

# Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов

Ю.Д.Третьяков

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Химический факультет и Факультет наук о материалах

119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0998

Проанализированы направления научных исследований в области неорганической химии, непосредственно связанные с созданием новых функциональных материалов. Особое внимание уделено разделам неорганической химии материалов, наиболее интенсивно развивающимся на кафедре неорганической химии Химического факультета и Факультета наук о материалах МГУ на протяжении последнего десятилетия.

Библиография — 135 ссылок.

## Оглавление

|                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                                                                                           | 899 |
| II. Химия ионных и молекулярных предшественников                                                                                      | 900 |
| III. Кристаллохимический дизайн новых неорганических соединений и конструирование материалов на их основе                             | 902 |
| IV. Неорганическая нано- и супрамолекулярная химия                                                                                    | 904 |
| V. Химия соединений переменного состава                                                                                               | 905 |
| VI. Химия элементов в аномальных степенях окисления                                                                                   | 906 |
| VII. Химия неорганических биоматериалов                                                                                               | 908 |
| VIII. Неорганический синтез функциональных материалов с использованием ультразвукового, гидротермального и микроволнового воздействия | 910 |
| IX. Заключение                                                                                                                        | 914 |

## I. Введение

Значительная часть фактических знаний, составляющих основу современной неорганической химии, была накоплена достаточно давно, однако во второй половине XX в. неорганическая химия оказалась в тени фантастических достижений органической химии и химии живых систем. Прогресс в электронике,<sup>1</sup> фотонике,<sup>2</sup> сенсорики<sup>3</sup> и спинтронике,<sup>4</sup> немислимый без создания новых поколений функциональных материалов, привел к своего рода ренессансу неорганической химии, наблюдаемому последние 10–15 лет.

Практически для всех химических элементов, систематизированных в форме Периодической таблицы, ведется активный поиск путей их использования для создания новых материалов и технологий. Это наглядно иллюстрируется примерами применения самых молодых по времени открытия химических элементов, таких как рений, технеций и франций, не говоря уже о плутонии, америции и других актиноидах.

Переход от химических элементов к материалам исключительно сложен, и даже развитие методов комбинаторной химии<sup>5,6</sup> не позволяет справиться с множеством сочетаний различных элементов. Число таких сочетаний только для элементов, имеющих стабильные изотопы, превосходит  $7 \cdot 10^{23}$ . Оно увеличивается еще на много порядков, если учесть, что большинство современных функциональных материалов создают, используя не термодинамически стабильные, а метастабильные состояния вещества, которых неопределенно много для каждого конкретного соединения фиксированного состава.

Очевидно, что метод случайного перебора композиций при создании новых материалов неэффективен, гораздо больший эффект получают, используя различные пути, основанные, в частности, на достижениях неорганической химии. Несмотря на славные традиции развития неорганической химии в России, фронт отечественных исследований по неорганическому синтезу в последнее время значительно сузился, что обусловлено ограниченными экспериментальными возможностями многих научных групп, не имеющих доступа к современной высокоточной аппаратуре — электронным микроскопам, синхротронным источникам излучения, сквид-магнетометрам, ЯМР-спектрометрам высокого разрешения и т.д. Это тем более печально, если учесть, что российские ученые внесли решающий вклад в развитие современной неорганической химии. Достаточно вспомнить работы Д.И.Менделеева, Н.С.Курнакова, Л.А.Чугаева, И.И.Черняева, а в более поздний период — исследования А.В.Новоселовой, И.В.Тананаева, В.И.Спицына и многих других.

**Ю.Д.Третьяков.** Академик, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Химического факультета и декан Факультета наук о материалах МГУ. Телефон: (095) 939–2074, e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов: химия твердого тела, фундаментальное материаловедение, функциональные материалы.

Дата поступления 9 марта 2004 г.

В настоящее время среди центров, наиболее активно развивающих неорганическую химию материалов, можно назвать Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН (Москва), Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН (Новосибирск), Институт химии твердого тела УрО РАН (Екатеринбург), Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН (Санкт-Петербург), а также кафедры неорганической химии крупнейших классических и технических университетов страны, включая МГУ им. М.В.Ломоносова.

При написании настоящего обзора, равно как и других обзоров, опубликованных в этом номере журнала, авторы не ставили перед собой цель охватить все направления современной неорганической химии, что было бы в принципе невозможно сделать. Они сознательно ограничили круг научных проблем такими, которые, во-первых, имеют непосредственное отношение к созданию новых функциональных материалов, а во-вторых, в наибольшей степени соответствуют их собственному исследовательскому опыту, накопленному на кафедре неорганической химии Химического факультета и на Факультете наук о материалах МГУ за последние 10–15 лет.

Вместе с тем есть надежда, что, несмотря на неизбежную субъективность, совокупность предлагаемых обзоров позволит составить достаточно полное представление о современной неорганической химии как фундаментальной основе создания новых поколений функциональных материалов. В качестве главных в данном обзоре отражены следующие научные направления:

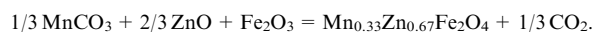
- химия ионных и молекулярных предшественников;
- кристаллохимический дизайн новых неорганических соединений и конструирование материалов на их основе;
- неорганическая нано- и супрамолекулярная химия;
- химия соединений переменного состава;
- химия элементов в аномальных степенях окисления;
- неорганическая химия биоматериалов-заменителей;
- неорганический синтез функциональных материалов с использованием ультразвукового, гидротермального и микроволнового воздействия.

## II. Химия ионных и молекулярных предшественников

Для широкого круга химиков-неоргаников, занимающихся разработкой и совершенствованием функциональных материалов, конечной целью является не синтез химических соединений, а создание на их основе материалов с определенным комплексом структурно-чувствительных свойств. Такие свойства зависят от реальной структуры материала, начиная от строения элементарной ячейки и заканчивая особенностями поликристаллической (керамической) структуры с характерными для нее дефектами типа дислокаций, границ кристаллитов, пор и трещин. Различные уровни структуры взаимосвязаны. Возможность управления такой связью рассмотрена в обзорах<sup>7,8</sup> в рамках подходов нелинейной динамики. Используя методы нелинейной динамики, можно описывать эволюцию физико-химических систем в неравновесных условиях, обусловленных специфическим взаимодействием этих систем с окружающей средой. Показано,<sup>9</sup> что для оптимальной организации реакционной зоны при синтезе материалов необходимо принимать во внимание ряд факторов, среди которых важнейшую роль играет определенность и воспроизводимость исходного состояния их химических предшественников (прекурсоров). Этого эффекта тем труднее достичь, чем сложнее система, причем под сложностью понимают не только химический и фазовый составы, но и активность предшественников, определяемую

их химической и термической предысторией (эффект «топохимической памяти»<sup>10</sup>).

Если материал, являющийся целевым продуктом химических и фазовых превращений, многокомпонентен, то к его предшественникам предъявляют дополнительные требования, связанные с гомогенностью и способностью сохранить эту гомогенность на пути к целевому продукту. Именно поэтому при получении многих функциональных материалов неэффективен, казалось бы, простейший в исполнении твердофазный синтез, который ранее широко использовали для получения магнитных диэлектриков и пьезокерамики. Например, синтез марганец-цинковых ферритов с высокой магнитной проницаемостью осуществляли по реакции

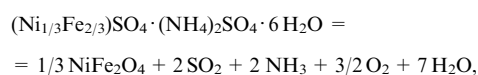


Оказалось, однако, что совокупность традиционных процессов, включающих механическое смешение, прессование смеси предшественников и высокотемпературный обжиг ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ), во многих случаях не позволяет получить однофазный продукт. При повышении температуры синтеза неизбежны потери летучего оксида цинка и диссоциация оксида железа(III) с образованием магнетита. Эти процессы влияют на состав и свойства продукта, которые существенно ухудшаются (увеличиваются магнитные и диэлектрические потери, особенно на сверхвысоких частотах). Если, сохранив температуру синтеза, прибегнуть к повторным операциям измельчения и нагрева, то возрастает степень загрязнения продукта материалом помольного агрегата, что заметно снижает магнитную проницаемость ферритов.

Чтобы решить проблему воспроизводимости и улучшить функциональные свойства продуктов твердофазного синтеза, последний совместили с термолизом. При этом в качестве химических предшественников используют механическую смесь или продукты соосаждения солей различных кислородсодержащих кислот,<sup>11</sup> включая сульфаты, карбонаты, нитраты, оксалаты, ацетаты, цитраты, формиаты и стеараты. Следующим шагом вперед стало использование в качестве предшественников твердых растворов солей, полученных в равновесных или неравновесных условиях. Как показали исследования<sup>12,13</sup>, наиболее удобными для равновесной кристаллизации оказались соли типа шенитов с общей формулой  $\text{M}^{2+}\text{A}^+(\text{RO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ;  $\text{A}^+$  — щелочной металл или  $\text{NH}_4$ ;  $\text{R} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Cr}$ ) или соли типа квасцов  $\text{A}^+\text{M}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}^+$  — щелочной металл или  $\text{NH}_4$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$ ).

Способность к образованию непрерывных твердых растворов при любых соотношениях компонентов и хорошая растворимость в воде, резко уменьшающаяся при охлаждении, легли в основу оригинальных методов получения высокооднородных изоморфных солевых смесей. Такие методы базируются на процессе изоконцентрационного испарения растворителя или изоконцентрационного снятия микропере-насыщения раствора.

Реализация этих процессов стала возможной в результате обширных исследований<sup>12</sup> равновесных диаграмм состояния тройных (соль 1–соль 2–вода) и более сложных систем и определения термодинамических коэффициентов распределения солевых компонентов между сосуществующими жидкой и твердой фазами с целью определения условий равновесной кристаллизации твердых растворов солей, катионный состав которых идентичен катионному составу синтезируемых ферритов. Переход от солевого предшественника к целевому продукту осуществляется в результате термолиза по реакции типа



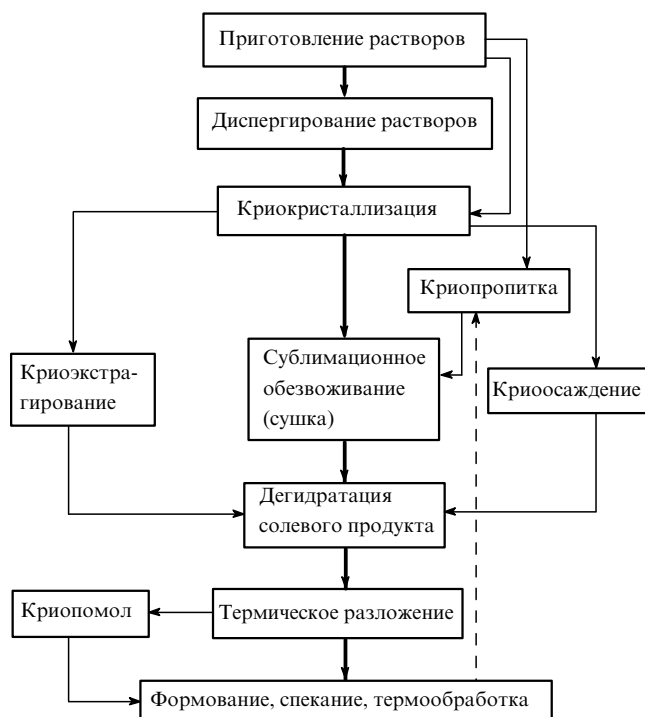


Рис. 1. Процессы криохимической технологии.

условия протекания которой в существенной мере предопределяют последующую возможность получения поликристаллического материала с заданной керамической структурой и структурно-чувствительными свойствами.

Криохимический метод можно считать универсальным методом получения солеобразных многокомпонентных предшественников. Криохимическая технология<sup>13–15</sup> основана на сбалансированном сочетании процессов нагрева и охлаждения, причем охлаждение используют для предотвращения неконтролируемых изменений промежуточных и целевых продуктов (рис. 1). Важнейшей стадией криохимической технологии является быстрое замораживание (например, в жидком азоте) раствора, содержащего соли металлов, входящих в состав синтезируемого материала, который предварительно диспергирован в виде моно- или полидисперсных капель. Полученный в форме криогранул замороженный раствор солей, как правило, подвергают сублимационному обезвоживанию (сушке), оптимальные условия проведения которого обеспечивают получение высокооднородных солевых предшественников. Скорость криокристаллизации на несколько порядков больше скорости формирования твердой фазы при использовании других известных неравновесных методов получения солевых предшественников (например, метода замены растворителя, основанном на высаливании из водных растворов неводными растворителями, в частности ацетоном, этанолом или метанолом).

Широкому применению криохимической технологии предшествовали фундаментальные исследования процессов криокристаллизации, сублимационного обезвоживания, криоосаждения, криозострагирования, криодиспергирования, а также оригинальных приемов криокалориметрии.<sup>13–16</sup> Процессы криохимического синтеза солевых предшественников легли в основу получения разнообразных функциональных материалов (рис. 2). Дисперсные порошки, полученные термическим разложением солевых предшественников, помимо химической однородности отличаются также микро-



Рис. 2. Основные продукты, получаемые с использованием криохимической технологии.

пластичностью, высокой реакционной способностью и способностью к спеканию.

Отличительной особенностью солеобразных ионных предшественников является так называемая топохимическая память, т.е. способность твердофазных продуктов химических превращений сохранять информацию («помнить») о своем происхождении и передавать ее в последующих топохимических реакциях. Как показано в работе<sup>10</sup>, наиболее вероятным «хранилищем и поставщиком» информации в твердом теле является реальная структура, формируемая, как правило, в неравновесных условиях и существенно влияющая на свойства функциональных материалов, полученных в виде поликристаллической керамики.

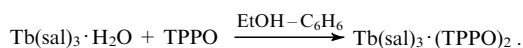
При создании тонкопленочных материалов с использованием методов молекулярного наслаивания исключительно важны исследования, связанные с химией молекулярных предшественников. Для решения глобальной проблемы увеличения плотности записи информации в кремниевых микросхемах необходимо заменить «естественный» оксид  $\text{SiO}_2$  на оксиды с большей величиной диэлектрической константы. Среди наиболее вероятных претендентов оказались  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Для получения пленок таких оксидов на поверхности кремния методом MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) необходимо создавать молекулярные предшественники с высокой летучестью и относительной термической стабильностью, способные легко вступать в реакции гидролиза, пиролиз или другие реакции разложения с образованием аморфных оксидов на поверхности кремния. Основная идея, реализованная в лаборатории координационной химии МГУ,<sup>17</sup> состоит в использовании новых молекулярных предшественников на основе комплексов металла с полным насыщением координационной сферы лигандами, образующими относительно слабые донорно-акцепторные связи. Насыщение (и, как следствие, летучесть) обеспечивалось введением дополнительного нейтрального лиганда (например, фенантролина), а выбор заряженных лигандов проводили на основе квантово-химических расчетов энергий связи металл–лиганд.

Комплексы с органическими лигандами были также с успехом использованы и для решения другой важнейшей проблемы — получения термозащитных (барьерных) покрытий на лопатках газотурбинных установок. Показано,<sup>18</sup> что для этого наиболее эффективно осаждение покрытий  $\text{ZrO}_2$

(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) из паров β-дикетонатов соответствующих металлов, причем радикальное снижение стоимости процесса достигается за счет использования недорогих ацетилацетонатов. Проблема же недостаточной летучести полимерного Y(acac)<sub>3</sub> решается путем его испарении совместно с летучим Zr(acac)<sub>4</sub> в виде небольших порций, последовательно поступающих в испаритель. Наблюдается известный синергетический эффект — совместное испарение происходит гораздо полнее, чем раздельное.

Синтезированы новые разнолигандные комплексы РЗЭ, в частности комплексы Tb(III) с производными ароматических кислот с целью их использования в качестве люминесцентных материалов органических светоизлучающих диодов (Organic Light Emitting Diode (OLED)). Устройство OLED представляет собой многослойную конструкцию, создаваемую методами планарной технологии. Материал рабочего слоя должен не только обладать яркой электролюминесценцией, но и быть температурно-стабильным (OLED самопроизвольно разогревается при работе), образовывать гладкие пленки при нанесении на подложку, т.е. должен достаточно хорошо растворяться в органических растворителях, смачивать поверхность анодного слоя и не растрескиваться. Такие люминесцентные материалы создают, используя разнолигандное комплексообразование с применением нейтральных лигандов.

В качестве примера на рис. 3 представлены спектральные характеристики комплекса салицилата тербия Tb(sal)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O с трифенилфосфином (TPPO), полученного по реакции



Салицилат тербия термически стабилен до 120°C, а комплекс Tb(sal)<sub>3</sub>·(TPPO)<sub>2</sub> — до 200°C, шероховатости поверхности первого составляет 66 нм, второго — 9 нм.

Одно из последних по времени успешных исследований, связанное с молекулярными предшественниками, было проведено авторами работы<sup>19</sup>. Они синтезировали смешаннолигандный комплекс изопропилат-дипивалоилметанат ниобия и использовали его наряду с дипивалоилметанатом и *трет*-бутилатом калия для получения методом MOCVD эпитаксиальных пленок ниобата калия KNbO<sub>3</sub>, обладающего рекордными значениями нелинейно-оптической константы и константы пьезоэлектрической связи.

### III. Кристаллохимический дизайн новых неорганических соединений и конструирование материалов на их основе

Авторы обзора<sup>20</sup> разработали концепцию структур срастания и применили ее для поиска новых оксидных материалов.

При этом они использовали метод структурного дизайна, эффективность которого показана при создании новых высокотемпературных сверхпроводников на основе сложных оксидов меди. Последние имеют структуры, производные от структуры перовскита — ABO<sub>3</sub>, или содержат перовскитоподобный фрагмент в качестве одного из структурных блоков структур срастания. Прогнозирование и синтез новых сверхпроводников осуществляли, выбирая различные структуры срастания. Такой синтез в определенной степени аналогичен синтезу органических соединений, однако для его осуществления необходимо рассматривать бесконечные двумерные слои, объединенные в структурные блоки, а не изолированные группы атомов, как в структурах органических молекул.

Условием образования структур срастания является геометрическая соразмерность фрагментов с различным строением в плоскости *ab*. Варьируя катионный состав блоков и формальную степень окисления меди, можно изменять геометрические размеры блоков и, выбрав соответствующий метод синтеза, получать необходимые соединения. При прогнозировании структур срастания необходимо учитывать кристаллохимические особенности катионов, их химическое подобие и электронейтральность элементарной ячейки в целом. Выбор метода синтеза обусловлен химической спецификой исходных веществ и необходимыми степенями окисления катионов в конечной структуре.

С использованием подобного подхода получено более 100 новых сложных оксидов меди, из которых около 30 обладают сверхпроводящими свойствами.<sup>21</sup>

Поиск новых сверхпроводников проводили среди соединений с аниондефицитной перовскитоподобной структурой: A<sub>n</sub>(Cu, M)<sub>n</sub>O<sub>3n-δ</sub>. В результате были получены разнообразные новые оксиды. Для синтеза новых соединений авторы использовали также подход «структурного замещения», выбрав за основу структуры прототипы, в которых последовательность слоев отвечает формуле (CuO<sub>2</sub>)(M□)(CuO<sub>2</sub>). В структурах новых соединений этот фрагмент преобразовывали в последовательность (CuO<sub>2</sub>)(A<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(CuO<sub>2</sub>), в которой блок (A<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) имеет строение флюорита.

Кристаллохимическое моделирование позволило исследователям прогнозировать существование и синтезировать новое семейство сверхпроводников HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2+δ</sub> с рекордными значениями T<sub>c</sub>. Температуры перехода в сверхпроводящее состояние у фаз HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2+δ</sub> зависят от содержания кислорода (δ) и числа слоев CuO<sub>2</sub> (*n*). Наблюдается последовательный рост T<sub>c</sub> при переходе от первого члена гомологического семейства (97 K) ко второму (127 K) и третьему (135 K), после чего происходит ее снижение для четвертого (127 K), пятого (110 K) и шестого (107 K). При давлении 23.5 ГПа для HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> было получено

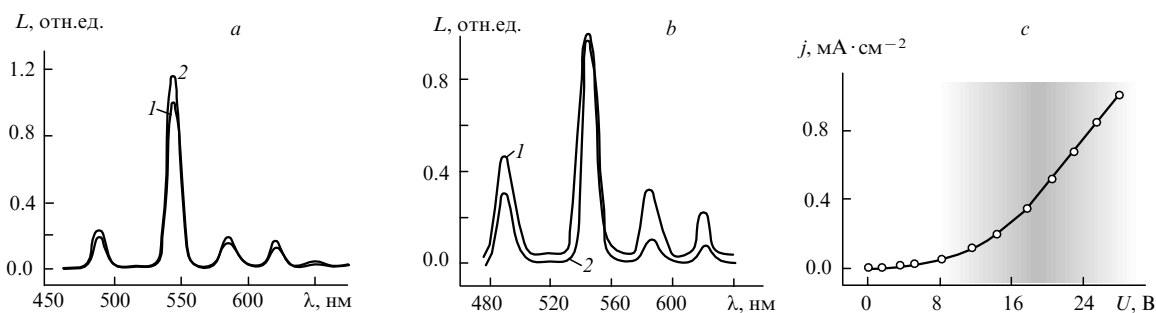


Рис. 3. Спектральные характеристики Tb(sal)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Tb(sal)<sub>3</sub>·(TPPO)<sub>2</sub> (a) и OLED на основе Tb(sal)<sub>3</sub>·(TPPO)<sub>2</sub> (b, c). a — спектры люминесценции Tb(sal)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (1) и Tb(sal)<sub>3</sub>·(TPPO)<sub>2</sub> (2); b — спектры фото- (1) и электролюминесценции (2) OLED; c — вольт-амперная характеристика OLED (серым цветом выделена область люминесценции).

значение  $T_c$ , равное 157 К. Для соединений, в которых состояния  $\text{Cu}-\text{O}$  соответствуют реализуемым в структурах  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  под внешним давлением, показана принципиальная возможность перехода в сверхпроводящее состояние при  $T_c = 150-160$  К при атмосферном давлении. С учетом того, что в анионной подрешетке атомы фтора могут располагаться совместно с атомами кислорода, существенно расширяется область поиска  $\text{Cu}$ -содержащих сверхпроводников оксофторидов. Авторами работы<sup>22</sup> в качестве мягкого фторирующего агента впервые был использован дифторид ксенона, обладающий следующими преимуществами по сравнению с традиционными источниками фтора: во-первых, при комнатной температуре  $\text{XeF}_2$  является твердым веществом, что позволяет точно дозировать его количество, а следовательно, добиваться необходимого уровня фторирования и требуемой степени окисления меди; во-вторых,  $\text{XeF}_2$  менее агрессивен, чем газообразный фтор, поэтому для проведения реакции нет необходимости использовать громоздкую аппаратуру; в-третьих,  $\text{XeF}_2$  не образует с фторируемым веществом продуктов, загрязняющих синтезируемый образец. Было получено более 20 новых купратов, в том числе сверхпроводящих  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$  ( $T_c = 94$  К),  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}\text{F}_2$  ( $T_c = 62$  К). Особенно следует отметить синтез  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_{0.32}$ , в котором внедрение фтора вызвало анизотропное химическое сжатие и привело к повышению  $T_c$  до рекордно высокого значения 138 К.

Метод структурного дизайна успешно применен для моделирования структур новых сложных манганитов, обладающих в ряде случаев эффектом колоссального магнетосопротивления.<sup>23</sup>

Принципиально новым подходом в дизайне новых материалов, разработанным авторами статьи<sup>24</sup>, является эпитаксиальная стабилизация неустойчивых оксидных фаз в виде тонких пленок. С учетом результатов термодинамического моделирования этого явления были направленно синтезированы новые фазы  $\text{RBO}_3$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ;  $\text{B} = \text{Ni, Co, Mn, Fe, In}$ ), часть из которых является сегнетозлектриками ( $\text{RFeO}_3$  и  $\text{RMnO}_3$ ); материалами, в которых возможен переход металл–диэлектрик ( $\text{RNiO}_3$ ,  $\text{RCoO}_3$ ) или магнитными материалами ( $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ). Оказалось, что эпитаксиальную стабилизацию можно успешно использовать в технологии получения тонкопленочных материалов для микроэлектроники. На основе такой технологии был реализован принцип локальной эпитаксии при фотолитографическом формировании различных планарных гетероструктур.

Детальное изучение эпитаксиальных отношений различных структурных типов позволило значительно расширить возможность гетероэпитаксии. В частности, применяя этот метод, авторы обзора<sup>24</sup> на основе манганитов РЗЭ создали нанодоменные эпитаксиальные структуры с высокими значениями туннельного магнетосопротивления. Такие структуры формируются в результате самоорганизации системы, кристаллизующейся на наноуровне, и при условии существования энергетически идентичных способов гетероэпитаксии они могут стать основой для производства недорогих высокочувствительных датчиков магнитного поля.

В работах<sup>25,26</sup> рассмотрены фундаментальные физико-химические проблемы, связанные с дизайном ВТСП-материалов на основе нестехиометрических фаз  $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$  с заданным составом, степенью однородности и определенной структурой, обеспечивающим необходимые структурно-чувствительные свойства. В результате систематического исследования изменения этих фаз в зависимости от температуры и времени были впервые построены ТТТ-диаграммы (Time–Temperature–Transformation) и показана эффективность их использования при создании ВТСП-материалов.

Свойства манганитов с эффектом колоссального магнетосопротивления, имеющих хорошую перспективу примене-

ния в разнообразных магнитных датчиках и новых системах магнитной записи информации, сильно зависят от структурных параметров. Композиции с чрезвычайной чувствительностью к воздействию магнитного поля, света и других факторов, включая изменение изотопного состава, впервые получены авторами работ<sup>27,28</sup>. Оптимизацию химического состава манганитов проводили с учетом результатов физического моделирования процессов электронного переноса. Были детально изучены фазы  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{CaO}_3\text{MnO}_3$  в виде керамики и тонких эпитаксиальных пленок. Установлено, что аномально высокая чувствительность электрического сопротивления критических составов к действию света, электрических и магнитных полей связана с конкуренцией металлического и зарядово-упорядоченного состояний. Для синтезированного авторами работы<sup>28</sup> материала ( $x = 0.75$ ) характерны аномально высокий изотопный эффект при замещении  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  и переход из состояния с металлическим типом проводимости в диэлектрик. Показано, что магнетосопротивление пленочных материалов зависит от упругих напряжений, возникающих при эпитаксиальном сращивании с подложкой. В критических составах системы  $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  обнаружена гигантская магнетострикция, сопровождающаяся большим магнетокалорическим эффектом. Такие фазы представляют большой интерес для разработки магнитных и механических сенсоров, а также безфреонных холодильных установок с высоким коэффициентом полезного действия.

Разумеется, идеология конструирования функциональных материалов не сводится только к кристаллохимическому дизайну новых неорганических соединений. Достаточно вспомнить о системе физико-химических принципов, сформулированных автором настоящего обзора относительно давно<sup>29</sup> и успешно применяемых для оптимизации свойств многих функциональных материалов, включая ферриты, магнитные полупроводники на основе халькошпинелей, электронно-ионные проводники типа оксидных бронз, сложных халькогенидов и лантаноидатов серебра, керамические электролиты с униполярной проводимостью по анионам, катионам и водороду, пьезокерамики и гибкие пьезокомпозиты на их основе.<sup>30</sup> Указанная система включает следующие принципы:

**периодичности** — свойства соединений элементов, расположенных в порядке возрастания атомного номера, изменяются периодически;

**физико-химического анализа** — принципы непрерывности, соответствия и совместимости компонентов равновесной системы;

**ограничения числа независимых параметров состояния** — из множества параметров состояния, характеризующих равновесную систему с участием материалобразующих твердых фаз, лишь немногие независимы в соответствии с правилами фаз Гиббса;

**разупорядочения и непостоянства состава** — при любой температуре, отличной от абсолютного нуля, в кристаллической решетке твердых тел образуются разнообразные дефекты, а любые твердофазные соединения с немолькулярным типом связи имеют переменный состав;

**усложнения состава** — при химическом, структурном и фазовом усложнении системы ее свойства изменяются;

**однородности** — свойства твердофазных материалов чувствительны к степени их однородности как на микро-, так и на макроуровне;

**эквивалентности источников беспорядка** — материал в равновесных условиях в зависимости от конкретной ситуации приобретает тот вид дефектов, который при наименьших энергетических затратах обеспечивает максимальное увеличение энтропии;

**одинакового эффекта различных физико-химических воздействий** — необходимые изменения свойств материала могут быть достигнуты в результате различных физико-химических воздействий;

**неравноценности объема и поверхности;**

**метастабильного многообразия** — число неравновесных состояний материала неопределенно велико и в твердых фазах эти состояния могут быть кинетически устойчивы.

Перечисленные принципы составляет систему, определяющую возможные пути решения материаловедческих задач с позиций химика. Изначально принципы равноправны и составляют своеобразный набор альтернатив, но при сопряжении с конкретной задачей в результате анализа физико-химических условий из системы выделяют определяющий (ключевой) принцип для данной стадии и решают вопросы, связанные с практической реализацией этого принципа. Чтобы сделать следующий шаг для решения поставленной задачи, возвращаются к системе принципов, выделяют и реализуют следующую альтернативу и т.д.

#### IV. Неорганическая нано- и супрамолекулярная химия

В 2000 г. в США была принята национальная программа исследований и разработок в области нанотехнологий, получившая название «Национальная нанотехнологическая инициатива» (National Nanotechnology Initiative). В бюджете следующего 2001 г. объем финансирования на ее реализацию составил 500 млн. долл., т.е. значительно больше, чем, например, на поддержку исследований в области высокотемпературной сверхпроводимости сразу после открытия последней в 1986 г. Это неудивительно, потому что именно с нанотехнологией связывают следующую индустриальную революцию. Можно только удивляться, что при финансовой поддержке, уступающей американской на три порядка, многие научные группы в России успешно проводят исследования наноматериалов и разработку нанотехнологий.

Интерес к наноматериалам вызван их необычными физическими свойствами, не характерными для объемных материалов. Например, уменьшение размеров полупроводниковых частиц ниже некоторого критического значения может привести к изменению ширины запрещенной зоны, генерации второй гармоники, эффектам размерного квантования энергетических уровней. В то же время известно, что предрасположенность свободных наночастиц к агрегации затрудняет их практическое применение. В связи с этим большое значение имеет разработка методов получения нанокомпозитов — наночастиц, внедренных в инертную матрицу. Последняя защищает частицы от воздействия окружающей среды и позволяет предотвратить их агрегацию.

Одним из перспективных методов матричной изоляции наночастиц является метод, основанный на химической модификации слоистых двойных гидроксидов (СДГ),<sup>31</sup> общая формула которых  $M_{1-x}^{2+}M_x^3(OH)_2[(X^{n-})_{x/n} \cdot m H_2O]$ . Структура этих соединений состоит из положительно заряженных гидроксидных слоев  $M_{1-x}^{2+}M_x^3(OH)_2^{x+}$  и анионов  $X^{n-}$ , находящихся в межслоевом пространстве. Метод синтеза нанокомпозитов связан с химической модификацией таких анионов. Реакционная зона ограничена гидроксидными слоями, что создает условия для синтеза нанофазы, сходные с условиями синтеза в двумерном нанореакторе.

Наличие у слоистых двойных гидроксидов ряда уникальных свойств открывает широкие возможности дизайна нанокомпозитных материалов на их основе. В качестве объектов исследования сотрудники кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ, использовали магнитные (на основе металлического железа, кобальта и никеля) и полупроводниковые (на основе MS, M = Pb, Zn, Cd) наномате-

риалы, полученные указанным методом из анион- и катионзамещенного  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2[(CO_3)_{x/2} \cdot m H_2O]$  — гидроталькита.<sup>32–35</sup> Выявлены некоторые факторы, влияющие на строение и свойства образующихся в ходе синтеза наноструктур. В частности, показано, как состав, распределение по размерам, морфология и анизотропия наноструктур зависят от структуры и состава СДГ, используемых в качестве слоистой матрицы. Условия проведения химической модификации замещенных СДГ также значительно влияют на состав и строение нанофазы, образующейся в матрице.

Помимо СДГ в качестве матрицы для синтеза нанокомпозитных материалов с нанофазой, обладающей требуемыми свойствами, предложено использовать семейство мезопористых молекулярных сит на основе оксида кремния.<sup>36</sup> Структура последнего характеризуется наличием высокоупорядоченной системы пор диаметром от 20 до 100 Å. Необходимо отметить, что однородное распределение пор по размерам, чрезвычайно высокая удельная поверхность ( $\sim 1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), а также возможность варьирования размера пор в довольно широких пределах — особенности указанных мезопористых материалов, которые привлекают внимание исследователей. Упорядоченная структура мезопористого  $\text{SiO}_2$  может служить матрицей для синтеза наночастиц металлов, полупроводников, а также полианилиновых и углеродных волокон.

На современном этапе развития неорганической супрамолекулярной химии наибольшее внимание специалистов привлекает создание супрамолекулярных ансамблей, обладающих особыми свойствами. Значительный интерес представляют идеально упорядоченные ансамбли, строение которых определяется структурой каркаса «хозяина» (рецептора), а функциональные свойства — природой «гостя» (субстрата). Разнообразие проявляемых физических свойств определяется особенностями строения гостя (включая магнитное упорядочение  $d^1$ -,  $d^3$ - и  $d^9$ -центров, спиновые переходы в  $d^6$ -центрах, электронные переходы с валентными флуктуациями, а также динамические эффекты).

Свойства, связанные с динамическими эффектами, используют для создания новых термоэлектрических материалов. Примером исследуемых с этой целью веществ служат полупроводниковые клатраты.<sup>37</sup> Кристаллическая структура клатратов состоит из каркаса хозяина, в полостях которого размещены атомы гостя, проявляющие координационные числа 20 и 24. Атомы гостя не связаны с каркасом хозяина ковалентными связями и способны колебаться внутри каркаса с такими частотами, которые обеспечивают эффективное рассеяние теплопроводящих фононов. Таким образом достигается очень низкое (характерное для стекол) значение теплопроводности. В то же время ковалентно-связанный каркас обеспечивает высокие концентрацию и подвижность носителей заряда, что обуславливает высокую электропроводность. Совокупность этих двух свойств делает клатраты перспективными веществами для создания эффективных термоэлектрических материалов. Результаты работы<sup>38</sup> свидетельствуют о том, что аномалии намагнитченности и теплоемкости оловосодержащих клатратов, наблюдаемые при  $\sim 250 \text{ К}$ , не связаны с обычными фазовыми переходами. Эти данные указывают на принципиальную возможность независимой оптимизации свойств электропроводности и теплопроводности, определяемых строением каркаса и динамикой молекул гостя соответственно.

Новое направление неорганической супрамолекулярной химии связано с разработкой процессов контролируемой самосборки упорядоченных супрамолекулярных ансамблей в условиях высокотемпературных реакций, когда реакционная система сложна и гетерофазна и не поддается анализу. Основой для таких процессов служит взаимная подстройка гостя и хозяина — гость является шаблоном (темплатом) для

формирования определенной топологии и геометрии каркаса хозяина, и при этом сам изменяет свои параметры, подчиняясь требованиям хозяина. Установлено,<sup>39</sup> что определяющее значение при такой самосборке имеют слабые взаимодействия гость–хозяин. Ограниченные зачастую ван-дер-ваальсовыми силами, они определяют на первом этапе процесса взаимное расположение гостей и частиц, из которых формируется каркас хозяина. При соблюдении комплементарности гостя и хозяина происходит формирование идеально упорядоченных супрамолекулярных ансамблей, в структуре которых гости различного состава «распознают» хозяина и занимают предназначенные им специфические места. В качестве примера на рис. 4 приведена структура  $[\text{Hg}_6\text{P}_4](\text{TiCl}_6)\text{Cl}$ , сформированная за счет самосборки  $\text{TiCl}_6^{3-}$  и  $\text{Cl}^-$  в полостях каркаса  $[\text{Hg}_6\text{P}_4]^{4+}$ .

## V. Химия соединений переменного состава

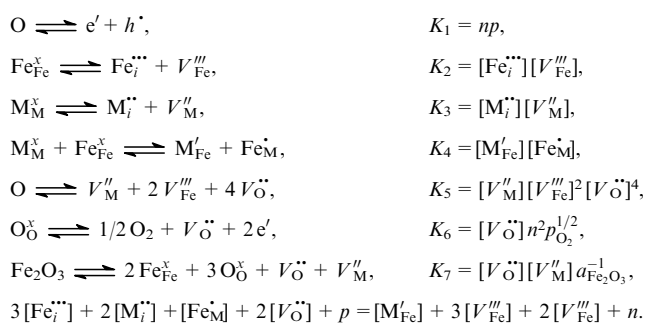
Свыше 100 лет назад Н.С.Курнаков, исследуя силикатные и металлические системы, обнаружил в них образование химических соединений переменного состава, получивших название бертоллидов. Позднее было показано, что для неорганических твердофазных соединений с преимущественно ионным типом связи непостоянство состава — характерное свойство. В зависимости от природы элементов, образующих неорганические соединения, область их существования может быть очень широкой (монооксиды титана и железа) или, напротив, крайне узкой (галогениды щелочных металлов, халькогениды цинка, свинца, кадмия), но в любом случае отклонение от стехиометрии имеет принципиальное значение при формировании свойств бинарных и более сложных кристаллов.

Шоттки и Вагнер,<sup>40</sup> используя методы статистической термодинамики, установили взаимосвязь между дефектностью кристаллической решетки неорганических соединений и их нестехиометрией. Они доказали неизбежность

существования последней в любом ионном кристалле. Малые отклонения от стехиометрии обычно описывают в рамках моделей разупорядочения с образованием точечных дефектов типа вакансий, внедренных атомов или антиструктурных дефектов, не взаимодействующих друг с другом. Дефектообразование сопровождается существенным изменением электрических, магнитных, оптических, термических и механических свойств твердофазных соединений, поэтому изучение нестехиометрии последних является одним из важнейших направлений неорганической химии твердого тела.<sup>41</sup>

С появлением методов кулонометрического титрования в обратимых электрохимических цепях с твердым электролитом, обладающим ионной (анионной или катионной) проводимостью,<sup>42</sup> удалось достичь заметного успеха в области исследования нестехиометрии, особенно соединений с узкой областью гомогенности. Квазихимические модели дефектообразования в неорганических соединениях успешно применяли для описания функциональных свойств полупроводников и ферритов. Например, с использованием результатов исследований нестехиометрии как функции давления кислорода и температуры, полученных в рамках квазихимического приближения, были разумно решены вопросы, связанные с целенаправленным легированием ферритов.<sup>43</sup>

Процесс дефектообразования в феррошпинелях  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  можно описать следующей системой уравнений:



Помимо активности ( $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ), температуры ( $T$ ) и парциального давления кислорода ( $p_{\text{O}_2}$ ), в качестве переменных выступают концентрации возможных видов точечных дефектов  $[\text{M}_i^{\bullet\bullet}]$ ,  $[\text{Fe}_i^{\bullet\bullet}]$ ,  $[\text{M}_{\text{Fe}}^{\prime}]$ ,  $[\text{Fe}_{\text{M}}^{\bullet}]$ ,  $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ ,  $[\text{V}_{\text{M}}^{\prime\prime}]$ ,  $[\text{V}_{\text{Fe}}^{\prime\prime\prime}]$ ,  $n$ ,  $p$ , которые можно рассчитать как функции параметров состояния. Полностью сознавая приближенность квазихимического подхода, отметим его практическую ценность.

В качестве примера на рис. 5 представлена одна из диаграмм дефектообразования, построенная в координатах  $\lg[i] - f(\lg p_{\text{O}_2})$  при постоянных значениях  $T$  и  $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ , где  $[i]$  — концентрация дефектов  $i$ -го сорта. Из диаграммы следует, что с изменением условий термообработки и спекания в ферритах возможны переходы от электронной к дырочной проводимости, равно как и преобладание ионной проводимости вблизи стехиометрического состава.

Разумеется, что при переходе к неорганическим соединениям с более значительной нестехиометрией возникают сомнения в существовании строгой корреляции между индексом нестехиометрии и концентрацией доминирующих точечных дефектов, как это предполагается в квазихимическом приближении.

Изменения, происходящие в структуре бинарных или более сложных кристаллов, по мере увеличения нестехиометрии имеют различную природу. Иногда их связывают с образованием ассоциатов, простейшими из которых являются бивакансии, с пространственным упорядочением дефектов типа сверхструктур и, наконец, с аннигиляцией точечных дефектов, сопровождающейся изменением характера связи координационных полиэдров и образованием так называемых структур кристаллографического сдвига типа

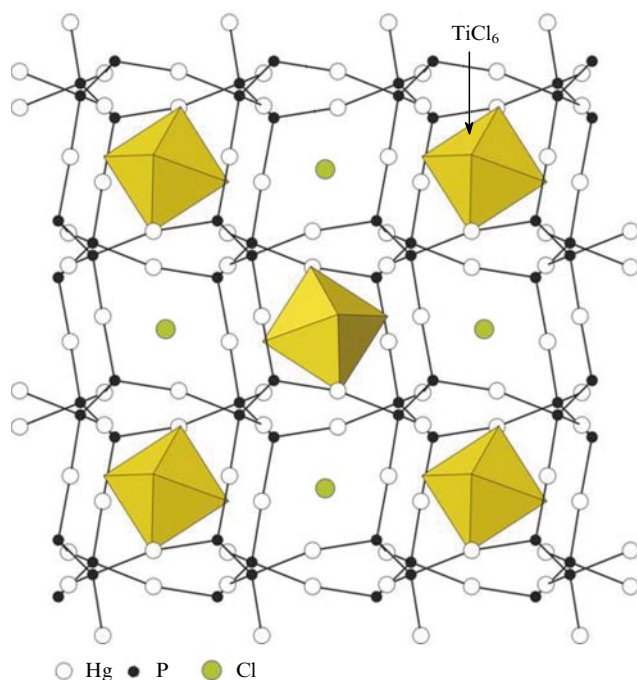
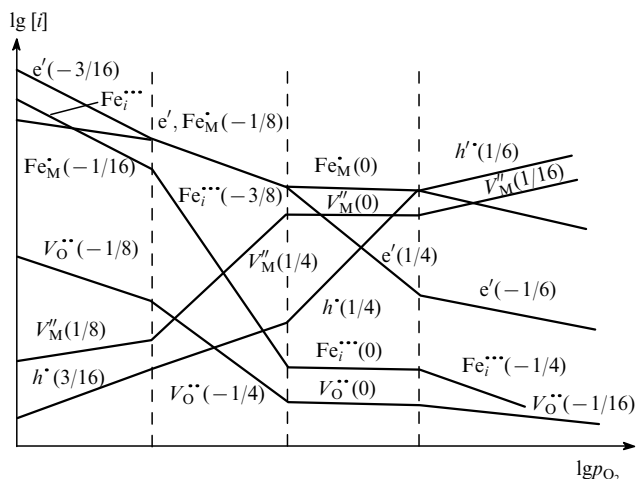


Рис. 4. Структура  $[\text{Hg}_6\text{P}_4](\text{TiCl}_6)\text{Cl}$ , полученного высокотемпературным синтезом.

Структура сформировалась за счет самосборки  $\text{TiCl}_6^{3-}$  и  $\text{Cl}^-$  в полостях трехмерного каркаса  $[\text{Hg}_6\text{P}_4]^{4+}$ .



**Рис. 5.** Диаграмма дефектообразования в кристаллической решетке феррошпинели при постоянных температуре и активности  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . На отдельных участках зависимостей указаны преобладающие дефекты и значение тангенса угла наклона данного участка к оси абсцисс (числа в скобках).

гомологических рядов  $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$  с  $n = 8, 9, 10, 11, 12$  и 14. Представления о том, что перегруппировки координационных полиэдров путем кристаллографического сдвига (КС) всегда ведут к дискретным изменениям состава, не являются бесспорными.

Согласно Андерсону,<sup>44</sup> существует немало систем с бесконечно адаптируемой структурой, т.е. таких фаз, которые сохраняют высокую структурную организацию при непрерывном изменении состава не за счет участия точечных дефектов, а за счет изменения частоты повторения плоскостей КС или изменения ориентации последних при сохранении фрагментов матричной структуры. Первое происходит дискретно и приводит к образованию различных гомологов одного ряда, а второе может осуществляться непрерывно. Комбинация обоих процессов обеспечивает непрерывное изменение состава при условии сохранения порядка. Бесконечно адаптируемая структура была обнаружена, например, у фаз переменного состава  $\text{Y}(\text{OF})_{2.13-2.22}$ , у твердых растворов  $\text{TiO}_2\text{Cr}_2\text{O}_3$  и у сплавов церия с кадмием.

Доминирующими дефектами у нестехиометрических фаз с высокой структурной организацией являются несовершенство структурного орнамента, например когерентное сращивание участков с различной ориентацией плоскостей КС. Эти дефекты, названные дефектами Уодсли, существенно влияют на свойства твердых фаз и их поведение при химических и физических воздействиях.

Разумеется, что далеко не всегда состав и структура нестехиометрических соединений соответствуют равновесным условиям их формирования. Напротив, чаще всего условия синтеза, термической обработки и существования таких соединений далеки от равновесных, и тогда все определяется скоростью процессов, происходящих с их участием. Например, монооксид никеля, получаемый термолизом его нитрата при умеренных температурах нагрева, может содержать избыток кислорода вплоть до состава  $\text{NiO}_{1.5}$ , тогда как монооксид никеля, синтезированный в равновесных условиях, на воздухе имеет состав  $\text{NiO}_{1-x}$ , где  $x = f(T, p_{\text{O}_2})$ . При 1373 К и  $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-9}$  атм значение  $x$  составляет  $1.8 \cdot 10^{-8}$ .

Несомненно, рассмотренные выше фундаментальные представления из области химии нестехиометрических соединений справедливы в отношении любых вновь создаваемых функциональных материалов, будь то сверхпроводящие купраты, манганиты с колоссальным магнитным сопро-

тивлением или цераты с высокой протонной проводимостью. Другое дело, что любой из этих материалов имеет собственную специфику и требует проведения исследований нестехиометрии, подобных тем, которые были выполнены для полупроводниковых или ферритных систем.

Создание сверхпроводящих материалов, способных сохранять высокий уровень критических токов в сильных магнитных полях, стало возможным благодаря переходу от иттрий-бариевого купрата  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  со строгой катионной стехиометрией к неодим-бариевому купрату  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ , имеющему широкую область гомогенности как по кислороду, так и по катионам. Оказалось также, что изменение катионного состава в пределах области гомогенности сопровождается эволюцией структуры от 123 через 336 к сверхструктуре 213.<sup>45</sup> Исключительно низкой скоростью катионного упорядочения в неодим-бариевых купратах обусловлена необходимость использования ТТТ-диаграммы, которая характеризует поведение метастабильной и медленно эволюционирующей системы.

## VI. Химия элементов в аномальных степенях окисления

Создание новых функциональных материалов на основе химических элементов в аномальных степенях окисления представляется необычным процессом хотя бы потому, что аномальность степени окисления эквивалентна нестабильности этого состояния элемента. Следовательно, с практической точки зрения недостаточно самого феномена возникновения той или иной необычной степени окисления химического элемента, необходимо также быть уверенным, что продолжительность существования химического элемента в аномальной степени окисления соизмерима с продолжительностью функционирования содержащего его материала. Большой вклад в развитие химии элементов, находящихся в аномальных степенях окисления, внесен исследователями из Института физической химии РАН и сотрудниками Химического факультета МГУ. Первые получили  $\text{Np}(\text{VII})$ ,  $\text{Pu}(\text{VII})$ ,  $\text{Am}(\text{VII})$ ,  $\text{Cm}(\text{VI})$ ,  $\text{Cm}(\text{V})$  (см.<sup>46</sup>), серию актинидов и лантанидов в низших степенях окисления,<sup>47</sup> вторые показали возможность существования  $\text{Tm}(\text{IV})$  и установили большую значимость тетрад-эффекта (проявляющегося в лантанидах и актинидах) для «далеких» лантанидов, чем для «ближних» в твердых соединениях.<sup>48</sup>

Значения экстремально высоких степеней окисления у переходных металлов 3–11 групп Периодической системы сначала коррелируют с номером группы, а затем подобная корреляция отсутствует, что обусловлено электронным строением, а точнее нарушением тонкого баланса сил связывания и разрыхления атомных орбиталей и ростом нестабильности соответствующих соединений в экстремальных окисленных формах.

Для специалистов в области материаловедения наибольший интерес представляют «матричные» системы, формируемые путем кристаллизации из гомогенной среды (раствора, расплава), соосаждения или твердофазного синтеза. При взаимодействии бинарных оксидов с оксидом легирующего элемента удалось получить матричные системы, содержащие  $\text{Fe}(\text{IV})$ ,  $\text{Fe}(\text{V})$ ,  $\text{Fe}(\text{VI})$  и  $\text{Co}(\text{VI})$ .<sup>49</sup>

Возможно так называемое конституционное замещение, когда легирующий ион размещается в позициях металлахозяина матрицы, свойства которой предопределяют состояние окисления легирующего иона. Так, в пентаоксиде ванадия стабилизируется  $\text{Fe}(\text{V})$ , причем формирование этого необычного для железа состояния окисления происходит при растворении в расплаве пентаоксида ванадия оксида трехвалентного железа. Правда, наблюдать  $\text{Fe}(\text{V})$  удалось только после закалки образцов в металлическую ртуть.

При формировании матричных систем в условиях окислительного синтеза (спекание оксидов металлов 3–11 групп с пероксидами щелочных металлов) отмечены некоторые особенности свойств конечных продуктов, обусловленные свойствами металла матрицы и механизмом взаимодействия реагентов. Так, в случае матриц на основе молибдатов и вольфрамов в конечных продуктах обнаруживают примесные магнетики — обменные кластеры ферро- и антиферромагнитного типа, содержащие Mo(V) и W(V). На начальных стадиях взаимодействия возможно образование производных типа бронз, остатки которых частично стабилизируются в конечном продукте и дают соответствующий магнитный отклик.<sup>50</sup>

Другое направление исследований, связанное с синтезом соединений висмута в низших степенях окисления, описано в работе<sup>51</sup>. Авторам удалось получить гомоядерные поликатионы типа  $\text{Bi}_5^{3+}$ ,  $\text{Bi}_8^{5+}$  и  $\text{Bi}_9^{5+}$ . Фрагмент кристаллической структуры и основные структурные элементы соединения  $\text{Bi}_{10}\text{Nb}_3\text{Cl}_{18}$ , синтезированного при нагревании смеси Bi,  $\text{BiCl}_3$  и  $\text{NbCl}_5$  до 550°C, представлены на рис. 6. В структуре соединения поликатионы  $\text{Bi}_9^{5+}$  окружены октаэдрическими противоионами  $\text{NbCl}_6^{2-}$ , содержащими Nb(IV); обычно более устойчивы ионы  $\text{NbCl}_6^-$ , содержащие Nb(V).

Кристаллическая структура соединения  $\text{Ni}_8\text{Bi}_8\text{SI}$ , синтезированного авторами работ<sup>52,53</sup>, содержит необычные биметаллические бесконечно-одномерные катионные колонки  $[\text{Ni}_8\text{Bi}_8\text{SI}]_\infty^+$ , которые построены из квадратных антипризм никеля, окруженных «рубашкой» из атомов висмута (рис. 7). Атомы никеля и висмута находятся в этом соединении в аномально низких степенях окисления, что и обуславливает образование такой необычной системы металлических связей между атомами металла. Эту структуру можно рассматривать как состоящую из набора «молекулярных» металлических проволок (нить антипризм никеля), размещенных в изолирующей матрице (рубашка из атомов висмута). По физическим свойствам данное соедине-

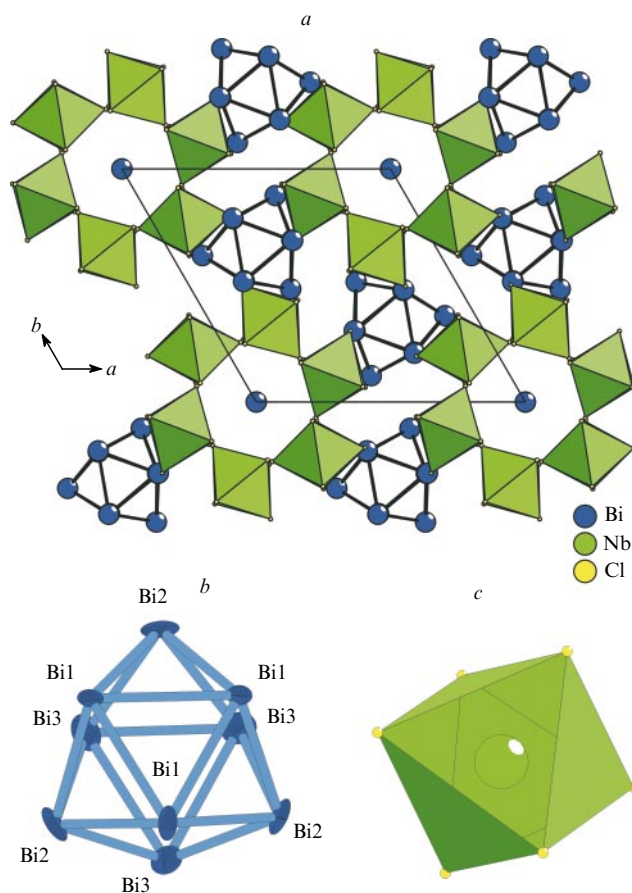


Рис. 6. Фрагмент кристаллической структуры (a) и основные структурные элементы (b, c)  $\text{Bi}_{10}\text{Nb}_3\text{Cl}_{18}$ .

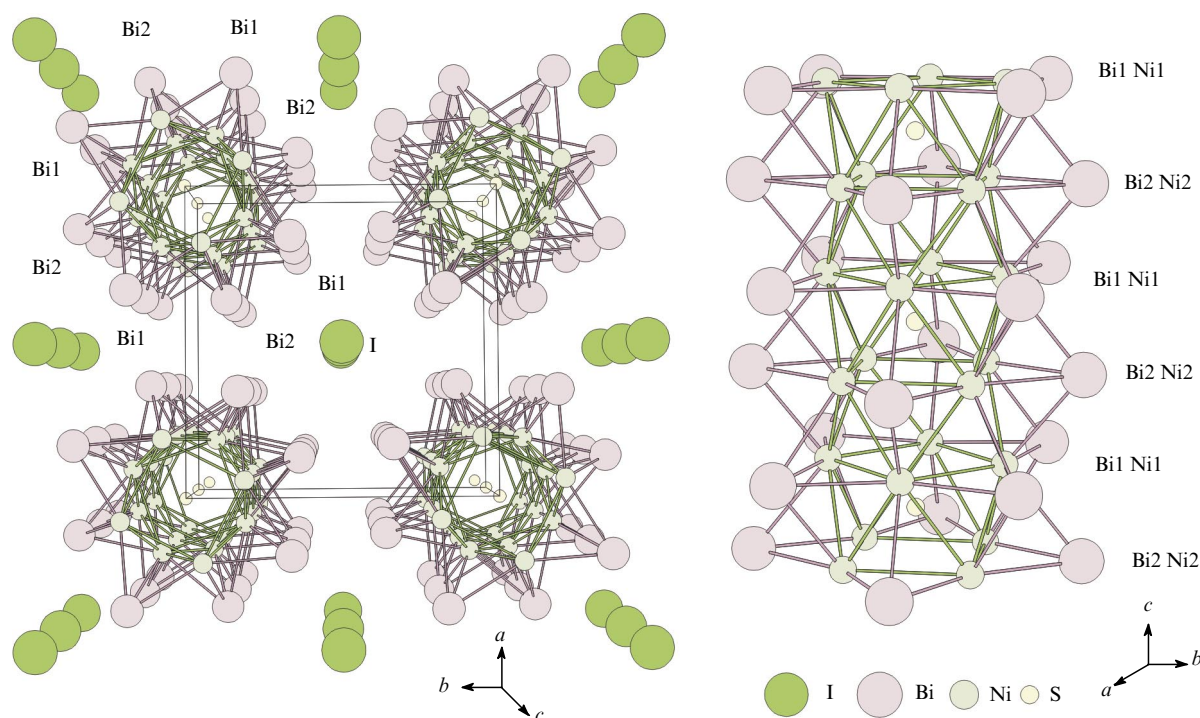


Рис. 7. Кристаллическая структура соединения  $\text{Ni}_8\text{Bi}_8\text{SI}$ .

ние — одномерный металлический проводник и парамагнетик Паули.

## VII. Химия неорганических биоматериалов

Естественное старение биоматериалов, из которых построен любой живой организм, приводит к ограничению срока их жизни. И наиболее удивительно то, что проблемы старения зачастую возникают у таких, казалось бы, прочных природных материалов, как костная и зубная ткани. С точки зрения материалововеда кость представляет собой сложносоставной композиционный материал, состоящий из неорганической и органической частей<sup>54–57</sup> — гидроксилатапата  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (63 мас.%) и белка коллагена (20 мас.%) соответственно (рис. 8). Ионный состав кости включает помимо  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  заметные количества ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Физико-химическая природа взаимодействия компонентов кости, обеспечивающая, в частности, ее высокие прочностные свойства, до конца не изучена. Даже использование современных биотехнологических подходов не позволяет создать полный аналог природной костной ткани, и в настоящее время единственным способом восстановления функций больших участков поврежденных костей является использование искусственных материалов — имплантатов.

Если необходимо восстановить кости органов, подвергающихся серьезным циклическим нагрузкам (например, кости тазобедренного сустава), применяют металлические сплавы на основе малотоксичного титана. В остальных случаях предпочитают использовать керамику или композиты на основе фосфатов кальция, химический состав которых сходен с химическим составом кости.<sup>54–58</sup> Среди современных тенденций в области создания имплантатов особо следует отметить «регенерационный» подход: синтез и использование материалов, которые благодаря активному взаимодействию с организмом способны стимулировать процессы восстановления ткани.<sup>54</sup> Такие имплантаты нельзя

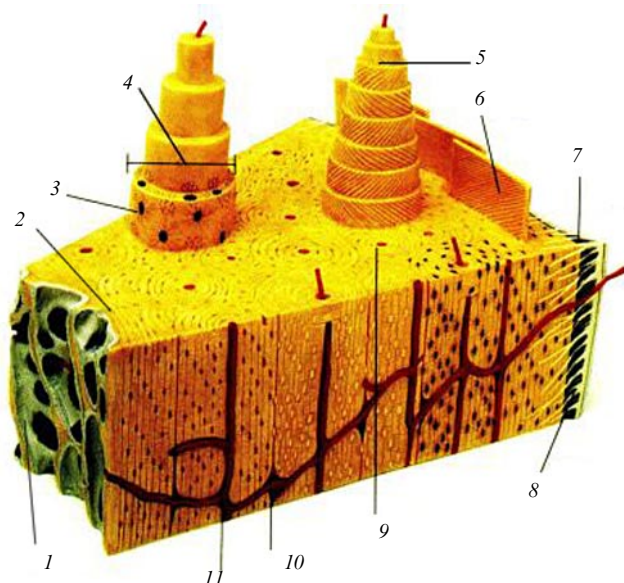


Рис. 8. Уровни структурной организации костной ткани.

1 — внутренняя оболочка костной ткани, 2 — промежуточная пластинка, 3 — остеон (костная клетка), 4 — остеон (гаверсова система), 5 — гаверсова пластинка, 6 — наружная пластинка, 7 — волокно Шарпи, 8 — надкостница, 9 — гаверсов канал, 10 — лакуна, 11 — сосуд Фолькмана.

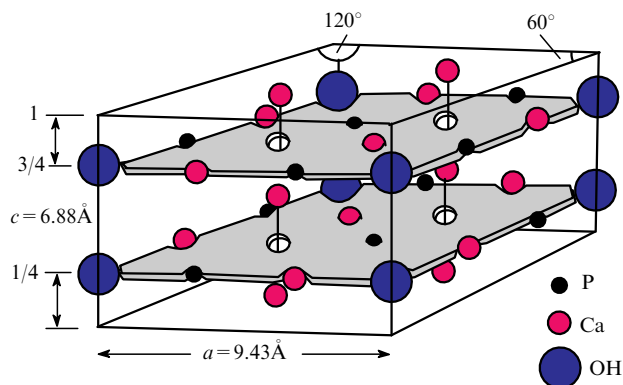


Рис. 9. Упрощенный вид элементарной ячейки гидроксилатапата.

получить без глубокого понимания механизмов процессов, происходящих с костной тканью на всех стадиях ее эволюции.

Считается, что не только химический состав, но и морфология синтетических кристаллов гидроксилатапата (ГАП) являются важной характеристикой, определяющей отклик организма на чужеродный материал имплантата. С учетом этого идеальным является материал, химический состав и гранулометрия которого подобны костному биоминералу — нестехиометрическому гидроксилатапату  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$  ( $0 < x < 1$ ) с кристаллами в форме пластин размерами  $40 \times 20 \times 5$  нм и осью  $c$ , лежащей в плоскости кристалла (пр. гр.  $P6_3/m$  гексагональной сингонии;  $a = b = 9.432 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.881 \text{ \AA}$ ) (рис. 9).<sup>55</sup>

Традиционно в медицинской практике используют кальций-фосфатную керамику, полученную в ходе высокотемпературной обработки.<sup>59–62</sup> Плотная гидроксилатапатовая керамика химически малоактивна, при ее применении крайне замедлены процессы резорбции материала и кинетика роста контактной костной ткани. Большая удельная поверхность фосфатов кальция (до  $100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), полученных растворными методами, делает их более (ре)активными по сравнению с высокотемпературными фосфатами кальция ( $\sim 1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ). Результаты экспериментов по применению кальций-фосфатных цемента и двухфазных композитов показали, что в ряде случаев проще и эффективнее использовать материал, который бы служил «источником» формирования биоапатита *in vivo*<sup>54, 59, 61</sup> (рис. 10).

В промышленных масштабах очень сложно получать материалы, которые бы в точности соответствовали по своим химическим и структурным характеристикам фосфатам кальция биологического происхождения. Тем не менее есть все основания полагать, что химическое и морфологическое соответствие биоматериала и костного минерала является одним из основных принципов, лежащих в основе конструирования новых материалов биомедицинского назначения. Отклонения состава и размеров кристаллов искусственного материала от состава и размеров природного аналога могут быть использованы для направленного синтеза биоматериалов с заданной биоактивностью. Для осуществления подобной программы необходимо установить количественную взаимосвязь, во-первых, между химическим составом и микроморфологией кристаллов фосфатов кальция и параметрами их растворного синтеза и, во-вторых, между параметрами микроморфологии и биоактивностью материала.

Разработанные к настоящему времени методы синтеза ГАП позволяют получать высокодисперсные порошки, форма частиц которых, в зависимости от условий синтеза, непредсказуемо варьируется в широких пределах — от рав-

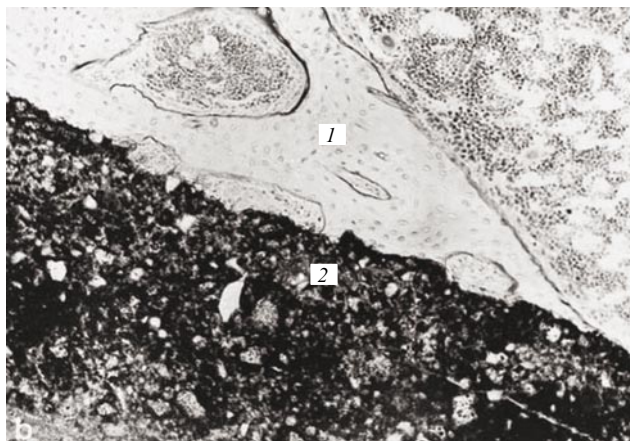
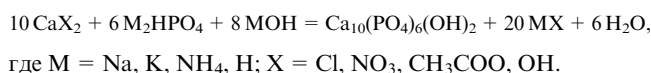


Рис. 10. Формирование новой костной ткани на границе с цементным имплантатом состава  $75\% \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 20\% \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 + 5\% \text{CaHPO}_4$ . 1 — новая ткань, 2 — имплантат

ноосной до игольчатой.<sup>55, 56, 63</sup> Тем не менее информация о влиянии параметров синтеза ГАП на морфологию конечного продукта, выраженная в явном и количественном виде, отсутствует. Отмечается, что образцы порошков фосфатов кальция, полученные с использованием одной и той же методики синтеза, вызывают различную реакцию организма, вплоть до полного отторжения материала. В этой связи возникает целый ряд химико-материаловедческих задач в области синтеза фосфатов кальция с заданным составом и микроморфологией, оценки их будущей биоактивности *in vitro* и разработки приемов корректировки биоактивности путем химического модифицирования получаемого продукта.

На практике используют главным образом методы синтеза ГАП в водных растворах, среди которых можно выделить три основных: 1) осаждение в растворах постоянного или переменного состава; 2) гидротермальный синтез; 3) гидролиз фосфатов кальция.<sup>55, 56, 58, 63, 64</sup> При осаждении ГАП из щелочных водных растворов получают мелкокристаллические осадки гидроксилапатита кальция:

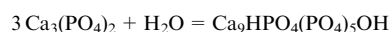


Как правило, образованию ГАП предшествует выпадение аморфного фосфата кальция.<sup>57, 65</sup> Степень кристалличности ГАП, полученного осаждением, увеличивается с ростом температуры и продолжительности старения осадка. Нестехиометрия (отклонение отношения  $\text{Ca}/\text{P}$  от 1.67) осажденного гидроксилапатита растет с уменьшением pH, температуры и времени синтеза.<sup>55</sup> Полученные растворными методами порошки гидроксилапатита имеют большую удельную поверхность ( $\sim 100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и малый размер кристаллитов ( $\sim 100\text{--}200 \text{ нм}$ ). Размеры и габитус кристаллов определяются рядом параметров: продолжительностью кристаллизации, температурой, составом раствора, степенью пересыщения, ионной силой, pH, порядком добавления и интенсивностью перемешивания реагентов.<sup>55, 56, 58, 64</sup> Разнообразие морфологии кристаллов ГАП связано с тем, что синтез проводят в сильно неравновесных условиях, большое влияние на форму кристаллов оказывают примеси.<sup>65–68</sup> Так, присутствие в растворе карбонат-ионов приводит к росту кристаллов карбонатапатита А-типа  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}(\text{CO}_3)_{x/2}$  или Б-типа  $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6-x.(\text{CO}_3)_{x/2}(\text{OH})_2$  с различным форм-фактором (пластинки или иглы) в зависимости от содержания карбоната.

Как отмечалось выше, микроморфология порошков ГАП является важной характеристикой, которая во многом определяет области практического использования кальций-фосфатных биоматериалов. Следует отметить, что выбор условий эксперимента при синтезе кристаллов ГАП заданной морфологии подразумевает наличие у исследователя информации о «весе» каждого параметра синтеза (фактора) и результатах их совместного действия (взаимодействия факторов) на два характерных размера анизотропного кристалла ГАП: вдоль оси  $[001]$  и перпендикулярно ей. Именно такая информация, не выраженная в явном и количественном виде в литературе по методам синтеза апатита, получена в работе<sup>64</sup>. Систематически было исследовано влияние параметров синтеза ГАП методом осаждения из растворов солей (начальная концентрация реагентов, pH, температура) на размеры и форму получаемых кристаллов. Морфологические характеристики кристаллов ГАП установлены в результате совместного применения методов полнопрофильного рентгенографического анализа и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 11).

В результате статистического анализа морфологических характеристик кристаллов получены математические модели, позволяющие количественно оценить влияние факторов синтеза ГАП методом осаждения. Влиянием этих факторов, в том числе и совместным, обусловлены ионные равновесия в растворе, поскольку изменение температуры, pH, исходной концентрации приводит к изменению концентраций ионных форм (это подтверждено расчетом активностей ионов и ионных пар). Можно говорить о тенденции увеличения размеров кристаллов ГАП с увеличением активностей ионных ассоциатов  $\text{CaPO}_4^-$  и  $\text{CaOH}^+$  в растворе. Установлено, что процесс образования ГАП протекает в две стадии. Первая, относительно быстрая стадия связана с образованием аморфного фосфата кальция (АФК) из ионных ассоциатов состава  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$  — «кластеров Познера» — по механизму типа «золь–гель-переход». Аморфный фосфат кальция характеризуется мезопористой структурой, а нанокристаллы гидроксилапатита, образующиеся на второй стадии процесса по механизму «растворение АФК – осаждение ГАП», наследуют пористость.<sup>64, 65</sup>

Применение реакций гидролиза ортофосфатов кальция типа



является еще одним удобным методом получения кристаллов ГАП с различной микроморфологией (иголки, пластинки)<sup>55, 63, 69, 70</sup> (рис. 12).

Размер кристаллов ГАП, полученных при нагревании растворов, существенно больше размера частиц, синтезированных методом осаждения ( $\sim 0.5\text{--}5 \text{ мкм}$  и  $\sim 20\text{--}100 \text{ нм}$  соответственно). Выше отмечалось, что для практического применения предпочтительней использовать материалы с субмикрометровыми размерами частиц. При получении ГАП методом гидролиза плохорастворимых ортофосфатов кальция ( $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ) состав раствора можно считать квазиравновесным (задается произведением растворимости твердой фазы). Гидролиз ортофосфатов кальция, как и большинство гетерогенных процессов, характеризуется низкой скоростью, так как слой продукта блокирует поверхность исходного реагента. Для ускорения реакции требуются повышение температуры и(или) активация поверхности реагента с помощью ультразвукового воздействия. Показано, что скорость превращения смеси  $\text{CaHPO}_4$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в ГАП при ультразвуковой обработке суспензии составляет  $20\text{--}30\%$  за 1 ч, что сравнимо со скоростью получения ГАП из смеси этих веществ при  $60^\circ\text{C}$ . При

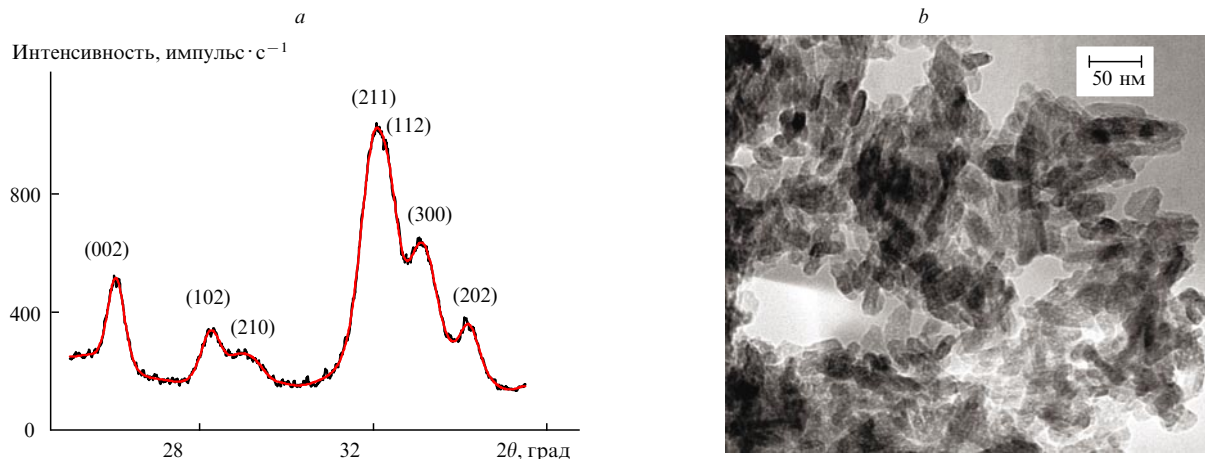


Рис. 11. Результаты исследования порошков ГАП методами полнопрофильного анализа рентгенограммы (а) и просвечивающей электронной микроскопии (b).<sup>64</sup>

а: размер кристаллов 55 × 18 нм, числа в скобках — индексы Миллера.

этом образуются агрегаты, состоящие из частиц гидроксилапатита сферической формы с диаметром ~ 100–300 нм.<sup>64</sup>

Повышение биологической активности фосфатов кальция может быть достигнуто за счет увеличения удельной поверхности порошков при уменьшении размеров кристал-

литов, а также за счет изменения физико-химических характеристик поверхности. Другой подход основывается на химической модификации фосфатов кальция с целью получения материалов, обладающих способностью активно резорбироваться при контакте с жидкостями в организме. В этой связи в настоящее время особое внимание уделяют разработке методов синтеза карбонатсодержащего гидроксилапатита  $\text{Ca}_{10-0.5x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ , а также кремнийсодержащего гидроксилапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ .<sup>64, 68</sup> Последний предложено синтезировать, осаждая ГАП из раствора, в результате реакции аморфного фосфата кальция с тетраэтоксисилоаном в щелочной среде. Показано, что кремнийсодержащий ГАП обладает большей растворимостью в слабокислых растворах по сравнению с незамещенным гидроксилапатитом.<sup>64</sup>

Сам факт разработки материалов, стимулирующих остеогенез, означает, что после почти полувекового активного применения биоматериалов приходит осознание исключительной сложности задачи восстановления и замены костной ткани, не имеющей единственного решения. Применение того или иного материала зависит как от медико-биологических характеристик костного дефекта, так, вероятно, и от конкретного клинического случая. Следовательно, решение указанной задачи возможно лишь при наличии целого ряда биоматериалов; выбор из них материала, максимально удовлетворяющего требованиям конкретного случая, — ключ к успеху.

### VIII. Неорганический синтез функциональных материалов с использованием ультразвукового, гидротермального и микроволнового воздействия

Неорганический синтез функциональных материалов, независимо от механизмов сопутствующих ему химических превращений, связан с необходимостью активации исходной реакционной смеси. Простейшая возможность активации — тепловое воздействие, эффективность которого оценивают значением энергии активации в уравнении Аррениуса. Однако эта величина, экспериментально определяемая как температурный коэффициент скорости превращения реакции, имеет физический смысл лишь тогда, когда может быть связана с определенным элементарным процессом, лимитирующим реакцию в рассматриваемом температурном диапазоне.

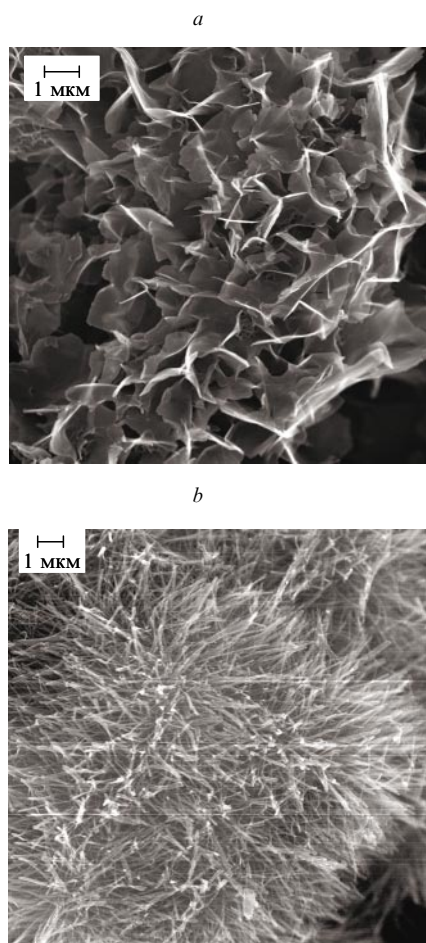


Рис. 12. Микрофотографии образцов, полученных гидролизом  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  при 40 (а) и при 100°C (b).

В реальных системах, используемых при синтезе функциональных материалов, химическое взаимодействие складывается по меньшей мере из двух фундаментальных процессов — собственно химической реакции и переноса вещества к реакционной зоне. Так как последний реализуется путем диффузии, а диффузионная подвижность составных частей твердого тела зависит от дефектности его структуры, можно ожидать существенного влияния дефектов на условия твердофазного синтеза. Это в свою очередь означает возможность контроля скорости и направления химических превращений путем физических воздействий, осуществляемых наряду с термической активацией или в отсутствие последней. Высокотемпературные воздействия нередко пытаются исключить, поскольку как реагенты, так и продукты реакции могут претерпевать нежелательные изменения, к числу которых относятся

— диссоциация твердофазного продукта неорганического синтеза, например термическая диссоциация ферритов со структурой шпинели по реакции



продукты которой ухудшают как магнитные, так и диэлектрические свойства материала;

— изменение состава продукта из-за потери им легколетучих компонентов, особенно в газовых средах, содержащих водяные пары и  $\text{CO}_2$ ; эти изменения существенны, в частности, при синтезе твердых электролитов на основе полиалюминатов щелочных металлов и при получении литийсодержащих ферритов.

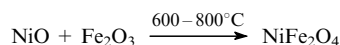
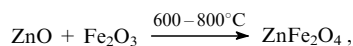
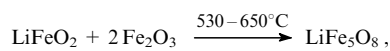
Эффективность влияния ультразвукового воздействия на процессы, происходящие в различных реакционных системах при синтезе материалов,<sup>71, 72</sup> зависит от фазового состояния указанных систем. В жидкофазных системах (растворы, расплавы) важнейшим результатом ультразвукового воздействия является кавитация — возникновение, осцилляции и коллапс микропузырьков, — в результате которой происходит формирование короткоживущих горячих зон, характеризующихся температурой до  $\sim 5000$  К и давлением до 1000 атм. В некоторых случаях «схлопывание» кавитационных пузырьков сопровождается возникновением интенсивных микротоков жидкости и мощных локальных ударных волн, обеспечивающих интенсификацию массопереноса. Как следствие, в физико-химических (как гомогенных, так и гетерогенных) системах наблюдается разложение летучих соединений типа карбониллов металлов, увеличение скорости окислительно-восстановительных реакций, образование стабильных эмульсий и суспензий, распад агрегатов частиц в коллоидных растворах. Использование ультразвука в жидкофазных системах оказалось эффективным при осуществлении классических реакций органического и неорганического синтеза,<sup>73, 74</sup> а также при получении аморфных и кристаллических нанопорошков металлов, оксидов и карбидов.<sup>75, 76</sup>

В твердофазных системах ультразвуковое воздействие (эффективное лишь при превышении некоторого порога мощности акустических колебаний) сопровождается большим увеличением (на один – два порядка) содержания дислокаций и значений эффективных коэффициентов диффузии, образованием новых межфазных контактов.<sup>77, 78</sup> Как следствие, при ультразвуковой обработке реакционных смесей возможно изменение механизма реакции, значительное уменьшение кажущейся энергии активации, понижение температуры интенсивного взаимодействия реагентов.<sup>79–81</sup> Акустическая активация твердофазных процессов дает возможность осуществить синтез разнообразных оксидных материалов,<sup>80, 81</sup> получить активные формы предшественников,<sup>82</sup> а в ряде случаев направленно изменять структурно-чувствительные свойства твердофазных продуктов.<sup>83</sup>

Установлено,<sup>83</sup> что концентрация дефектов структуры в веществе, обработанном ультразвуком, нелинейно зависит как от мощности подводимых акустических колебаний, так и от температуры обработки. При этом в определенном диапазоне температуры и мощности ультразвука наблюдается значительное (более чем на порядок) увеличение дефектности образцов, т.е. акустическое и термическое воздействия в данном случае носят ярко выраженный синергетический характер.

При фиксированной температуре значительный (в 2–3 раза) рост эффективных коэффициентов диффузии углерода в сталях происходит только в определенном интервале значений амплитуды подводимых акустических колебаний.<sup>84</sup> Аналогично при фиксированной мощности ультразвукового воздействия дефектность простых оксидов металлов аномально возрастает только в узком интервале температур.<sup>85</sup> Необходимо отметить, что температурный интервал, отвечающий наиболее интенсивной активации, определяется химической природой обрабатываемых оксидов. Например, установлено, что при высокотемпературной ультразвуковой обработке оксида железа(III) параллельно протекают конкурирующие процессы ультразвуковой генерации и аннигиляции дефектов, а также их термический отжиг.<sup>85</sup> Скорость протекания каждого из этих процессов различным образом зависит от температуры, и поэтому дефектность и связанная с ней реакционная способность  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  изменяются нелинейно, достигая максимума при  $\sim 800^\circ\text{C}$ .

Совместное действие разнородных факторов позволяет изменить не только кинетику, но и характер протекания твердофазных реакций. Так, исследование особенностей взаимодействия в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$  показало,<sup>79</sup> что в определенном диапазоне температур при наложении акустического поля происходит смена механизма реакции: лимитирующей стадией становится химическое взаимодействие на границе раздела фаз, тогда как обычно эта реакция лимитируется процессами образования зародышей и их роста, обусловленного диффузией. Изменение механизма реакции и интенсификация массопереноса, в свою очередь, приводят к заметному увеличению скорости взаимодействия. Следует отметить, что в данном случае температура, отвечающая наиболее эффективному воздействию ультразвука, оказывается ниже температуры начала реакции в рассматриваемой системе в обычных условиях, т.е. применение ультразвуковой активации позволяет существенно (на  $100\text{--}150^\circ\text{C}$ ) снизить температуру синтеза. Исследование твердофазных реакций ферритообразования



показало,<sup>86, 87</sup> что температуры начала реакции при ультразвуковом воздействии также понижаются на  $50\text{--}200^\circ\text{C}$ , продолжительность синтеза однофазных ферритов уменьшается в 1.5–2 раза; изменение механизма процесса происходит за счет направленного формирования реакционной зоны в акустическом поле и характеризуется наличием ярко выраженной начальной стадии сонохимической реакции, обусловленной особым механизмом формирования междофазных контактов в ультразвуковом поле.

Самостоятельный интерес представляет изучение влияния ультразвуковой обработки на процессы гидротермального синтеза простых и сложных оксидов и халькогенидов.<sup>88</sup> Прежде всего было доказано,<sup>89</sup> что в гидротермальных растворах, как и в обычных жидких средах, под действием ультразвука возникает кавитация, интенсивность которой

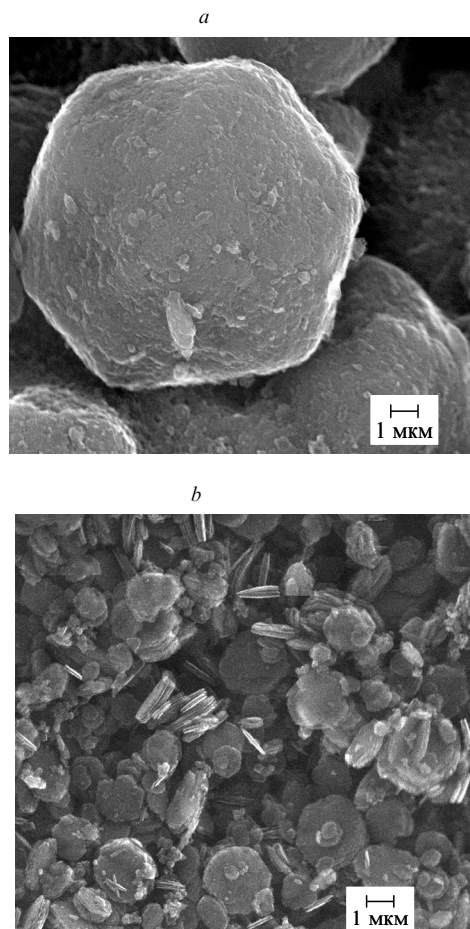


Рис. 13. Микрофотографии продуктов гидротермального синтеза без использования (а) и с использованием ультразвукового поля (b).

при 250°C составляет 70–80% от интенсивности кавитации при 25°C. В качестве объектов исследования были выбраны оксиды кобальта, титана, циркония и ферриты  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ . Гидротермально-ультразвуковая обработка суспензии аморфного геля  $Co(OH)_2$  в воде при температуре 250°C привела к образованию фазы  $Co_3O_4$ ; в отсутствие ультразвука эта фаза не формируется. Вероятней всего, под действием ультразвука за счет сонолиза воды в гидротермальном растворе образуется пероксид водорода, способствующий окислению  $Co(II)$  в  $Co(III)$ . Размеры частиц оксидного продукта гидротермального синтеза в ультразвуковом поле существенно меньше, чем аналогичного продукта, синтезированного в отсутствие ультразвука (рис. 13).

Гидротермальная обработка аморфных гелей  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  и  $TiO_2 \cdot nH_2O$  приводит к значительному увеличению скорости их кристаллизации при одновременном ультразвуковом воздействии, а в продуктах гидротермального синтеза под действием ультразвука происходит накопление термодинамически более стабильных фаз (рис. 14).<sup>90</sup>

Несмотря на то что идея использования микроволнового нагрева для бытовых и технологических целей была реализована довольно давно и в широких масштабах,<sup>91</sup> а в последние 10–12 лет предпринимались многочисленные попытки микроволнового синтеза и спекания функциональных материалов,<sup>92, 93</sup> физико-химическая природа процессов, происходящих при микроволновом синтезе, остается малоизученной. Для получения разнообразных функциональных материалов,

включая ферриты, манганиты, кобальтиты, никелаты и купраты,<sup>94–96</sup> в качестве предшественников, подвергавшихся микроволновой обработке, использовали оксиды, гидроксиды, соли или их смеси.

Согласно теоретическим представлениям о взаимодействии микроволнового излучения с веществом,<sup>97</sup> для эффективного поглощения энергии необходимо наличие в веществе либо диполей, способных переориентироваться и вращаться под микроволновым воздействием, либо свободных носителей зарядов, способных перемещаться при наложении микроволнового поля. Многие неорганические соли имеют низкую электронную, дырочную или ионную проводимость. Между тем молекулы воды, находящиеся в кристаллической решетке кристаллогидратов, а также некоторые анионы обладают значительным дипольным моментом. Таким образом, в большинстве солевых систем наиболее вероятный механизм поглощения микроволнового излучения связан с существованием диполей.

Экспериментально установлено,<sup>94</sup> что соединения, не содержащие химически связанной воды (карбонаты, нитраты, оксалаты щелочных и щелочноземельных элементов), практически не поглощают микроволнового излучения.

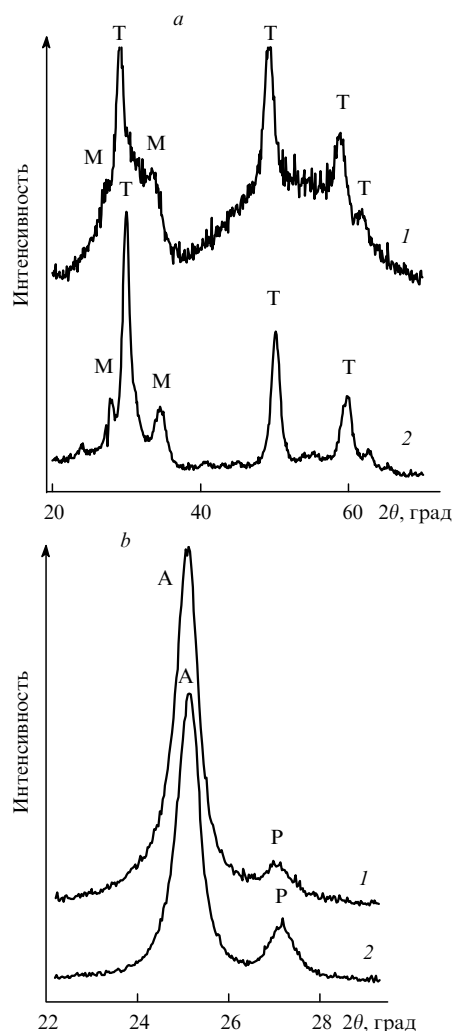


Рис. 14. Рентгеновские спектры продуктов гидротермальной обработки  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  (a) и  $TiO_2 \cdot nH_2O$  (b), проведенной при 250°C в течение трех часов без ультразвука (1) и с ультразвуком (2). Обозначения: Т — тетрагональная фаза  $ZrO_2$ , М — моноклинная фаза  $ZrO_2$ , А — анатаз, Р — рутил.

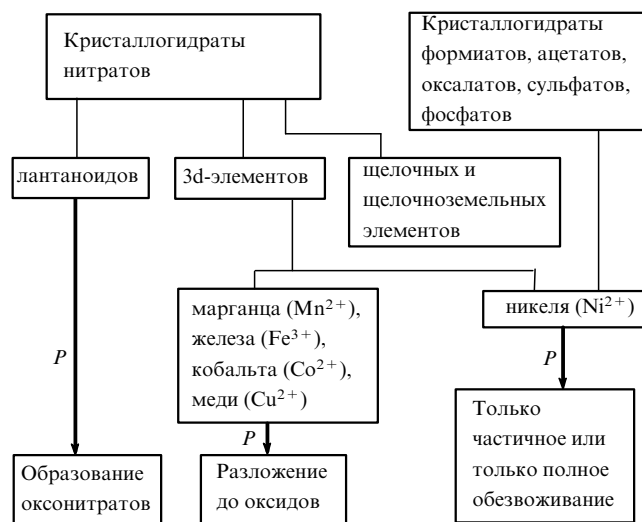


Рис. 15. Взаимодействие кристаллогидратов с микроволновым излучением.  $P$  — энергия микроволнового поля.

Кристаллогидраты неорганических солей, напротив, взаимодействуют с микроволновым полем, причем характер этого взаимодействия зависит от химической природы катионов (рис. 15). Далее установлено, что разложение кристаллогидратов в микроволновом поле до оксидного продукта происходит, только если образование оксида начинается до удаления всей содержащейся в системе воды. Из исследованных в работе<sup>94</sup> кристаллогидратов солей этому требованию удовлетворяют только кристаллогидраты нитратов 3d-металлов, которые можно использовать в качестве активных по отношению к микроволновому излучению компонен-

тов при синтезе сложных оксидных фаз. Обобщенная схема взаимодействия кристаллогидратов солей металлов с микроволновым излучением представлена на рис. 16. Результаты, полученные при изучении солевых предшественников, свидетельствуют о целесообразности использования *in situ* микроволновой обработки смесей солей для осуществления твердофазных реакций, поскольку образующиеся после разложения солевых композиций высокодисперсные частицы оксидов, равномерно распределенные по реакционному объему, будут активно взаимодействовать друг с другом.

Существенный вклад в диффузионные процессы, протекающие в ходе твердофазной реакции, вносит и специфическое «нетермическое» воздействие микроволнового излучения, связанное с генерацией ионных токов на межкуристаллитных и межагрегатных границах, интенсивность которых в высокодисперсных системах возрастает. Следовательно, при микроволновой обработке реакционной смеси можно ожидать не только увеличения скорости, но и понижения температуры твердофазного взаимодействия. Именно этот эффект и наблюдали при синтезе функциональных материалов.<sup>98–105</sup>

Не следует думать, что микроволновой синтез во всех случаях связан с использованием солевых предшественников, способных трансформировать микроволновую энергию в тепловую, начиная с комнатной температуры. Известно, что энергия, поглощаемая помещенным в однородное микроволновое поле объектом ( $P$ ), выражается уравнением

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \cdot K \operatorname{tg} \delta |E|^2,$$

где  $f$  — частота микроволн,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $K$  — диэлектрическая константа образца,  $\operatorname{tg} \delta$  — тангенс угла диэлектрических потерь,  $E$  — напряженность микроволнового поля в обрабатываемом образце. Величины  $K$  и  $\delta$  являются функциями температуры и зависят от природы фаз, используемых в качестве предшественников. Например, смесь  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , использо-



Рис. 16. Схема взаимодействия кристаллогидратов солей металлов с микроволновым излучением.

ванная при синтезе  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_3$  — перспективного электронно-ионного проводника, способна эффективно поглощать низкочастотную энергию лишь в том случае, если микроволновой обработке предшествовал обычный нагрев, в результате которого окислительный термолит нитрата кобальта приводит к образованию  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Последний, эффективно поглощая микроволновую энергию, способствовал быстрому разогреву всей реакционной смеси до температуры выше  $1000^\circ\text{C}$ , несмотря на то что другие компоненты реакционной смеси ( $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) инертны в микроволновом поле и термически активировались только благодаря контакту с частицами  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .<sup>106</sup>

В качестве активных при микроволновом воздействии компонентов могут выступать нестехиометрические оксиды типа  $\text{TiO}_{2-x}$  или  $\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}$ ,<sup>107</sup> гидроксиды или основные соли,<sup>95</sup> а также аморфный углерод в форме сажи<sup>108</sup> или высокодисперсный металл.<sup>109</sup> При получении плотной пьезоэлектрической керамики типа  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$  (см.<sup>110</sup>) или ионпроводящей керамики типа  $\text{Na}-\beta$ -глинозема<sup>111</sup> порошкообразный предшественник тождественного состава, как правило, синтезируют с использованием обычного термического нагрева, а процесс спекания осуществляют в микроволновом поле.

Наконец, принципиально новые возможности для неорганического синтеза открывает использование так называемого мономодового СВЧ-нагрева,<sup>112,113</sup> основанного на распространении электромагнитного пучка от магнетрона вдоль волновода, в котором устанавливается стоячая волна. Это позволяет сфокусировать микроволновую энергию в малом объеме, в котором располагается реакционная смесь, и очень быстро инициировать химические и структурные превращения, невозможные при обычном термическом или многомодовом СВЧ-нагреве.

## IX. Заключение

За последние два десятилетия неорганическая химия подверглась разительным переменам благодаря интеграции с физической химией, физикой твердого тела, органической химией, биохимией и применению современных инструментальных методов исследования. Необыкновенно расширился круг объектов неорганической химии, к которым теперь причисляют не только химические соединения, но и материалы, причем зачастую такие, которые помимо неорганической составляющей содержат органические, полимерные или биополимерные фрагменты. В настоящее время изучение большинства объектов проводят на нескольких уровнях — помимо кристаллической или молекулярной структуры исследуют электронную и магнитную структуру веществ, присущую им структуру дефектов кристаллического строения, распределение микропримесей, структуру границ раздела в поликристаллических веществах, наноструктуру, структуру микро- и мезопор, структуру поверхностей, а также влияние всех перечисленных уровней организации вещества на его свойства. Среди тенденций развития необходимо указать также на необычайное расширение интервалов энергетических воздействий на вещества как в целях определения их предельных характеристик, так и в целях создания новых методов синтеза материалов.

Круг тем, затронутых в обзоре, далеко не исчерпывает перечня научных направлений развития неорганической химии, связанных с созданием новых функциональных материалов. Например, была лишь упомянута проблема оптимальной организации реакционной зоны при синтезе материалов, рассмотренная автором в обзоре<sup>7</sup>. Не обсуждалась и проблема создания микрокомпозитов на основе сверхпроводящих купратов, составившая содержание работы<sup>114</sup>. Помимо упомянутых в настоящем обзоре функциональных

неорганических материалов объектами исследований, осуществляемых в настоящее время на кафедре неорганической химии Химического факультета и на Факультете наук о материалах МГУ, являются:

- неорганические структуры как материалы газовых сенсоров;<sup>†</sup>
- барьерные материалы на основе  $\text{BaMO}_3$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}, \text{Ce}, \text{Ti}$ );<sup>116, 117</sup>
- люминесцентные нанокомпозиты на основе  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ ;<sup>118, 119</sup>
- низкоразмерные структуры и сверхрешетки;<sup>120, 121</sup>
- новые поколения полупроводников и полупроводниковых гетероструктур;<sup>122–124</sup>
- кислородпроводящие мембраны и твердые электролиты;<sup>125, 126</sup>
- материалы для литиевых источников тока;<sup>127–129</sup>
- магнитные нанокомпозиты на основе стекломатриц;<sup>130</sup>
- фотонные кристаллы;<sup>131</sup>
- керамические пигменты на основе гидроксилалатитов, содержащих ионы меди в необычной линейной координации.<sup>132</sup>

В заключение следует отметить, что в активном участии химиков-неоргаников нуждаются и другие перспективные научные направления, связанные в первую очередь с развитием молекулярной электроники,<sup>133</sup> спинтроники<sup>134</sup> и биокристаллических систем.<sup>135</sup> Вследствие исключительного динамизма, проявленного научным сообществом в создании новых функциональных материалов, возникла необходимость тщательно отслеживать новые тенденции в этой области, наиболее удачно анализируемые в таких журналах, как «MRS Bulletin», «Advanced Materials», «Materials Today» и «Materials Chemistry». К сожалению, отечественные аналоги этих журналов пока отсутствуют.

Автор благодарен сотрудникам кафедры неорганической химии Химического факультета и Факультета наук о материалах МГУ за помощь в работе над обзором и плодотворные дискуссии. Особую признательность автор выражает А.В.Лукашину, А.Г.Вересову, А.Р.Каулю и Е.А.Гудилину.

## Литература

1. M. Van Rossum. *Microelectron. Eng.*, **34**, 125 (1996)
2. E. Suhir. *Microelectron. J.*, **31**, 839 (2000)
3. N. Yamazoe, N. Miura. In *Chemical Sensor Technology*. (Ed. S. Yamanchi). Kidansha, Tokyo, 1992
4. H. Ohno. *Science*, **291**, 840 (2001)
5. H. Koinuma, H. N. Aiger, Y. Matsumoto. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **1**, 1 (2000)
6. Y. K. Yoo, X.-D. Xiang. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, R49 (2002)
7. Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 731 (2003)
8. Yu. D. Tretyakov. *Z. Phys. Chem.*, **207**, 93 (1998)
9. Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **388**, 1 (2003)
10. Н.Н.Олейников, Е.А.Гудилин, Ю.Д.Третьяков. В кн. *Российская наука. Выстоять и возродиться*. Наука, Москва, 1997
11. Ю.Д.Третьяков. *Твердофазные реакции*. Химия, Москва, 1978
12. Ю.Д.Третьяков. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1965
13. Yu. D. Tretyakov, N. N. Oleynikov, O. A. Shlyaktin. *Cryochemical Technology of Advanced Materials*. Chapman and Hall, London, 1997
14. Yu. D. Tretyakov, O. A. Shlyakhtin. *J. Mater. Chem.*, **9**, 1 (1999)
15. Ю.Д.Третьяков, А.П.Можаяев, Н.Н.Олейников. *Основы криохимической технологии*. Высшая школа, Москва, 1987
16. С.В.Наумов, А.П.Можаяев, И.В.Гордеев, Я.А.Кеслер, Н.А.Фомкин, В.И.Першин. *Журн. физ. химии*, **56**, 556 (1982)

<sup>†</sup> Обзор на эту тему<sup>115</sup> будет опубликован в следующем номере журнала «Успехи химии».

17. С.В.Елисеєва, О.В.Морозов, О.В.Котова, К.В.Аникин, А.Г.Витухновский, Н.П.Кузьмина. В кн. *XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. (Тез. докл.)*. Киев, 2003. С. 252
18. G.Wahl, Ch.Metz, S.Samoilenkov. *J. Phys. IV*, **11**, 3 (2001)
19. M.B.Romanov, I.E.Korsakov, A.R.Kaul, S.Yu.Stefanovich, I.A.Bolshakov, G.Wahl. *Adv. Mater.: J. CVD*, (2004) (in the press)
20. А.М.Абакумов, Е.А.Антипов, Л.М.Ковба, Е.М.Копнин, С.Н.Путилин, Р.В.Шпанченко. *Успехи химии*, **64**, 769 (1995)
21. Е.В.Антипов. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1997
22. А.М.Абакумов, М.Г.Розова, Е.А.Ардашникова, Е.В.Антипов. *Успехи химии*, **71**, 442 (2002)
23. А.М.Абакумов, М.Г.Розова, Е.В.Антипов. *Успехи химии*, **73**, 917 (2004)
24. А.Р.Кауль, О.Ю.Горбенко, А.А.Каменев. *Успехи химии*, **73**, 932 (2004)
25. Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин. *Успехи химии*, **69**, 3 (2000)
26. Yu.D.Tretyakov, E.A.Goodilin. *J. Inorg. Chem.*, **46** (Suppl. 3), 203 (2001)
27. О.Ю.Горбенко, А.Р.Кaul, N.A.Babushkina, L.M.Belova, V.Guettler. *Aust. J. Phys.*, **52**, 269 (1999)
28. N.A.Babushkina, L.M.Belova, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, A.A.Bosak, V.I.Ozhegin, K.I.Kugel. *Nature (London)*, **391**, 159 (1998)
29. Ю.Д.Третьяков. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **21**, 693 (1985)
30. Ю.Д.Третьяков, Ю.Д.Метлин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **36**, 265 (1991)
31. А.В.Лукашин, С.В.Калинин, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **369**, 781 (1999)
32. А.В.Лукашин, Н.Г.Журавлева, А.А.Елисеєв, С.В.Калинин, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **383**, 504 (2002)
33. А.В.Лукашин, М.В.Чернышева, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **388**, 200 (2003)
34. М.П.Никифоров, М.В.Чернышева, А.В.Лукашин, А.А.Вертегел, Ю.В.Максимов, С.В.Новичихин, И.П.Суздаев, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **391**, 53 (2003)
35. A.V.Lukashin, A.A.Vertegel, A.A.Eliseev, M.P.Nikiforov, P.Goernert, Yu.D.Tretyakov. *J. Nanopart. Res.*, **5**, 455 (2003)
36. Ю.Д.Третьяков, А.В.Лукашин, А.А.Елисеєв. *Успехи химии*, **73**, 974 (2004)
37. M.M.Shatruk, K.A.Kovnir, A.V.Shevelkov, I.A.Presniakov, B.A.Popovkin. *Inorg. Chem.*, **38**, 3455 (1999)
38. L.N.Reshetova, J.V.Zaikina, A.V.Shevelkov, K.A.Kovnir, M.Lindsjo, L.Kloo. *S. Anorg. Allg. Chem. B*, **628**, 2145 (2002)
39. A.V.Olenev, O.S.Oleneva, M.Lindsjo, L.Kloo, A.V.Shevelkov. *Chem. Eur. J.*, **9**, 3201 (2003)
40. W.Schottky, C.Wagner. *Z. Phys. Chem. B*, **11**, 163 (1931)
41. Ю.Д.Третьяков. *Химия нестехиометрических окислов*. Изд-во МГУ, Москва, 1974
42. Yu.D.Tretyakov, A.F.Maierova, Yu.M.Berezovskaya. In *Electrical Properties of Oxide Materials*. (Eds J.Nowothy, C.C.Sorroll). Trans. Tech. Publ., Zürich, 1997. P. 283
43. О.А.Малых, А.П.Можаяев, В.П.Шабатин. *Вестн. МГУ. Сер. Химия*; деп. ВИНТИ, № 2543-85 (Москва, 1985)
44. J.S.Anderson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **12**, 1335 (1973)
45. Е.А.Гудилин. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 2003
46. Н.Н.Крот, А.Д.Гельман. *Докл. АН СССР*, **177**, 124 (1967)
47. Н.Б.Михеев. *Журн. неорг. химии*, **47**, 558 (2002)
48. Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1266 (1994)
49. Ю.М.Киселев. *Журн. неорг. химии*, **48**, 2050 (2003)
50. Yu.A.Koksharov, V.A.Avdei, V.D.Dolzenko, Yu.M.Kiselev. *Mendeleev Commun.*, 2004 (in the press)
51. А.Н.Кузнецов, П.И.Науменко, Б.А.Поповкин, Л.Клоо. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1989 (2003)
52. А.И.Баранов, А.В.Шевелков, А.В.Оленев, В.А.Поповкин, Л.Клоо. In *High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering MSU HTSC-VI*. Moscow; St. Petersburg, 2001. PIII-11
53. A.I.Baranov, L.Kloo, A.V.Olenev, B.A.Popovkin, A.I.Romanenko, A.V.Shevelkov. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12375 (2001)
54. L.L.Hench. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1705 (1998)
55. W.Suchanek, M.Yoshimura. *J. Mater. Res.*, **13**, 94 (1998)
56. А.Г.Вересов, В.И.Путляев, Ю.Д.Третьяков. *Рос. хим. журн.*, **44**, 32 (2000)
57. S.V.Dorozhkin, M.Epple. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 3130 (2002)
58. В.П.Орловский, Г.Е.Суханова, Ж.А.Ежова, Г.В.Родичева. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **36**, 683 (1991)
59. M.Vallet-Regi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 97 (2001)
60. R.H.Doremus. *J. Mater. Sci.*, **27**, 285 (1992)
61. M.Bohner. *Eur. Spine J.*, **10**, 114 (2001)
62. K.DeGroot. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 943 (1991)
63. Т.Каназава. *Неорганические фосфатные материалы*. Научная думка, Киев, 1998
64. А.Г.Вересов. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2003
65. А.В.Соин, А.Г.Вересов, В.И.Путляев. *Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. Сер. Материаловедение*, **112**, 36 (2002)
66. A.Ito, N.Kanzaki, K.Onuma, G.Treboux, S.Tsutsumi. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4189 (2000)
67. E.D.Eans, A.W.Hailer. *Calcif. Tissue Int.*, **66**, 449 (2000)
68. Г.В.Родичева, В.П.Орловский, В.И.Привалов, С.М.Баринов, Ф.Рустикелли, С.Оскарссон. *Журн. неорг. химии*, **46**, 1798 (2001)
69. K.S.TenHuisen, P.W.Brown. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2813 (1999)
70. A.G.Veresev, N.V.Plohih, O.V.Sinitsina, V.I.Putlyayev, Yu.D.Tretyakov. In *Solid State Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Oslo, Norway 2001. P. 109
71. K.S.Suslick, G.J.Price. *Ann. Rev. Matls. Sci.*, **29**, 295 (1999)
72. T.J.Meson. *Ultrasonics Sonochem.*, **10**, 175 (2003)
73. M.Chanon, J.L.Luche. In *Synthetic Organic Chemistry*. (Ed. J.-L.Luche). Plenum, New York, 1998. P. 376
74. M.A.Margulis. *Sonochemistry and Cavitation*. Jordon and Breach, Luxemburg, 1995
75. K.Yang, J.Zhu, J.Zhu, S.Huang, X.Zhu Ma. *Mater. Lett.*, **57**, 4639 (2003)
76. K.S.Suslick, M.Fang, T.Hyeon. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11960 (1996)
77. Н.А.Тяпунина, Е.К.Наими, Г.М.Зиненкова. *Действие ультразвука на кристаллы с дефектами*. Изд-во МГУ, Москва, 1999
78. О.В.Бубновская. Дис. канд. физ.-мат. наук. МГУ, Москва, 1997
79. А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **48**, 42 (2003)
80. А.Е.Баранчиков, А.Н.Баранов, В.К.Иванов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Solid State Ionics*, **141–142**, 689 (2001)
81. В.М.Кузнецов, А.Н.Баранов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **352**, 355 (1997)
82. Б.Б.Ханукаев, Н.С.Ханукаева. *Журн. физ. химии*, **72**, 1607 (1998)
83. О.В.Абрамов. *Воздействие мощного ультразвука на жидкие и твердые металлы*. Наука, Москва, 2000
84. А.В.Кулемин. *Ультразвук и диффузия в металлах*. Металлургия, Москва, 1978
85. В.М.Кузнецов. Дис. канд. хим. наук. ИОНХ, Москва, 1999
86. А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **48**, 1828 (2003)
87. А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Г.П.Муравьева, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, (2004) (в печати)
88. R.Walton. *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 230 (2002)
89. П.Е.Мескин, А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Э.В.Кистерев, А.А.Бурухин, Б.Р.Чурагулов, Н.Н.Олейников, Ш.Комарнени, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **389**, 207 (2003)
90. Р.Е.Мескин, Y.V.Kolenko, A.E.Baranchikov, V.K.Ivanov, B.R.Churagulov, N.N.Oleynikov. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **389**, L8.12.1 (2004)
91. R.V.Decareau. *Microwaves in the Food Processing Industry*. Academic Press, New York, 1985
92. *Microwave Processing of Materials*. (Ed. D.E.Stein). National Academy Press, Washington, DC, 1994
93. E.T.Thostenson, T.-W.Chou. *Composites, A*, **30**, 1055 (1999)

94. А.С.Ванецев. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2004
95. P.Kalyani, N.Kalaiselvi, N.G.Renganathan. *J. Power Sources*, **123**, 53 (2003)
96. R.K.Sahu, M.L.Rao, S.S.Manoharan. *J. Mater. Sci.*, **36**, 4099 (2001)
97. R.E.Newnham, S.J.Jang, M.Xu. *Ceram. Trans.*, **21**, 51 (1991)
98. M.Kato, K.Sakakibara, Y.Koike. *Appl. Supercond.*, **5**, 33 (1997)
99. B.Vaidyanathan, D.K.Agrawal, T.R.Stout, Y.Fang. *Mater. Lett.*, **42**, 207 (2000)
100. H.Yan, X.Huang, L.Chen. *J. Power Sources*, **81–82**, 647 (1999)
101. Y.-F.Liu, X.-Q.Liu, G.Y.Meng. *Mater. Lett.*, **48**, 176 (2001)
102. R.K.Satu, M.L.Rao, S.S.Manoharan. D.Elefant, P.Verges, A.Gueth, C.M.Schneider. *J. Mater. Res.*, **17**, 3090 (2002)
103. Y.-P.Fu, K.-Y.Pan, C.-H.Lin. *J. Alloys Compd.*, **349**, 228 (2003)
104. J.-J.Zhu, J.-M.Zhu, X.-H.Liao, J.-L.Fang, M.-G.Zhou, H.Y.Chen. *Mater. Lett.*, **53**, 12 (2002)
105. T.Kodaira, K.Miyazawa, T.Ikeda, Y.Kiyozumi. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29**, 329 (1999)
106. D.Huo, J.Zhang, Z.Xu, Y.Yang, H.Yang. *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 510 (2002)
107. J.P.Cheng, D.K.Agrawal, S.Komarneni, M.Mathias, R.Roy. *Mater. Res. Innovat.*, **1**, 44 (1997)
108. M.H.Bhat, A.Miura, P.Vinatier, A.Levasseur, K.J.Rao. *Solid State Commun.*, **125**, 557 (2003)
109. M.Higuchi, K.Katayama, Y.Azuma, M.Yukawa, M.Suhara. *J. Power Sources*, **119–121**, 258 (2003)
110. W.Yang, A.Chang, B.Yang. *J. Mater. Synth. Proc.*, **10**, 363 (2002)
111. R.Subasri, T.Mathews, O.M.Sreedharan, V.S.Raghunathan. *Solid State Ionics*, **158**, 199 (2003)
112. M.Gasnier, A.Petit, M.-F.Gardette, E.Riviere, S.Launay, A.Dworkin, S.Toscani. *J. Alloys Compd.*, **309**, 219 (2000)
113. M.Gasnier, J.Osterero, A.Petit. *J. Alloys Compd.*, **275/277**, 41 (1998)
114. П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 960 (2003)
115. Р.Б.Васильев, Л.И.Рябова, М.Н.Румянцева, А.М.Гасков. *Успехи химии*, **73**, 1019 (2004)
116. Ю.Д.Третьяков, Т.Е.Осыкина, А.Л.Винокуров. *Материаловедение*, **9**, 47 (2000)
117. А.Л.Винокуров, О.А.Шляхтин, А.В.Орлов, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **384**, 634 (2002)
118. Н.Г.Журавлева, А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. Сер. Материаловедение*, **18**, 11 (2000)
119. А.В.Лукашин, А.С.Вячеславов, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **385**, 71 (2002)
120. D.O.Charkin, P.S.Berdonosov, A.M.Moisejev, R.R.Shagiakhmetov, V.A.Dolgikh, P.Lightfoot. *J. Solid State Chem.*, **146**, 527 (1999)
121. P.S.Berdonosov, D.O.Charkin, A.M.Kusainova, C.H.Hervoches, V.A.Dolgikh, P.Lightfoot. *Solid State Sci.*, **2**, 553 (2000)
122. Л.Г.Бычкова, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, В.П.Зломанов. *Fizika*, **7**, 621 (2002)
123. V.P.Zlomanov. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **16**, 368 (2003)
124. L.V.Yashina, V.I.Shtanov, Z.G.Yanenko. *J. Cryst. Growth*, **252**, 68 (2003)
125. N.V.Lyskov, Yu.G.Metlin, V.V.Belousov, Yu.D.Tretyakov. *Solid State Ionics*, **166**, 207 (2004)
126. А.Г.Дедов, Ю.В.Иванина, В.А.Кецко, Е.В.Кругляков, Н.Т.Кузнецов, А.С.Локтев, И.И.Моисеев, Н.Н.Олейников, К.В.Пархоменко. *Хим. технология*, **2**, 8 (2003)
127. A.Burukhin, O.Brylev, P.Hany, B.R.Churagulov. *Solid State Ionics*, **151**, 259 (2002)
128. O.A.Brylev, O.A.Shlyakhtin, A.V.Egorov, T.L.Kulova, A.M.Skundin, S.V.Pouchko. *NATO Sci., Ser. II*, **61**, 497 (2002)
129. A.V.Egorov, O.A.Brylev, O.A.Shlyakhtin, T.L.Kulova, A.M.Skundin, Yu.D.Tretyakov. *NATO Sci., Ser. II*, **61**, 633 (2002)
130. Д.Д.Зайцев, П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков, М.Янзен. *Неорганические материалы*, **39**, 12, 1869 (2003)
131. A.S.Sinitsky, A.V.Knot'ko, Yu.D.Tretyakov. *Solid State Ionics*, (2004) (in the press)
132. A.S.Karpov, J.Nuss, M.Jansen, P.E.Kezin, Y.D.Tretyakov. *Solid State Sci.*, **5**, 1277 (2003)
133. R.H.Reuss, B.R.Chalamala. *MRS Bull.*, **28**, 11 (2003)
134. S.A.Chambers, Y.K.Yoo. *MRS Bull.*, **28**, 10 (2003)
135. N.Hampp. *Chem. Rev.*, **100**, 1755 (2000)

## DEVELOPMENT OF INORGANIC CHEMISTRY AS A FUNDAMENTAL BASE FOR THE DESIGN OF NEW GENERATIONS OF FUNCTIONAL MATERIALS

**Yu. D. Tretyakov**

*Department of Chemistry and Department of Materials Sciences*

*M.V.Lomonosov Moscow State University*

*Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939–0998*

The lines of scientific research in inorganic chemistry related directly to the design of new functional materials are analysed. Attention is focused on the sections of inorganic materials chemistry which develop most intensively at the Chair of Inorganic Chemistry of the Department of Chemistry and at the Higher School of Materials Science of the Moscow State University during the last decade.

Bibliography — 135 references.

*Received 9th March 2004*