційних сполук, зокрема, біо- і фармахімія, нано- і гетерофазна хімія координаційних сполук; хімія твердого тіла (хімія надпровідників, напівпровідників, ізоляторів); хімія „м’якого” тіла, до якої відносяться функціональна, супрамолекулярна і „зелена” хімії; фізико-неорганічна хімія, а саме фізико-синтетична, фізико-матеріалознавча хімія тощо. Окреслив головну мету досліджень — одержання нових високоефективних сполук, розширення сфери їх використання (енергетика, екологія, інформатика, охорона здоров’я). Ще раз нагадав основний тезис фізико-неорганічної хімії (включає

всі напрями синтетичної, аналітичної, фізичної і технологічної хімії) — дослідження мають розвиватись у тісному поєднанні, в ланцюзі — синтез, склад, будова, властивості, функція, тобто до орієнтованого втілення, а не до „прекурсорної” зупинки. В доповіді також було графічно представлено, як суспільство реагує на появу і розвиток нових технологій взагалі і на прикладі динаміки світових публікацій по „нано” за останнє десятиліття — в галузі наноелектроніки, паливних елементів, нанотехнологій. Додамо, що в „Украинском химическом журнале” (2012. -78, № 3) опубліковано статтю С.В.Волкова „О некоторых приоритетных направлениях фундаментальных и “ориентированных” химических исследований”.

Перше засідання було присвячене проблемам хімії твердого тіла. А.Г.Білоус розпочав свою доповідь „Розвиток хімії твердого тіла” з визначення, що саме вивчає ця наука: „Хімія твердого тіла має справу з усім, що стосується отримання, властивостей (включаючи структурні аспекти), застосування матеріалів, що знаходяться в твердому стані. Як правило, це неорганічні (неметалеві) з’єднання” (Вест А. “Химия твердого тела”. -1988. -М.: Мир, ч. 1. -С. 8). На основі аналізу літературних даних він показав, що в плані розвитку хімії твердого тіла однією із тенденцій є розробка матеріалів, існування яких ще недавно було заборонене відомими законами природи, або було мало ймовірне (квазікристали, графен, лівосторонні середовища, мультифероїки на основі напружених епітаксціальних плівок, метаматеріали, нестехіометричні НВЧ-діелектрики, залежність провідності від напрямку спіну тощо). Важливим також є створення високоефективних матеріалів для альтернативних джерел енергії, зокрема, іонних провідників для твердотільних літєвих акумуляторів, літій-повітряних акумуляторів, високотемпературних паливних комірок (на основі кисень- і протонпровідних матеріалів) для перетворення сонячної енергії (фотовольтаїка). Значний інтерес представляє розробка наноматеріалів, які можуть ефективно використовуватись для захисту оточуючого середовища і здоров’я людини. Далі навів багато прикладів досліджень, що проводяться у відділі хімії твердого тіла ІЗНХ: вивчення умов синтезу, фрактальної структури і кристалічних особливостей матеріалів на основі ста-

білізованого діоксиду цирконію та самоорганізація наночастинок у системі ZrO_2 — Y_2O_3 , синтез нанорозмірних частинок та вивчення фрактальної самоорганізації нанопорошків $La_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$, одержання гексафериту барію М-типу золь-гель методом і дослідження сполук зі структурою перовскіту та інш.

Сучасний стан хімії та фізики високотемпературних сполук, пошук напрямів синтезу нових надпровідникових матеріалів, покращення властивостей існуючих сполук і поширення галузей їх застосування були темою виступу С.А.Неділька (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка (КНУ)). Наведені хронологічні дані відкриття надпровідних сполук, існування яких вже має столітню історію, а також представлені нові надпровідники ХХІ століття (MgB_2 , Bi_3N , пниктиди і халькогеніди заліза). На підставі експериментальних і літературних даних показано, що спектр надпровідних матеріалів весь час розширюється, а це, в свою чергу, зумовлює виникнення нових питань з теорії надпровідності.

Про синтез і властивості нанокристалічної п'єзокераміки цирконату-титанату свинцю (ЦТС) йшлося у доповіді В.В.Приседського (ДНТУ) та В.М.Погибка (НТЦ „Реактивелектрон” НАНУ). Розроблено методика синтезу нанокристалічних твердих розчинів цирконату-титанату свинцю з регульованим розміром кристалітів у межах 10–40 нм. Знайдено умови формування нанопорошків у консолідованих виробі, вивчено кінетику їх спікання та рекристалізаційне зростання зерен. Отримана нанокристалічна п'єзокераміка з субмікронними зернами і середнім розміром кристалітів 40–60 нм, яка відрізняється низьким температурним інтервалом спікання та істотно вищими діелектричними і п'єзоелектричними властивостями.

Друга доповідь цих авторів також присвячена синтезу нанодисперсних сполук, а саме перовскітових оксидів, методом термічного розкладу оксалатних прекурсорів ABO_3 . Вивчено механізм процесу і запропоновано кінетичну модель утворення перовскітів у неізотермічних умовах синтезу. Визначені умови дозволяють отримувати однофазні нанопорошки перовскітів при термодеструкції оксалатних прекурсорів за низькотемпературними стадіями.

Своїми досягненнями в області фізико-хімічного аналізу багатокомпонентних систем, одержання нових функціональних матеріалів з учасниками зібрання поділились професори І.Є.Барчій і Є.Ю.Переш (УжНУ). Предмет їх дослідження — складні халькоген-галогенідні сполуки для твердотільної електроніки. Розроблені технологічні режими та одержані

монокристали декількох десятків перспективних складних сполук, які мають нелінійно-, акусто-, електрооптичні, термоелектричні властивості та можуть знайти застосування у приладах керування лазерним випромінюванням (модулятори, дефлектори, перетворювачі частот), акустооптики (фільтри, трансформатори), перетворювачів енергії тощо.

У доповіді О.М.Калугіна та А.Н.Корсуна (ХНУ) мова йшла про керовані іоном літію електронні властивості вуглецевих нанотрубок. Електронні властивості є одними з найважливіших характеристик одностінних вуглецевих нанотрубок (ОСВНТ), що використовують для створення нових електронних пристроїв. За результатами квантово-хімічних розрахунків з допомогою пакету CPMD авторами продемонстрована принципова можливість контролювати або змінювати електронні властивості ОСВНТ, зокрема їх електропровідні властивості, від напівпровідників до металоподібних провідників.

На другому засіданні секції хімії твердого тіла пройшли апробацію три майбутні докторські дисертації.

Дослідження ефектів модифікування у складних оксидах титану, марганцю та ніобію зі структурою перовскіту, про яке розповів О.І.В'юнов (ІЗНХ), заслуговує на увагу через те, що дані сполуки проявляють цілий комплекс незвичайних фізичних властивостей (позитивний температурний коефіцієнт опору, ефект колосального магнітоопору, високі значення іонної провідності), що робить їх цінними для практичного застосування.

У повідомленні О.Г.Дзязька (КНУ) про кристалохімічний дизайн і експериментальні підходи у пошуках нових складних оксидів, що можуть знайти застосування як ВТНП-матеріали нового покоління, проаналізовано роль методу синтезу та середовища при проведенні реакції, а також взаємозв'язок між складом, структурою і властивостями складних оксидів нікелю, кобальту і міді з особливостями новоутворених складнооксидних з'єднань.

Вивчення умов існування, одержання та оптимізації властивостей ефективних термоелектричних матеріалів у системах Tl — $B^{IV,V}$ —халькоген (де $B^{IV,V}$ — Ge, Sn, Pb, Ti, Bi) дозволило М.Ю.Сабову (УжНУ) вперше виявити характер фізико-хімічної взаємодії у багатьох системах, розшифрувати кристалічні структури та розробити технологічні умови одержання якісних монокристалів сполук $Tl_4SnS_3(Se_3)$, $Tl_4PbSe_3(Se_3)$, $Tl_4SnS(Se)_4$, $Tl_2SnS(Se_3)$, які володіють високими термоелектричними показниками.

Третє засідання член-кореспондент НАН України В.І.Пехньо (ІЗНХ) розпочав оглядовою доповід-

до „Основні етапи і тенденції розвитку сучасної координаційної хімії”, починаючи з періоду становлення і розвитку теорії, практики і експериментальних методів координаційної хімії, дати опублікування у 1883 році А.Вернером основоположної статті „До теорії неорганічних сполук”, з визначення основних понять та вернеровських комплексів. У ХХ столітті в основному вивчалися π -комплекси, моно-, полі- і гетероядерні сполуки, координаційні полімери тощо. Останнім часом на базі координаційної хімії виникли біонеорганічна і медична хімія, нові розділи хімії аналітичної, металоорганічної, нанохімії. Широким фронтом ведуться дослідження сполук з координованими молекулами O_2 , N_2 , H_2 , макроциклічних і кластерних сполук, розвивається супрамолекулярна хімія. Далі доповідач детально проаналізував основні напрями і результати досліджень, виконаних в ІЗНХ з координаційної хімії розплавів, водних і неводних середовищ, а також Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України (ІФХ), КНУ, наукових центрів Одеси і Дніпропетровська. На підставі аналізу і узагальнення літературних даних окреслив основні тенденції розвитку координаційної хімії — комплексне використання нових експериментальних методів дослідження, розробка принципово нових методів синтезу, перетворення фізичних методів дослідження в синтетичні та технологічні, гетерогенно-гетерофазний функціональний шлях розвитку. Визначив найбільш перспективні напрями — фізико-неорганічна, гетерогенно-гетерофазна, хімія метастабільних станів, „зелена”, біокоординаційна хімія.

У колі наукових інтересів Р.Є.Гладишевського (Львівський національний університет ім. І.Франка) кристалохімія інтерметалідів займає значне місце. Кристалохімія є корисним інструментом для перевірки структур та узгодженості в межах структурних класів, передбачення нових структур та оптимізування властивостей. У доповіді “Від кристалохімічних закономірностей до функціональних властивостей” було наголошено на важливості досліджень залежностей між хімічним складом, кристалічною структурою та властивостями речовин при розробці функціональних матеріалів. Представлено класичні приклади взаємозв'язку структура—властивості, а також продемонстровано необхідність детальних структурних досліджень. Як приклади використано параметри структур та властивостей тернарних алюмінідів рідкісноземельних металів, бінарних силіцидів і германідів, багатокомпонентних купратів — високотемпературних надпровідників. Розглянуто окремі класи неорганічних сполук з точки зо-

ру створення перспективних неорганічних матеріалів: інтерметаліди — матеріали з гігантським магнетокалоричним ефектом, феропніктиди — надпровідні матеріали, неорганічні клатрати — термоелектричні матеріали, ГДДР-модифіковані інтерметаліди — магнітні матеріали. Зазначено, що можливості рентгенівської дифракції не обмежені лише встановленням фазового складу та кристалічної структури, але й охоплюють визначення мікроструктурних параметрів та електронної густини.

Результати вивчення тонких плівок і кристалів сполук $A^{II}B^{VI}$ та $A^{IV}B^{VI}$, перспективних для активних елементів опто- і мікроелектроніки, інфрачервоної техніки і термоелектрики, були представлені у доповіді Д.М.Фреїка із співавторами (Фізико-хімічний інститут Прикарпатського університету) “Кристалохімічний і термодинамічний аспекти дефектної підсистеми нестехіометричних кристалів сполук $II-VI$, $IV-VI$ ”. Використовуючи метод, що базується на мінімізації термодинамічного потенціалу системи кристал—пара як функції концентрації дефектів, вивчено дефектну підсистему кристалів, розраховано область гомогенності телуридів кадмію, свинцю та олова з боку надлишку металу і халькогену, а також досліджено електричні властивості монокристалів на межі області існування сполуки.

Перспективи високотемпературного електрохімічного синтезу наноматеріалів з розтопів, що містять ніобій, були темою доповіді В.В.Соловйова та Л.О.Черненко з Полтавського національного технічного університету ім. Ю.Кондратюка. Досліджені принципи керування процесами електровідновлення на основі теоретичного вивчення багатоелектронних процесів переносу заряду при гетерогенних реакціях в іонних розтопах, завдяки чому створені можливості синтезу наноречовин із заданими властивостями за рахунок зміни типу і форми електрохімічно активних частинок а в майбутньому — отримання чистих і високочистих металів, захисних і каталітично активних покриттів тощо.

В.В.Ортікова (УжНУ) розповіла про розроблені на кафедрі екології модифікатори переробки вторинного поліетилену — стабілізатори та фотосенсибілізатори на основі діаква-біс-дикарбоксилатних комплексів $3d$ -металів, які вже впроваджені у виробництво. З метою розширення асортименту і сировинної бази модифікаторів вторинних поліолефінів синтезовано і вивчено термічно-індуковані перетворення координаційних сполук $3d$ -металів із біцикло[2,-2,1]-гепт-5-ен-ендо-цис-2-карбокси-3-карбокс(N , N -діетанол)-амідом.

На цьому ж засіданні в рамках тематики хімії

координаційних сполук були виголошені три доповіді за матеріалами докторських дисертацій.

Синтез, вивчення будови і властивостей комплексів етилендіаміндіантарної кислоти з перехідними металами були темою доповіді О.К.Трункової (ІЗНХ). Викладені методи синтезу та встановлено закономірності утворення моно-, гетерометальних та змішанолігандних комплексів 3d-металів, церію (III) і платини (II) на основі етилендіаміндіантарної, янтарної, оксикислот і тіосечовини. Вивчені їх фізико-хімічні, фотохімічні, структурні особливості та біологічно активні властивості. Випробування нових синтезованих комплексонатів у сільському господарстві та медицині показали їх суттєві переваги (підвищення врожайності рослин, радіоблокуюча ефективність, лікування залізодефіцитної анемії).

Н.В.Русаківа (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України) розповіла про синтез, дослідження будови і люмінесцентних властивостей лантанідвмісних гетероядерних комплексів на основі функціоналізованих калікс[4]аренів і порфіринів. Інтерес до гетероядерних сполук лантанідів має фундаментальний і прикладний аспекти. Перший базується на встановленні взаємозв'язку між складом, будовою даних сполук та їх спектрально-люмінесцентними характеристиками, другий — зумовлений використанням комплексів як основи в електролюмінесцентних матеріалах, в якості люмінесцентних зондів і міток біомедичного призначення.

Координаційній та супрамолекулярній хімії комплексних аніонів германію(IV) і олова(IV) з комплексонами і фосфоновою кислотою було присвячено доповідь О.Е.Марцинка (Одеський національний університет ім. О.О.Мечнікова). Головною метою дослідження було встановлення закономірностей утворення комплексних аніонів германію(IV), олова(IV) з комплексонами і гідроксікарбоновими (фосфоновою) кислотами, їх здатності виконувати роль металотектонів у направленому синтезі супрамолекулярних архітектур різного типу — компонентів сучасних функціональних матеріалів з біологічними, каталітичними та іншими корисними властивостями.

П'яте засідання почалося доповіддю М.О.Мчедлова-Петросяна (ХНУ). Виступ присвячений аналізу стану наукових досягнень у галузі хімії „м'якого” тіла, а саме рідинно-фазним системам і проблемам нанохімії. Перша частина доповіді стосувалась нових результатів в області істинних (водних і неводних) розчинів: класифікації розчинників і електролітів у зв'язку з появою сполук і систем нових типів — іонних рідин („зелених”, тобто екологічно без-

печних розчинників), „супероснов” і „суперкислот”, вуглеводнів — електролітів тощо. Розглянуто сучасні питання створення єдиної шкали кислотності для розчинів і газової фази, співставлено різні моделі будови іона водню $H^+(H_2O)_n$ у водних розчинах. Коротко розглянуто організовані розчини — термодинамічно стійкі оборотні ліофільні нанодисперсні системи: застосування міцелярних розчинів і мікроемульсій у рідинній хроматографії, біоміметиків для моделювання біомембран. Особливу увагу приділено застосуванню міцел і краплин обернених мікроемульсій в якості нанореакторів для синтезу наночастинок. Заключна частина виступу присвячена актуальним питанням супрамолекулярної хімії, колоїдної хімії і об'єктам нанохімії — плівкам Ленгмюра-Блоджет, гетеронано- та core-shell частинкам, стабілізованим високодисперсним газовим емульсіям, наноб'єктам, проміжним між молекулами (іонами) і міцелями. Питання екобезпеки розглядалися у доповіді в зв'язку із зростаючим проникненням у навколишнє середовище забруднюючих продуктів нанотехнології (колоїдні діоксид титану і срібло, вуглецеві нанотрубки, фулерени).

На цьому засіданні було виголошено декілька доповідей технологічного та екологічного напрямку. У доповіді Г.Д.Семченко та О.М.Борисенко (НТУ „ХПІ”) мова йшла про розробку основ технології вітчизняних високоякісних безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривів. Використання порошків плавленого і спеченого периклазу та модифікованої тетраетоксисиланом фенолформальдегідної смоли у поєднанні з елементами золь-гель процесу приводить до утворення органо-неорганічного комплексу $(-CH_3)-(SiO_2)_n-C$, який є прекурсором атомарного вуглецю та монооксиду кремнію для зародкоутворення $\beta-SiC$ при механохімічному синтезі. Утворені наночастини $\beta-SiC$ у процесі спікання модифікованих порошків самоармують керамічні матриці глобулами розміром 20–80 нм, що забезпечує значне підвищення міцності та тріщиностійкості конструкційних матеріалів.

Функціональні властивості скінтіляційних монокристалів значно погіршуються у присутності кисневмісних домішок внаслідок утворення пасток і зв'язування катіонів активатора. Тому розробка технологічно зручних способів очищення розплавів перед вирощуванням безпосередньо в ростовому тиглі має велике практичне значення. У доповіді В.Л.Чергинця та Т.П.Ребрової з Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України (Харків) наведені результати робіт з очищення розплаву CsI від кисневмісних домішок за допомогою металів-гетерів, що

утворюють тугоплавкі оксиди (Ti, Ta, Zr). Показано, що при обробці титаном і танталом у розплаві з'являються додаткові домішки внаслідок утворення оксидів проміжної валентності і оксоаніонів. Найбільший ступінь очищення досягається при використанні цирконію — якість кристалів, вирощених з обробленого таким чином розплаву, знаходиться на рівні сучасних вимог.

В.Ф.Зінченко (ФХІ НАНУ) розглянув механізми негативного впливу дефектів за киснем та оксигенвмісних домішок у плівкоутворюючих матеріалах на оптичні й експлуатаційні властивості одержуваних тонкоплівкових покриттів для інтерференційної оптики. Встановлено кількісне визначення нестехіометрії оксидів та вмісту оксидних домішок. Показано шляхи мінімізації впливу зазначених факторів за рахунок стабілізації валентного стану металів у складних сполуках та обмінних реакцій оксидних домішок з легуючими добавками, що відкриває перспективи створення матеріалів з принципово новими оптичними властивостями.

Про дослідження електролітів для суперконденсаторів на основі неводних електролітних розчинів та можливості прогнозу їх властивостей йшлося у доповіді О.В.Лукинової та О.М.Калугіна (ХНУ). Автори провели комплексне політермічне дослідження розчинів тетраалкіламонійних солей в ацетонітрилі у широкому інтервалі концентрацій, а також перевірили можливість застосування існуючих підходів до опису концентраційної залежності електропровідності неводних розчинів електролітів.

У виступі Р.Т.Марійчука (УжНУ) приділено увагу синтезу і дослідженню властивостей нових сполук з високим вмістом перехідних металів — синтетичних слюд, шаруватих оксидів металів NaXO_2 , де X — Mn, Co, Fe, та подвійних шаруватих гідрокси-

дів. Вперше одержано гібридні органо-неорганічні матеріали типу бензиламін- CoO_2 , бензиламін- FeO_2 шляхом інтеркаляції органічних катіонів у неводних розчинах. Показана можливість інтеркаляції поліаніліну у шаруваті оксиди заліза $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_n\text{-FeO}_2$. Гібридні органо-неорганічні структури на основі шаруватих оксидів є перспективним матеріалом для вирішення проблем довкілля.

У заключних виступах після кожного засідання та в загальній дискусії науковцями були обговорені найбільш важливі проблеми неорганічної хімії, шляхи підвищення ефективності фундаментальних та прикладних досліджень, визначені основні напрями, за якими розвивається сучасна неорганічна хімія в Україні — фізико-неорганічна, метастабільна, нанохімія і нанотехнологія, гетерофазна координаційна хімія, хімічна екологія, створення нових високоефективних хімічних процесів і матеріалів.

По доповідям за матеріалами майбутніх докторських дисертацій учасники сесії висловили аргументовані зауваження і рекомендації — чіткіше визначати мету, актуальність і новизну робіт, більше уваги приділяти впровадженню та інші поради, які мають бути враховані до захисту.

У цілому науковці позитивно оцінили високий рівень виголошених на сесії доповідей, відзначили доцільність і необхідність регулярного проведення подібних сесій, звернули увагу на недостатність або навіть відсутність фінансування для оновлення обладнання та придбання реактивів. Запропонували запрошувати фахівців — членів ради або інших спеціалістів виступати з оглядовими доповідями і залучати на такі заходи наукову молодь.

Учасники сесії з вдячністю сприйняли допомогу кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету у проведенні сесії та висловили щире подяку її співробітникам.

Л.Коваль

