На правах рукописи

**Буслаева Елена Юрьевна**

# СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ИЗОПРОПАНОЛ КАК ВОССТАНОВИТЕЛЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

02.00.01 – неорганическая химия

## АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание учёной степени*

*доктора химических наук*

Москва 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук –

Институте общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова РАН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
**Ильин Евгений Григорьевич**

доктор физико-математических наук
**Никитин Лев Николаевич**

доктор химических наук, профессор
**Пономаренко Анатолий Тихонович**

Ведущая организация Московский Государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет

Защита состоится 8 апреля 2009 года в 11.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при ИОНХ РАН по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31.

Автореферат разослан «____» марта 2009 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета

Д 002.021.01 при ИОНХ РАН

кандидат химических наук Генералова

Надежда Борисовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Неорганические оксиды – давно и интенсивно изучаемые соединения в связи с широким спектром их практического использования. Уникальные физические характеристики неорганических оксидов (магнитные, оптические, электрические и т.п.) обусловливают постоянный интерес к исследованиям их строения и реакционной способности. В этой области химического материаловедения выделяется несколько проблем, привлекающих внимание исследователей: это - разработка методов получения субоксидов, формирование кластерных структур; тонкое регулирование кислородной стехиометрии фаз переменного состава; методы регулирования состава и структуры приповерхностных слоев монокристаллов оксидов сложного состава; интеркалирование в оксидные матрицы, в том числе органических соединений, водорода и т.п.; проведение регулируемого восстановления сложных оксидов с целью получения веществ с заданным соотношением d-элементов в различных степенях окисления и др.

Известно, что небольшие изменения в составе бинарных оксидов могут приводить к кардинальным изменениям электрофизических характеристик и других физических свойств. Многие уникальные физические характеристики оксидов (электрические, магнитные, оптические) обусловлены их нестехиометрией (дефектностью).

Величина кислородной нестехиометрии определяет величину и тип проводимости, температуру переходов неметалл-металл и $T_C$ перехода в сверхпроводящее состояние в ВТСП оксидах и ряд других свойств. Существует корреляция между типом магнитного упорядочения (величиной магнитной восприимчивости) и индексом при кислороде в оксидах, обладающих магнитными свойствами. Кроме физических

свойств, существенно зависит от нестехиометрии и реакционная способность твердых оксидов (в частности, каталитическая активность): это относится к реакциям твёрдое - твёрдое, твёрдое - газ и твёрдое - жидкость. Изменение кислородной стехиометрии оксидов в мягких условиях без внесения примесей - важная задача современного материаловедения.

В то же время, число методов воздействия на оксиды ограничено и определяется классическими реакциями, открытыми более века назад; их возможности хорошо изучены и позволяют решать ряд задач, но далеко не все. Поэтому поиск новых подходов к проблеме кислородной стехиометрии, в особенности сложных оксидов, является актуальным.

Восстановление оксидов – один из методов получения металлических наночастиц, являющихся основой (сырьем) для ряда направлений нанотехнологий. Используемые чаще всего для этих целей комплексные гидриды щелочных металлов имеют ряд недостатков. Прежде всего, это – высокая стоимость, которая сдерживает полупромышленное методы производства наночастиц. Наиболее часто используемый для этих целей газообразный водород, помимо известных недостатков, становится дефицитным сырьем в связи с развитием водородной энергетики.

Все это обуславливает необходимость поиска новых нетрадиционных восстановителей, не имеющих указанных недостатков. Именно таким восстановителем является сверхкритический изопропанол (СКИ).

Широко известны уникальные свойства сверхкритических флюдов (СКФ) (проникающие, сольватирующие, экстракционные и т.п.). Мы предположили, что наличие этих свойств должно привести к изменению реакционной способности флюида, причем не только количественному (например, реакция была медленной, а стала быстрой), но и к появлению новых реакций, неизвестных для данного вещества в докритическом

состоянии вещества. Однако подобные реакции для традиционных соединений, используемых в качестве сверхкритических флюидов, практически неизвестны. Уникальные свойства сверхкритического изопропанола, его способность гидрировать двойные связи органических соединений и гидрогенизировать одинарные, в том числе связи C-N, C-O, C-P, C-S, обнаружены более 20 лет назад*. Было установлено, что СКФ-спирты по реакционной способности по отношению к одному и тому же субстрату различаются очень сильно и, например, по гидрирующей способности располагаются в следующем порядке $(CH_3)_2CHOH > C_2H_5OH > CH_3OH$.

Это открытие позволило нам начать исследование восстановительных свойств сверхкритического изопропанола как наиболее активного в реакциях с простыми и сложными неорганическими оксидами. Предполагалось решить ряд задач, связанных с неорганическими оксидами, как простыми, так и сложными, исследовать реакционную способность простых неорганических оксидов, изучить влияние СКИ на кислородную стехиометрию сложных оксидов.

**Цель работы** состояла в изучении взаимодействия сверхкритического изопропанола с неорганическими оксидами, как простыми, так и сложными, включая наночастицы оксидов металлов, локализованные в полимерных матицах (и на поверхности микрогранул синтетического опала).

** Губин С.П., Кирилец В.М., Меньшов В.И. и др.// Изв. Ан СССР. Сер. Хим. 1983. № 12. с.2853-2836; Губин С.П., Кирилец В.М., Меньшов В.И. и др.// Изв. Ан СССР. Сер. хим. 1985. № 9. с.2159-2160.*

**<u>В работе решался следующий круг задач</u>:**

- Важнейшей задачей исследования была разработка методики работы со сверхкритическим изопропанолом в обычных лабораторных условиях.

-Создание уникальной ампульной методики. Она позволяет провести восстановление сразу 6 образцов в лабораторных условиях в запаянных стеклянных ампулах, исключив контакт флюид-материал контейнера, контролировать P-T условия в автоклаве.

- Изучение взаимодействия простых и сложных неорганических оксидов со сверхкритическим изопропанолом.

- Изучение реакций сложных неорганических оксидов со СКИ.

- Исследование взаимодействия монокристаллов простых и сложных оксидов со сверхкритическим изопропанолом. Выявление возможностей СКИ влиять на кислородную стехиометрию.

-Изучение взаимодействия с СКИ наночастиц оксидов, стабилизированных в полиэтиленовой матрице.

- Исследование взаимодействия наночастиц оксидов металлов, локализованных в матрице синтетического опала.

**<u>Научная новизна работы</u>** заключается в открытии нового универсального восстановителя неорганических соединений – сверхкритического изопропанола.

На примере неорганических оксидов надежно установлено кардинальное скачкообразное изменение реакционной способности вещества при переходе в состояние сверхкритического флюида.

Впервые было показано, что сверхкритический изопропанол является не только средой для проведения реакций, но и реагентом в этих реакциях.

Открыты новые реакции простых оксидов с СКИ, которые не реализуются в докритической области спирта; были выявлены несколько типов реакций СКИ с простыми оксидами.

Впервые найдены условия количественного превращения оксида в гидроксид при взаимодействии с СКИ.

Впервые показана возможность протекания с СКИ реакций восстановления сложного оксида с образованием эвтектического сплава 2-х металлических компонентов; восстановления сложного оксида с образованием интерметаллида; селективного восстановления одного из компонентов сложного оксида с образованием тонкодисперсного металла, покрывающего дисперсный оксид второго компонента.

Новым является взаимодействие монокристаллов сложных оксидов с изопропанолом в сверхкритических условиях.

Впервые показано, что сверхкритический флюид может менять кислородную стехиометрию, то есть избирательно извлекать кислород из объема кристалла.

Разработан новый метод восстановления сверхкритическим изопропанолом наночастиц оксидов металлов и наночастиц некоторых солей металлов, стабилизированных в полиэтиленовой матрице. Агрегации наночастиц металла при этом процессе не происходит, образуются наночастицы металла, стабилизированные матрицей полиэтилена.

Разработан новый метод восстановления с помощью СКИ наночастиц оксидов и солей металлов, локализованных в матрице синтетического опала или на поверхности микрогранул оксида кремния.

**<u>Основные защищаемые положения.</u>**

- Новые реакции простых неорганических оксидов с изопропанолом в сверхкритической области.
- Общие закономерности химических превращений сложных оксидов под действием СКИ.

- Изменение кислородной стехиометрии действием СКИ на монокристаллы сложных оксидов СКИ, т.е. способность СКИ избирательно извлекать кислород из объема кристалла.
- Процесс восстановления сверхкритическим изопропанолом наночастиц оксидов металлов и солей металлов, стабилизированных в полиэтиленовой матрице.
- Процесс восстановления сверхкритическим изопропанолом наночастиц оксидов металлов и солей ряда металлов, локализованных в матрице синтетического оксида кремния.
- Сверхкритический изопропанол является универсальным восстановителем неорганических соединений.

**Научно-практическое значение работы.**

1. Разработаны препаративные методы восстановления простых оксидов сверхкритическим изопропанолом.
2. Созданы методики, позволяющие эффективно работать с СКИ в обычных лабораторных условиях.
3. Найдены оптимальные условия проведения реакций (температура, давление), соотношение реагентов в реакциях с оксидами.
4. Разработаны методы восстановления СКИ сложных оксидов. Получены дисперсные оксиды, покрытые пленкой тонкодисперсных металлов, которые могут служить в качестве катализаторов.
5. Разработан простой метод получения наночастиц металлов восстановлением СКИ наночастиц оксидов этих элементов, стабилизированных в полиэтиленовой матрице, in situ.
6. Разработан метод восстановления СКИ наночастиц оксидов, локализованных в матрице синтетического оксида кремния, без извлечения наночастиц из матрицы.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на следующих конференциях - на Международных конференциях: Международный конгресс по металлоорганической химии (Корфу, 2002), Международное совещание по производству полимеров (Тайрей, 2002). 6-ой Международный симпозиум по сверхкритическим флюидам (Версаль, 2003), 9-ое Международное совещание по сверхкритическим флюидам (Триест, 2004), I Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России» (Ростов-на-Дону, 2004), II Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюидный технологии: инновационный потенциал России» (Ростов-на-Дону, 2005), Международная конференция «Структурная химия частично упорядоченных систем. Наночастицы и нанокомпозиты» (Санкт-Петербург, 2006), III Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюидный технологии: инновационный потенциал России» (Ростов-на-Дону, 2006), Международная конференция по химии твердого вещества (SSC 2006) (Пардубицы, 2006), 8-ой Международный симпозиум по сверхкритическим флюидам (ISSF2006) (Киото, 2006), I Южноамериканская конференция по сверхкритическим флюидам PROSCIBA, 2007 (Фосс до Игуассу, 2007), Международная конференция по высоким давлениям (21 st AIRAPT and 45$^{th}$ EHPRG) (Катания, 2007), Международная конференция «Геометрия, Информация и теоретическая кристаллография наномира» (Санкт-Петербург, 2007), XVI Международная конференция по химической термодинамике в России RCCT 2007 (Суздаль, 2007); на семинаре в Институте им.Вейцмана (Израиль, Реховот, 2007).

На Всероссийских конференциях: Национальная конференция по росту кристаллов (Москва, 2002), VIII Всероссийского совещания «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов» (Санкт-Петербург,

2002), XII Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2006 (Москва, 2006), XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии «Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии» (Москва, 2007).

**Объем и структура диссертации,** Диссертация состоит из введения, 9 глав, выводов, заключения, списка цитируемой литературы (210 наимен.). Работа изложена на 175 страницах, содержит 17 рисунков и 8 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность диссертационной работы, сформулированы задачи и цели исследования.

**Глава 1 диссертации** (обзор литературы), состоящая из четырех частей, содержит описание совокупности экспериментальных данных, в которых в той или иной мере упоминается о возможности использования сверхкритических флюидов в качестве реагентов.

В первой части Главы 1 кратко рассмотрены реакции сверхкритической воды (гидротермальные синтезы), которая является реагентом, средой, а иногда и катализатором ряда реакций. Вторая часть Главы 1 включает описание реакций сверхкритической уксусной кислоты и ряда других соединений в сверхкритическом состоянии, в которых эти соединения участвуют в качестве реагентов. В третьей части Главы 1 рассмотрены отдельные примеры синтезов наночастиц, в которых сверхкритические флюиды выступают в качестве реагентов. Показано, что большая часть информации о получении наночастиц в СКФ связана с гидротермальными синтезами, в которых СКВ выступает в качестве среды для проведения реакций. Четвертая часть Главы 1 включает данные о сверхкритических спиртах, взаимодействующих с органическими и металлоорганическими соединениями. В этой части на основании литературных данных показано,

что СКФ-спирты по реакционной способности по отношению к одному и тому же субстрату различаются очень сильно и, например, по гидрирующей способности по отношению к кратным связям органических соединений, располагаются в следующем порядке $(CH_3)_2CHOH$ > $C_2H_5OH$ > $CH_3OH$, а по алкилирующей активности тех же соединений - в противоположном.

**Глава 2 диссертации** состоит из 3-х частей.

Первая часть Главы 2 состоит из 3-х разделов. Для проведения экспериментов при повышенных давлениях были разработаны два варианта автоклавных методик: с использованием запаянных ампул и открытых кварцевых контейнеров. В первом разделе рассматривается метод запаянных ампул, а во втором – метод открытых контейнеров. Показано, что оба метода могут быть применены для восстановления неорганических оксидов СКИ. При восстановлении оксидов в обоих методах переход в сверхкритическое состояние осуществлялся с помощью повышения температуры реактора и, одновременно, внутреннего давления флюида. Стандартные эксперименты в обоих вариантах проводились при температурах и давлениях, которые значительно (на 50-70$^0$C и более) превышали критические параметры изопропанола, чтобы выйти из области нестабильности, которая обычно появляется в области границы фазового перехода. При этом, очень важным моментом является следующее: соотношение количества спирта, оксида металла и полученного после отпайки внутреннего объема ампулы (или свободного объема автоклава во втором варианте - открытых кварцевых пробирок) должно было обеспечивать среднюю плотность изопропанола при достижении температуры СК-перехода близкой к 0.27 г/см$^3$ (критическая плотность этого вещества). В этом случае нагревание ампулы приводило к сохранению равновесия между жидким спиртом и его паром вплоть до его

критических параметров (235° С и 54 атм), а при дальнейшем нагревании давление возрастало примерно в соответствии с давлением критической изохоры. Эксперименты в запаянных ампулах позволяли работать в особо чистых условиях и избегать трудно контролируемого влияния стенок автоклава на ход процесса. В третьем разделе первой части описана визуальная методика исследования СК - процессов, примененная для выяснения вопроса о гетерогенности восстановления оксидов СКИ.*

Вторая часть Главы 2 включает описание методов получения оксидов наночастиц (прекурсоров), стабилизированных в полимерных матрицах, которые использовались в процессах восстановления СКИ. Процесс получения нанокомпозитов полиэтилен + металл (ПЭ + М) состоял из следующих этапов: получение наночастиц - прекурсоров оксидов (хлоридов, оксохлоридов), стабилизированных в ПЭ и восстановление СКИ полученных наночастиц в ПЭ**.** На первом этапе образцы оксидов наночастиц, стабилизированных в объеме полиэтиленовой матрицы, были синтезированы по методике получения наноматериалов, разработанной в лаборатории Химии наноматериалов ИОНХ РАН. Методика заключается в терморазложении металлсодержащих соединений (МСС) в раствор-расплаве полиэтилен-масло (Т=280-300$^0$С). Процесс ввода МСС в раствор-расплав полиэтилена осуществляется таким образом, чтобы разложение прекурсора проходило без дополнительного подвода МСС извне, что позволяет получать однородные наночастицы как по составу, так и по размерам. В качестве окислителей для получения наночастиц оксидов были использованы – кислород воздуха или 55% пероксид водорода.

** Этот метод применяется в ИОНХ РАН для визуального наблюдения изменений, происходящих при переходе в сверхкритическое состояние [В.М.Валяшко. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М. Наука. 1990. С.96.].*

На втором этапе была использована методика восстановления СКИ наноразмерных оксидов (в ряде случаев оксохлоридов и хлоридов) в полиэтиленовой матрице. В реакционный сосуд помещали 0.5 г полимерного металлсодержащего наноматериала, рассчитанное количество изопропилового спирта, образующуюся систему помещали в автоклав, в котором происходило восстановление вышеназванных наночастиц. Полученные твердые образцы наночастиц металлов, стабилизированные в полимере, высушивались на воздухе и исследовались методами, описанными в Главе 2 части 3.

Процесс получения нанокомпозитов «опаловая матрица + металл» (ОМ + М) состоял из четырёх основных этапов: синтез опаловых матриц по методу Штобера; заполнение пор ОМ концентрированными растворами солей различных металлов; термическая обработка пропитанных растворами солей металлов ОМ; восстановление продуктов термического разложения действием СКИ.

В третьей части Главы 2 описан комплекс методов, использованный для изучения состава, размеров и структуры неорганических соединений и органической фазы. После охлаждения и открытия ампул (в случае ампульного метода) или открытия автоклава (в случае открытых контейнеров) твердая фаза отфильтровывалась от жидкой и исследовалась методом РФА, ТГА, спектральными методами, наночастицы- дополнительно- методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Твердые продукты (простые и сложные оксиды) анализировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре «Geigerflex», Cu Kα - излучение, Ni фильтр и методом локального спектрального анализа (ЛРСА, MS-46, «Cameca»). Часть рентгенограмм порошкообразных и прессованных образцов, получали на дифрактометре «ДРОН-1.5» (CuKα1

– излучение, скорость сканирования 2 град/мин.). Положение дифракционных максимумов определяли с точностью до ±0.05 град. Исследования состава образцов, содержащих наночастицы, были выполнены на дифрактометре «ДРОН- 3» ($Cu_{K\alpha 1}$ – излучение, скорость сканирования 2 град/мин.) Положение дифракционных максимумов определяли с точностью до ±0.05 град.

Дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы выполняли на термоанализаторе STA- 409 «Netzsch» на воздухе в тиглях из платины или $Al_2O_3$. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 5 град/мин.

При взаимодействии монокристаллов с суперкритическими флюидами (СКФ) выявляются дефекты кристаллической структуры (дислокации, границы блоков и т.п.), поэтому перед спектральными измерениями все образцы были заново отшлифованы и отполированы.

Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометров "Specord M40" и "Hitachi-330", спектры кругового дихроизма (КД) - дихрографа " Mark-3S" (Jobin Yvon).

Размеры наночастиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке «JEM-100B» фирмы JEOL. Для этого исследуемый материал подвергали УЗ-диспергированию в вводно-спиртовом растворе и каплю дисперсии наносили на медную сетку, покрытую углеродной пленкой.

Жидкую фазу анализировали методами хроматографии и хроматомасс-спектрометрии. Для анализа жидкой фазы использовался хроматограф «Varian 3700”(колонка REOPLEX, t испарителя = t детектора = $100^0$C; t колонки = 30-$40^0$C) и хроматомасс-спектрометр «Automass - 150», (колонка OV-1 с внутренним диаметром 0,25мм, длина колонки 25м,

деление потока 1:40, V инжекции 0,2 мкл, температура испарителя $200^0$C, ионизация электронным ударом 70эВ).

**<u>В Главе 3 диссертации</u>** рассмотрены результаты взаимодействия оксида $\alpha$-$Bi_20_3$ с СКИ в сверхкритической и околокритической областях изопропанола. $\alpha$-$Bi_20_3$ был выбран в качестве модельного соединения, на примере которого изучались основные особенности и отличительные черты данной реакции. Известно, что $\alpha$-$Bi_20_3$ восстанавливается до металла в классической проточной системе в токе $H_2$ при температурах 500-$800^0$C.

Нами установлено, что в запаянной ампуле с изопропанолом образец $\alpha$-$Bi_20_3$ при достижении температуры 250-$270^0$C в течение 20-30 минут превращается в королек или порошок металлического висмута. Исследования показали, что взаимодействие $\alpha$–$Bi_2O_3$ с i-PrOH в области выше критической температуры протекает в соответствии с реакцией:

$\alpha$–$Bi_2O_3$ (тв.) +3 i-$C_3H_7OH$ (ф) → 2Bi (ж) + 3$(CH_3)_2C$=O (ф) + 3$H_2O$ (г)

После опытов металлический висмут представляет собой сферические частицы различного размера (диаметром от 1 мм до 0.001 мм).

Анализ жидкой фазы показал, что наряду с исходным изопропанолом в ней имеется ацетон в стехиометрическом соотношении с количеством образовавшегося Bi. Проведение эксперимента в специальной установке, позволяющей визуально наблюдать за ходом реакции показало, что достижение критической температуры для изопропанола сопровождается исчезновением мениска; на протяжении всей реакции какое-либо расслоение в системе отсутствует. При этом твердая фаза на дне ампулы сохраняется на протяжении всего времени эксперимента,

<u>Таким образом, найденная реакция представляет собой твердофазное восстановление оксида висмута до металлического висмута под действием СКИ.</u>

Были проведены эксперименты по взаимодействию $\alpha$-$Bi_20_3$ с изопропанолом в докритической области.

В первой серии опытов $Bi_2O_3$ кипятили в изопропаноле при атмосферном давлении в атмосфере аргона в течение 15-18 часов. Изменений состава твердой фазы и жидкой фазы, не обнаружено. Действительно, в соответствии с термодинамической оценкой, реакция

$\alpha$–$Bi_2O_3$ (тв.) + 3 i-$C_3H_7OH$ (ж) → 2Bi (тв.) + 3$(CH_3)_2C$=O (ж) + 3$H_2O$ (ж)

не должна протекать при температуре ниже $100^0$C.

Для второй серии опытов была использована термообработка в запаянных ампулах при T=160-220$^o$C.

Следует отметить, что взаимодействие i-$C_3H_7OH$ с оксидом висмута при температурах ниже критической 160-180$^o$C. хотя и приводит к изменению цвета образца, однако обнаружить присутствие металлического Bi или других фаз методом РФА не удается; очень малые количества металлического висмута в этих образцах были обнаружены методами ДТА и ТГА.

Можно полагать, что взаимодействие изопропанола с оксидом висмута начинается до достижения фазового перехода, но идет с очень малой скоростью. В таком случае увеличение времени реакции должно привести к более полному протеканию восстановления. Действительно, выдержка оксида висмута в спирте длительное время при 200$^o$C приводит к постепенному накоплению в образце металлической фазы.

В то же время, при температуре $250^0$C время 100%-ного реагирования $\alpha$–$Bi_2O_3$ с изопропанолом составляет всего 30 минут. Следовательно, данная реакция если и имеет место в докритической области, несомненно, резко ускоряется при переходе реагента в сверхкритическое состояние.

Таким образом, впервые установлено, что гетерогенная в своей основе химическая реакция - взаимодействие твердого оксида металла с флюидом

протекает с высокой скоростью при относительно низких температурах и приводит к получению металла.

**<u>В Главе 4 диссертации</u>** рассмотрено взаимодействие СКИ с простыми оксидами и обнаружен ряд особенностей найденных реакций. Она состоит из 2-х частей.

<u>В первой части Главы 4</u> рассмотрены реакции простых оксидов, легко вступающих во взаимодействие с СКИ; основным направлением таких реакций является восстановление до металлического состояния:

$$\mathbf{M_xO_y тв + i\text{-}PrOH фл \rightarrow M тв + (CH_3)_2C{=}O фл + H_2O(г)}$$

$$\mathbf{M_xO_y = CuO, CdO, HgO, Pb_xO_y, Sb_2O_3, Bi_2O_3, Co_xO_y, PtO_2, Ag_2O, TeO_2, Re_xO_y}.$$

При анализе твёрдых продуктов реакции наряду с фазой металла в ряде случаев фиксируется непрореагировавший исходный оксид, а также, по-видимому, нестехиометрические оксиды переменного состава. В жидкой фазе наряду с ацетоном в малых количествах (менее 1%) присутствуют продукты каталитических превращений спирта и ацетона в условиях реакции.

В этом ряду можно видеть оксиды металлов I – VIII групп Периодической системы, как правило, 3-его, (и реже - 2-ого) больших периодов. Известно, что эти оксиды восстанавливаются в токе водорода, но в значительно более жестких условиях (300–800$^0$C и выше). Очевидно, что разработанный метод имеет определенные преимущества перед классическим восстановлением водородом в проточной системе.

Кроме того, был выявлен ряд оксидов, которые не вступают в реакции с СКИ. Были обнаружены оксиды, после длительного контакта которых (16 часов) с СКИ, в твёрдых продуктах не наблюдается изменений по сравнению с исходным образцом. К ним относятся: **BaO, ZnO, $SnO_2$, $GeO_2$, $SiO_2$, $ZrO_2$, $HfO_2$, $CeO_2$, $Ga_2O_3$, $In_2O_3$, $Cr_2O_3$, NiO.** В этих случаях в

жидкой фазе после реакции не найдено даже следовых количеств ацетона. Всё это свидетельствует о том, что взаимодействия между указанными оксидами и СКИ в условиях эксперимента не происходит.

Во второй части главы 4 рассмотрены реакции СКИ с оксидами элементов, которые восстанавливаются до промежуточных степеней окисления. Было установлено, что ряд оксидов металлов переменной валентности (**$MoO_3$ , $V_2O_5$ , $MnO_2$ , $Mn_2O_3$ , $Fe_2O_3$)** восстанавливаются с помощью СКИ до промежуточных степеней окисления. Судя по составу жидкой фазы, они интенсивно реагируют с СКИ (найдены значительные количества ацетона). Рентгенофазовый анализ твердых продуктов показал, что идет восстановление до низших степеней окисления:

**$M_xO_y$тв + i-PrOHфл → $MO_{y-z}$тв + $(CH_3)_2C{=}O$фл +$H_2O$(г)**

**($M_xO_y$ : $MoO_3$ → $MoO_2$, $V_2O_5$ → $VO_2$, $MnO_2$ → $Mn_2O_3$ → $Mn_3O_4$, $Fe_2O_3$ → $Fe_3O_4$)**

Следует отметить, что увеличение времени реакции даже до 90 часов не привело к восстановлению этих оксидов до более низких степеней окисления. Возможно, что дальнейшее восстановление оксидов этих элементов может быть осуществлено в более жёстких условиях.

Из этой группы наиболее подробно было изучено взаимодействие оксидов марганца с СКИ. В отличие от висмута, порошкообразные оксиды марганца (III, IV) восстанавливаются до более низковалентного состояния Mn (II), но не полностью; продуктом реакции и в том, и в другом случае является смешанный оксид $Mn_30_4$ (гаусманит карточка 24-734):

**$MnO_2$ + i-$C_3H_7OH$ (ф) → $Mn_3O_4$ + $(CH_3)_2C{=}O$ (ф) +$H_2O$(г)**

Восстановления оксидов марганца до MnO не происходит.

Изучение взаимодействия оксидов Mn с изопропанолом проводили как в области докритических, так и суперкритических параметров состояния

спирта. Как и для оксида висмута, были проведены 3 серии опытов. Для проведения экспериментов использовали оксиды марганца «$MnO_2$» чда (по РФА представлял собой смесь $MnO_{1.88}$ \карточка 5-673\ и $MnO_2$ \ карточка 14-644\) и $Mn_2O_3$ (биксбит \карточка 31- 825\).

В первой серии опытов, как и в случае с оксидом висмута, различные образцы $Mn0_2$ кипятили в изопропаноле при атмосферном давлении в токе аргона в течение 15-18 часов. Изменений состава твердой и жидкой фазы не обнаружено. Следовательно, никаких окислительных процессов в системе $Mn0_2$ – изо-$C_3H_70H$ ( при $t \leq 83\ ^oC$, P= 1 атм.) не происходит.

Вторая серия опытов – нагревание компонентов в запаянных ампулах в докритических условиях, позволяющее контролировать исчезновение границы раздела фаз при достижении критических параметров. Соотношение оксид-спирт и объем ампулы подбирались таким образом, чтобы при достижении температур 170-220$^0$C система оставалась в докритической области параметров спирта.

Третья серия опытов – нагревание компонентов в запаянных ампулах в закритических условиях: соотношение оксид-спирт и объем ампулы в этом случае подбирались таким образом, чтобы при достижении температуры выше 235$^0$C система переходила в закритическую область параметров спирта.

Установлено, что при проведении процесса в закритической области в течение 1 часа происходит следующая основная реакция:

изо-$C_3H_70H$ (ф) + β $Mn0_2$ (тв) $\Rightarrow$ $(CH_3)_2CO$ (ф) + $Mn_30_4$ (тв) +$H_2O$(г)

Аналогичное превращение происходит и в случае $Mn_20_3$:

изо-$C_3H_70H$ (ф) + $Mn_20_3$ (тв) $\Rightarrow$ $(CH_3)_2CO$ (ф) + $Mn_30_4$ (тв) +$H_2O$(г)

Увеличение длительности экспериментов до 6 часов при температуре

$300^oC$ приводит к восстановлению исходных оксидов марганца до $Mn^{+2;}$, однако зафиксировать образование соответствующего оксида MnO не удаётся. В этих экспериментах конечным продуктом реакции является

$\alpha$ -$Mn(OH)_2$ – пирохроит:

изо-$C_3H_70H$ (ф) + $\beta$ $Mn0_2$ (тв) $\Rightarrow$ $(CH_3)_2C0$ (ф) + $Mn(0H)_2$ (тв)

Таким образом, СКИ восстанавливает оксиды марганца (+4, +3) до двухвалентного состояния, зафиксированного либо в виде смешанного окисла $Mn_30_4$, либо в виде гидроксида $Mn(0H)_{2.}$.

**<u>В Главе 5 диссертации</u>** рассмотрена новая реакция - образование гидроксидов при взаимодействии простых оксидов с СКИ. Впервые этот тип поведения оксидов был найден при взаимодействии оксидов Mn с СКИ - восстановление с присоединением водорода и образованием гидроксидов:

**$M_xO_y$тв + i-PrOHфл → $M(OH)_z$тв + $(CH_3)_2C$=Oфл**

Рентгенофазовый анализ твёрдого продукта реакции показал, что он на >80% состоит из пирохроита ($Mn(OH)_2$) + $\beta$-курнакита ($Mn_2O_3$). В дальнейшем, аналогичный продукт присоединения водорода в виде гидроксида $Nd(OH)_3$ (со 100% выходом) был обнаружен при изучении взаимодействия $Nd_2O_3$ с СКИ.

Это послужило поводом для систематического изучения взаимодействия СКИ с другими оксидами РЗЭ и подтверждением возможности присоединения активного водорода СКИ к связям металл-кислород с образованием гидроксидов, т.е. процессов гидрирования, которое было отмечено ранее для органических соединений с кратными связями.

Найдено, что при взаимодействии СКИ с **$Ln_2O_3$ (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb)** протекает присоединение водорода и образование гидроксидов:

**$Ln_2O_3$ (тв.) + *i*-PrOH (фл.) $\Rightarrow$ $Ln(OH)_3$ (тв.) + $(CH_3)_2C{=}O$ (фл.)**

Среди изученных нами оксидов РЗЭ не обнаружено заметного взаимодействия СКФ *i*-PrOH только с оксидом церия **$CeO_2$**.,

Необходимо отметить, что несмотря на практически одинаковые условия эксперимента, интенсивность взаимодействия зависит от природы РЗЭ. В выбранных условиях ($285^0$C, 16 часов) полное превращение (со 100% выходом) оксида в соответствующий гидроксид наблюдается только для лантана и неодима; в остальных случаях часть исходного оксида (20-40%) возвращается из реакции неизменной. На кривых ДТА и ТГ полученных продуктов значения тепловых эффектов и величина потери массы при нагревании образцов полностью соответствуют известному разложению $La(OH)_3$ и $Nd(OH)_3$ до соответствующих оксидов.

Открытая реакция в ряде случаев может иметь препаративное значение как удобный метод синтеза гидроксидов металлов из оксидов.

Таким образом, по реакционной способности при взаимодействии с СКИ в суперкритической области оксиды элементов I- VIII групп были разделены на четыре группы:

а) оксиды полностью восстанавливающиеся до металла (**CuO, CdO, $Pb_xO_y$, $TeO_2$, $Sb_2O_3$, $Bi_2O_3$, $Co_xO_y$, $Re_xO_Y$, $Ag_2O$, $PtO_2$**);

б) оксиды переменной валентности, восстанавливающиеся до промежуточных (низших) степеней окисления (**$V_2O_5$, $Fe_2O_3$, $MnO_2$, $Mn_2O_3$, $MoO_3$**);

в) оксиды **$Ln_2O_3$ (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb),** взаимодействующие с присоединением водорода и образованием гидроксидов;

г) оксиды, не восстанавливающиеся СКИ (**$Ga_2O_3$, $SnO_2$, ZnO, $In_2O_3$, $Cr_2O_3$, $WO_3$, $ZrO_2$, NiO, $CeO_2$, $SiO_2$, $GeO_2$**)

На примере реакций СКИ с оксидами висмута и марганца показано, что процесс на всем протяжении носит гетерогенный характер.

В результате проведенных экспериментов выявлено большое разнообразие направлений взаимодействия оксидов металлов с СКИ, найдены оригинальные направления, требующие дальнейшего развития. Их более углублённое изучение позволит понять роль сверхкритического состояния реагента в определении направления взаимодействия в гетерогенных реакциях.

**Глава 6 диссертации** посвящена реакциям СКИ со сложными оксидами металлов. Она состоит из 2-х частей. Сочетание двух различных оксидов в одном образце – тип материала, широко распространенный как в природе, так и среди искусственно созданных продуктов. Тонкое изменение их кислородной стехиометрии, избирательное восстановление одного из компонентов, направленное изменение морфологии и т.п. - задачи, на решение которых направлены усилия многих исследователей. Было важно оценить возможности СКИ при решении перечисленных задач.

Цель данной части работы состояла в определении круга реакций, протекающих в системе СКИ - сложный оксид. При исследовании взаимодействия СКИ с оксидами сложного состава был выявлен ряд особенностей протекания реакций.

В первой части Главы 6 описаны реакции, которые были найдены для бинарных оксидов, оба металла которых относятся к выявленной нами I группе, то есть оба элемента восстанавливаются СКИ до металла (табл.1).

Показано, что при восстановлении бинарных оксидов до металлов в зависимости от природы металла, возможно образование двух типов продуктов:

а) эвтектического сплава 2-х металлических компонентов, например:

$$Bi_2CdO_4 \rightarrow \langle Bi,Cd \rangle$$

**Таблица 1.** Состав образцов оксидных соединений до и после взаимодействия с СКИ при 280-285°С.

| Состав исходного образца | Состав твердой фазы после реакции РФА [ASTM] | Примечание |
|---|---|---|
| $Bi_2CdO_4$ | <Bi,Cd> Bi [5-519] + Cd[5-647] | Эвтектический сплав <Bi,Cd> |
| 30% $Bi_2O_3$ +70%$TeO_2$ | $Bi_2Te_3$ [8-27] + Te [4-554] | Образование интерметаллида |
| $Bi_{16}CrO_{27}$ | Bi [5-519] + $Cr_3O_4$ [12-559] + $Cr_5O_{12}$ [18-390] | Образование металла и оксида второго компонента |
| $Bi_2WO_6$ | Bi [5-519] + $WO_3$ [5-388] + $WO_{2.90}$[36-0102] + $WO_2$ [5-431] | |
| $Bi_4V_2O_{11}$, $BiVO_4$ | Bi [5-519] + $V_3O_7$ [27-940] + $V_6O_{13}$ [27-1318] | |
| $Bi_2Mo_3O_{12}$ | Bi [5-519] + $MoO_2$ [32-671] | |
| $Bi_2O_3 \cdot Co_2O_3$ | Bi [5-519] + Co [5-727] + CoO [9-402] | |
| $Bi_2O_3 \cdot 2Mn_2O_3$ | Bi [5-519] + MnO [7-230] | |
| $Bi_{12}SiO_{20}$ | Bi [5-519] + $Bi_{12}SiO_{20-z}$ | Изменение кислородной стехиометрии («экстракция» кислорода) |
| $Bi_{12}GeO_{20}$ | Bi [5-519] + $Bi_{12}GeO_{20-z}$ | |
| $Bi_{12}TiO_{20}$ | Bi [5-519] + $Bi_{12}TiO_{20-z}$ | |
| $Bi_4Ge_3O_{12}$ | Bi [5-519] + $Bi_4Ge_3O_{12-z}$ | |
| $Bi_2Mo_3O_{12}$ | Bi [5-519] + $Bi_2Mo_3O_{12-z}$ | |
| $PbMoO_4$ | Pb [4-686] + $PbMoO_{4-z}$, | |
| $NaBi(WO_4)_2$ | Bi [5-519] + $NaBiW_2O_{8-z}$ | |

б) образование интерметаллида:

$$[30\%\ Bi_2O_3 + 70\%TeO_2\ ] \rightarrow Bi_2Te_3$$

<u>Во второй части Главы 6</u> рассмотрены варианты восстановления сложных оксидов, один элемент которых относится к 1 группе (то есть полностью восстанавливается), а другой - ко 2-ой, к 3-ей или не восстанавливается СКИ совсем. При изучении восстановления таких оксидов были выявлены следующие варианты:

а) селективное восстановление с образованием прослоек металла внутри сложного оксида со слоистой структурой:

$Bi_2Mo_3O_{12} \rightarrow Bi_{мет.}$(прослойки между слоями $Bi_2Mo_3O_{12-\delta}$ )

в) селективное восстановление одного из компонентов сложного оксида с образованием высокодисперсного металла внутри структуры невосстанавливающегося оксида второго компонента (табл.1):

$$Bi_2WO_6 \rightarrow Bi + WO_3$$

$$Bi_{16}CrO_{27} \rightarrow Bi + Cr_2O_3$$

$$Bi_4Ge_3O_{12} \rightarrow Bi + GeO_2$$

$$Sb_4Ge_3O_{12} \rightarrow Sb + GeO_2$$

$$Bi_{12}MO_{20} \rightarrow Bi + MO_2$$

(где M = Si, Ge, Ti, V и др.)

Необходимо подчеркнуть, что реакции этого типа, демонстрируют возможность получения частиц металла (катализатора) на поверхности высокодисперсного пористого невосстанавливающегося оксида-носителя ($SiO_2$, $TiO_2$ и д.р.).

Рассмотренные выше отдельные примеры иллюстрируют, по-существу, неограниченные возможности СКИ направленно модифицировать оксидные материалы сложного состава. Реакции идут быстро, почти количественно и в мягких условиях.

СКФ-изопропанол, будучи эффективным восстановителем, обладает рядом преимуществ, присущих сверхкритическим флюидам: высокой проникающей способностью, легкостью преодоления гидрофобно-гидрофильных барьеров при сорбции на поверхности, высокими экстракционными свойствами, в том числе и из внутренних частей твердых тел и т.п.

В последующих главах диссертации эти привлекательные особенности СКИ использованы для того, чтобы расширить круг реакций, реализующих уникальные возможности этого метода в химии неорганических оксидов, например:

а) восстановление оксидов, находящихся в виде наночастиц внутри матрицы органического полимера или в межполостном пространстве микрогранул $SiO_2$ и б) особенности восстановления рассмотренных выше порошкообразных оксидов в виде пластин, вырезанных из соответствующих монокристаллов.

**В Главе 7 диссертации** описаны реакции СКИ с наночастицами оксидов металлов, находящихся в полиэтиленовой матрице (ПЭ).

Известно, что надмолекулярная структура полукристаллического полимера (например, полиэтилена высокого давления), содержит большое количество полостей и каналов микро - и наноразмеров, что не должно препятствовать доставке реагентов в области локализации наночастиц, и является залогом успешного проведения и изучения химических свойств наночастиц, локализованных в объеме полимера. Проницаемость пленок полиэтилена для газов различного состава достаточно хорошо изучена. Поэтому возможность проникновения газообразных химических агентов в полости, содержащие наночастицы, достаточно вероятна. Иначе обстоит дело с растворителями и растворами реагентов. Гидрофобный характер полиэтилена, наличие в порах остаточного количества масла (из-за

особенностей синтеза наночастиц) делают проникновение к наночастицам реагентов, растворённых в воде, весьма затруднительным. Поэтому одним из перспективных методов химических превращений одних классов соединений в другие в вышеописанной ситуации является воздействие на композиционные наноматериалы веществ в сверхкритическом состоянии. Уникальным образом сочетая в себе свойства газа высокого давления (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкости (высокая растворяющая способность), СКФ позволяют реализовать ряд процессов, протекающих с существенно более высокой эффективностью, чем при использовании обычных газов и жидкостей. Было предположено, что уникальные восстановительные свойства СКИ могут быть использованы для восстановления наночастиц изученных в предыдущих главах оксидов металлов, находящихся в полиэтиленовой матрице.

Трудно представить другой известный реагент, способный осуществлять такие превращения: ни водород, ни комплексные гидриды металлов для этого непригодны.

Возможности универсального метода получения и стабилизации металлсодержащих наночастиц в полиэтиленовой матрице, разработанного в лаборатории Химии наноматериалов ИОНХ РАН, достаточно велики. Исследователи, варьируя исходные соединения и матрицы-стабилизаторы, могут изменять состав вводимых наночастиц (металлы, оксиды, хлориды) и их концентрацию в широких пределах.

Но многое в этой технологии зависит от доступности соответствующих прекурсоров. Так, для получения наночастиц Fe, Co и Ni имеется широкий набор карбонилов и металлоорганических производных, пригодных для получения таких частиц. В то же время, для получения наночастиц тяжелых непереходных металлов использование металлорганических соединений весьма проблематично из-за их высокой токсичности.

Кроме того, наночастицы тяжелых непереходных металлов (Bi, Pb, Hg) как таковые, изучены значительно меньше, чем наночастицы других металлов. Прежде всего, были изучены реакции с СКИ наночастиц висмут (III) содержащих соединений (оксид, хлорид, оксохлорид) и наночастиц оксидов свинца и ртути в ПЭ; они были синтезированы по стандартной методике при термораспаде соответствующих солей в раствор-расплаве полиэтилена высокого давления. Полученные наночастицы были использованы в качестве прекурсоров для дальнейшего восстановления СКИ (табл. 2). Восстановление висмутсодержащих наночастиц СКИ осуществлялось по методике, отработанной ранее на порошковых материалах в открытых контейнерах. Показано, что СКИ способен проникать в полиэтиленовую матрицу, без ее разрушения, и восстанавливать локализованные в ней наночастицы в соответствии с реакциями, характерными для компактных порошков того же состава (рис. 1).

**Таблица 2.** Средние размеры металлсодержащих наночастиц до и после взаимодействия с СКИ.

| Прекурсоры | Состав исходных наночастиц | Средние размеры исходных наночастиц (нм) | Средние размеры наночастиц после СКИ |
|---|---|---|---|
| $Bi(CH_3COO)_3$ | $Bi_2O_3$ | 7 ± 1.5 | 7.5 ± 2 |
| $Bi(OH)_3$ | $Bi_2O_3$ | 5 ± 1 | 6.5 ± 1.5 |
| $BiCl_3 \cdot H_2O$ | BiOCl | 5 ± 2 | 6 ± 1.5 |
| $Pb(NO_3)_2$ | PbO | 13±2 | 14±3 |
| $Hg(CH_3COO)_2$ | HgO | 22 ± 3 | 23 ± 3 |

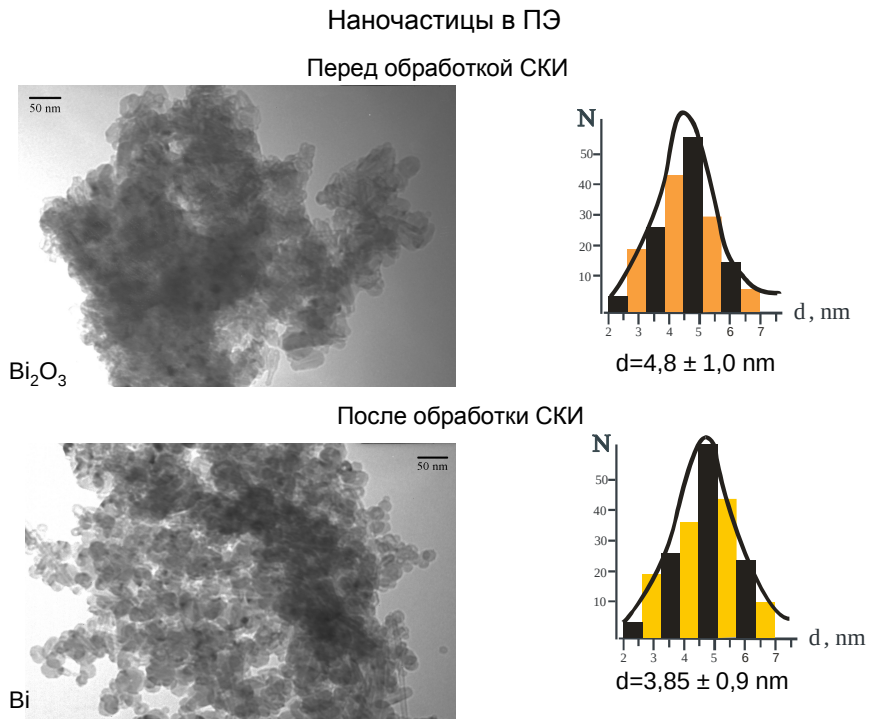



**Рис. 1.** *Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и распределения по размерам до и после обработки СКИ Bi-содержащих наночастиц в ПЭ.*

Аналогичные результаты получены при восстановлении наночастиц оксидов Pb и Hg. Установлено, что химическая модификация состава наночастиц внутри полимерной матрицы вышеописанными методами не приводит к значительному изменению среднего размера наночастиц (табл. 2). Из наночастиц оксидов переходных металлов наиболее впечатляющие результаты получены на примере оксидов рения состава $Re_xO_y$, полученных при разложении перрената аммония в раствор-расплаве ПЭ по стадартной методике. Данные ПЭМ и РФА, показали, что в образце после обработки СКИ содержатся наночастицы рения размером 3-6 нм.

Таким образом, оксиды металлов, входящие в 1-ую группу (восстанавливающиеся СКИ до металла) в виде наночастиц внутри ПЭ матрицы, при действии СКИ превращаются в металлические наночастицы.

Важно отметить, что обработка СКИ не затрагивает полимерную матрицу и позволяет получать такие металлические наночастицы, которые недоступны другими известными методами синтеза.

Далее было рассмотрено восстановление наночастиц оксидов переходных металлов в ПЭ, которые в виде порошка не восстанавливался СКИ до металла, а лишь до оксида промежуточной степени окисления. В качестве примера было выбрано восстановление наночастиц оксида железа $Fe_2O_3$ в ПЭ, полученных по стандартной методике.

Обработка исходных нанокомпозитов СКИ приводит во всех случаях к образованию наночастиц состава $Fe_3O_4$, что подтверждено данными РФА и ПЭМ.

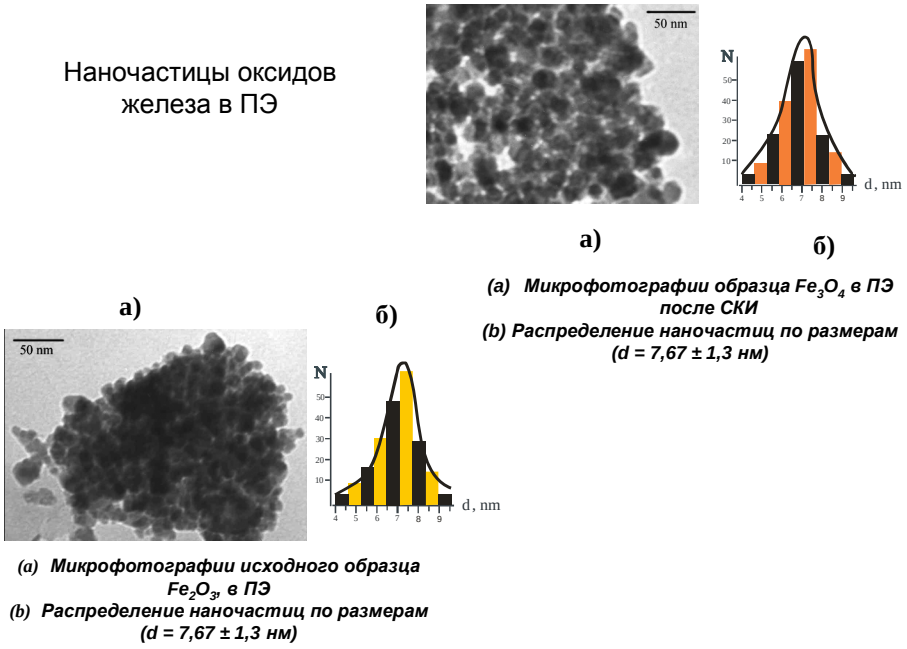



**Рис 2.** *Данные ПЭМ и распределение по размерам наночастиц оксидов железа до и после обработки СКИ.*

Таким образом, в результате проведенного исследования: был разработан метод восстановления с помощью СКИ наночастиц оксидов железа,

включенных в матрицу ПЭ; было показано, что восстановление протекает также как для компактных оксидов и что средний размер наночастиц после восстановления изменился незначительно.

**Глава 8 диссертации** посвящена исследованию получения наночастиц различных элементов, находящихся на поверхности микрогранул $SiO_2$ или внедренных в пустоты опаловых матриц. Глава состоит из 3-х частей.

Композиты на основе опаловых матриц (ОМ) используются для создания фотонных кристаллов различного применения.

ОМ получали многоступенчатой гидролитической поликонденсацией тетраэтоксисилана в спиртово-аммиачной среде с последующей седиментацией глобул кремнезема в отсутствие тепловых и механических воздействий. Опаловую структуру упрочняли температурной или гидротермальной обработкой. В зависимости от условий синтеза и методов упрочнения диаметр глобул $SiO_2$ в полученных образцах ОМ, по данным электронной микроскопии, составлял порядка 200-300 нм, при этом размер межсферических пустот не превышал 50-80 нм (рис. 3). Полученные образцы характеризовались как гексагональной, так и кубической плотнейшими упаковками сферических глобул кремнезема.

Процесс получения нанокомпозитов ОМ+металл состоял из следующих этапов: 1-пропитка ОМ концентрированными растворами солей-прекурсоров; 2-термическая обработка; 3-восстановление СКИ продуктов, заполняющих межсферные пустоты ОМ. В качестве прекурсоров использовали соли (как правило – нитраты) Bi, Ag, Cu, Au, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Eu, Ru, Sb, Te.

В первой части Главы 8 было, прежде всего, подробно рассмотрено образование наночастиц Bi.

Для этого ОМ пропитывали концентрированными (0.5-2М) растворами $Bi(NO_3)_3$ в присутствии многоатомных спиртов (маннита, глицерина) с

последующим термическим разложением основного нитрата висмута до высокодисперсного оксида висмута.

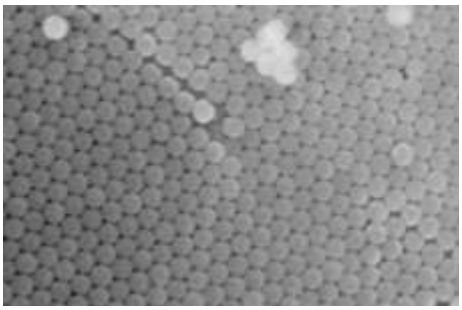
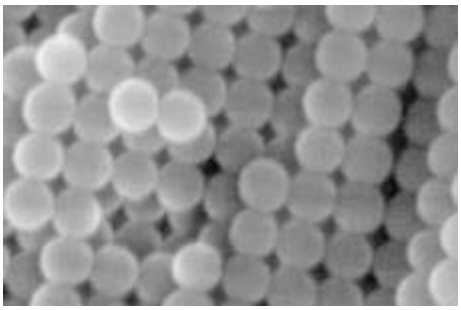
а  б 

**Рис 3.** *а)-гексагональная и б)-кубическая плотнейшие упаковки сферических глобул кремнезема ОМ.*

После пропитывания растворами $Bi(NO_3)_3$ образцы ОМ высушивали на воздухе при комнатной температуре. Термообработку проводили обычно при 450°С в течение 2 ч. По данным РФА и химического анализа, образцы после термообработки представляли собой композит ОМ + оксид металла (как правило, рентгеноаморфный).

На кривых ДТА таких образцов каких-либо заметных термических эффектов при нагревании до 800°С не выявлено. Тем не менее, например, косвенным доказательством присутствия рентгеноаморфного $Bi_20_3$, в пустотах ОМ является образование силикатов висмута в образцах после их отжига при 720°С (30 мин). Согласно РФА, в результате твердофазного взаимодействия аморфного $Bi_20_3$ с ОМ, в полном соответствии с литературными данными, образуется смесь силикатов висмута $Bi_4Si_3O_{12}$ (эвлитин) + $Bi_2SiO_5$ (метастабильный слоистый силикат висмута), наночастицы которых (20-30 нм) формируются на поверхности глобул $SiO_2$ ОМ.

Восстановление $Bi_20_3$ в ОМ до металлического висмута проводили СКИ при температурах до 300°С. Внешний вид образцов после их обработки в СКИ различается: восстановление образцов ОМ + $Bi(NO_3)_3$ или ОМ + $Bi_2O_3$, (рентгеноаморфный) приводит к образованию равномерно

окрашенных нанокомпозитов Bi + ОМ различного цвета (от темно-фиолетового до коричневого и зеленого), определяемого, по-видимому, размерами глобул $SiO_2$ ОМ и концентрацией наночастиц.

РФА подтвердил наличие элементного висмута в ОМ; по данным ЛРСА, содержание Bi в нанокомпозите Bi + ОМ не превышает 23 масс. %. На рис. 4 видно, что диаметр наночастиц висмута, находящихся в межсферических пустотах ОМ, равен 80 нм.

Восстановление солей и оксидов других металлов в ОМ до металлического состояния проводили СКИ при температурах до 300°С, полученные образцы исследовали методами РФА и ПЭМ. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили наличие в различных образцах после восстановления в СКИ элементных металлов в ОМ и приведены в таблице 3.

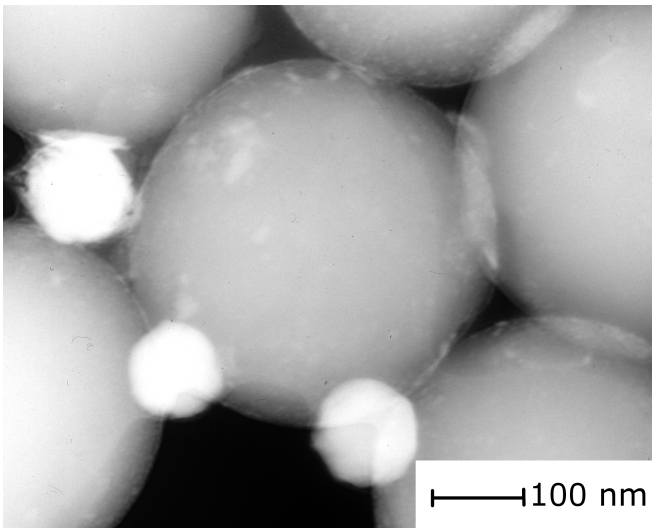



**Рис 4.** *Наночастицы висмута в пустотах опаловой матрицы*

Наиболее четкие данные РФА получены для композитов «ОМ+ Sb» (восстановление $SbCl_3$), «ОМ+ Ni» (восстановление $Ni(NO_3)_2$), «ОМ+ Ag» (восстановление $AgNO_3$), «ОМ+ Au» (восстановление $AuPPh_3NO_3$), «ОМ+

Cu» (восстановление $Cu(NO_3)_2$), «ОМ+ Co» (восстановление $Co(NO_3)_2$), «ОМ+ Te» (восстановление $H_2TeO_4$).

**Таблица 3.** Фазовый состав исходных образцов, после термической обработки (ТО) и после обработки СКИ (данные РФА)

| Исходный образец и (условия ТО) | После ТО | После восстановления в СКИ |
|---|---|---|
| ОМ+$Cu(NO_3)_2$(t=комн) | РАФ | Гало, CuO |
| ОМ+CuO (t=$500^0$C) | CuO | Гало, CuO |
| ОМ+$Au_xO_y$ (t=$450^0$C) | РАФ | Гало, Au |
| ОМ+$AuPPhNO_3$(t=комн) | Гало | Гало, Au |
| ОМ+$SbCl_3$(t=$170^0$C) | Гало | Sb |
| ОМ+$Bi(NO_3)_3$(t=комн) | РАФ | Bi |
| ОМ+$Bi_2O_3$(t=$500^0$C) | РАФ | Bi |
| ОМ+$Bi_2O_3$(t=$700^0$C) | $Bi_4Si_3O_{12}$, $Bi_2SiO_5$ | Bi |
| ОМ+$H_2TeO_4$(t=комн) | РАФ | Te |
| ОМ+$Fe_2O_3$(t=$450^0$C) | РАФ | $Fe_3O_4$, $Fe_2O_3$ |
| ОМ+$Co(NO_3)_2$(t=комн) | Гало | Co |
| ОМ+$Co(NO_3)_2$(t=$500^0$C) | $Co_3O_4$ | Co |
| ОМ+$Ni(NO_3)_2$(t=комн) | РАФ | Ni, NiO |
| ОМ+$Ni(NO_3)_2$(t=$450^0$C) | РАФ | Ni |

.

*Примечание: РАФ - рентгеноаморфная фаза*

Не происходит восстановления до металлического состояния солей или оксида цинка, то есть наночастицы оксида цинка ведут себя так же, как и порошкообразный оксид.

Во второй части Главы 8 рассмотрены результаты восстановления солей $Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $AuPPh_3NO_3$. Соли металлов были предварительно введены в пространство между сферическими глобулами кремнезёма путем пропитки исходной ОМ их растворами.

Установлено, что СКИ восстанавливает соли меди, серебра и золота в опаловой матрице до металлов; размеры наночастиц образовавшихся металлов не превышали размеров пустот ОМ и составляли около 40 нм при диаметре глобул $SiO_2$ опаловой матрицы порядка 260 нм.

В третьей части Главы 8 приведены результаты восстановления СКИ соединений железа, никеля, кобальта, импрегнированных в опаловую матрицу. Данные РФА приведены в таблице 3. Так же, как и в случае взаимодействия с компактным оксидом, не происходит восстановления до металла соединений железа (III), в композите «ОМ + соль железа(III)» ион железа восстанавливается только до $Fe_3O_4$ (магнетит). В то же время, соединения кобальта в опаловой матрице восстанавливаются до металла. Данные ПЭМ для композитов «ОМ + Co» показывают, что размеры наночастиц кобальта, находящихся как на поверхности наносфер кремнезёма, так и в межсферических пустотах ОМ, не превышают диаметр пустот ОМ, который составляет 80 нм.

Интересные результаты получены в случае использования для пропитки ОМ солей никеля. После соответствующей термообработки наночастицы оксида никеля восстанавливаются СКИ с образованием наночастиц металлического никеля. Этот результат противоречит тому, что мы наблюдали ранее на крупных порошках оксида никеля.

Известно, что наночастицы относятся к энергонасыщенным системам. Можно полагать, что этой избыточной энергии достаточно, чтобы изменить направление реакции - активировать восстановление наночастиц NiO.

Таким образом, использование СКИ позволяет весьма эффективно формировать металлсодержащие наночастицы в межсферических пустотах ОМ и на поверхности отдельных микрогранул $SiO_2$ .

**В Главе 9 диссертации** описаны результаты взаимодействия СКИ с оксидами в виде компактных образцов – пластин, вырезанных из монокристаллов. Глава стоит из 2-х частей. Уникальные возможности СКИ как восстановителя наиболее ярко проявились при исследовании сложных оксидов в виде монокристаллов. Работа проводилась на образцах силленитов, полученных в лаборатории физикохимии оксидов ИОНХ РАН.

Известно, что кислородная нестихиометрия оказывает значительное влияние на изменение свойств кристаллов. В случае силленитов отжиг в вакууме изменяет стехиометрию кристаллов не только по кислороду, но и, одновременно, по висмуту. Преимущество использования СКИ для этих целей состоит в том, что он позволяет избирательно «экстрагировать» только кислород из объема кристалла.

Известно, что сверхкритические флюиды способны извлекать из твёрдых субстратов без их разрушения иногда очень сложные органические или природные соединения (лекарственные вещества, красители и т.п.). Обычно это связывают с высокой проникающей способностью сверхкритических флюидов, обусловленной их высокой плотностью и низкой вязкостью. Было принципиально интересно посмотреть, в какой мере эта способность сохраняется в том случае, когда в качестве объекта «экстракции» выступают ионы кислорода кристаллической решетки

оксидов металлов. На какую глубину возможно проникновение флюида в кристаллическую решетку оксида? Исследование этого вопроса начали с обработки СКИ монокристалла $\alpha$–$Bi_2O_3$.

В первой части Главы 9 рассмотрено взаимодействие монокристалла оксида висмута. Найдено, что взаимодействие монокристалла $\alpha$–$Bi_2O_3$ так же, как в случае порошкообразного оксида висмута, приводит к образованию металлического висмута. На поверхности пластины обнаружен тонкий слой металлического висмута (рис. 5):

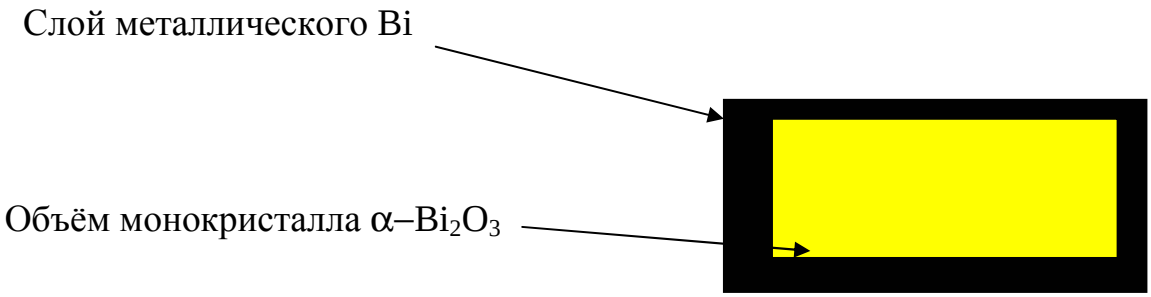



**Рис 5.** *Поперечный разрез пластины $\alpha$–$Bi_2O_3$ после реакции с СКИ.*

Толщину этого слоя можно регулировать изменением времени взаимодействия образца с СКИ.

Во второй части Главы 9 рассмотрены реакции сложных оксидов типа силленитов. Взаимодействие монокристалла $Bi_{12}Ti_{1-x}Mn_xO_{20}$ с СКИ демонстрирует возможность селективного «извлечения» кислорода из кристаллической решетки фазы со структурой силленита. Наблюдаемые изменения хорошо видны рис. 6. Исходный монокристалл $Bi_{12}Ti_{1-x}Mn_xO_{20}$ имеет зелёный цвет, обусловленный присутствием ионов $Mn^{5+}$ и $Mn^{4+}$ .

При изменении кислородной стехиометрии (например, отжиг в вакууме кристалла $Bi_{12}Ti_{1-x}Mn_xO_{20}$), происходит понижение степени окисления катионов марганца до +2 ($Mn^{5+}$ и $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$). Так как $Mn^{2+}$ не имеет в видимой области полос поглощения, то цвет кристалла изменяется с зелёного на желтый (обычный цвет нелегированных кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$).

Поверхностный слой металлического Bi:

Слой $Bi_{12}Ti_{1-x}Mn^{2+}{}_xO_{20-\delta}$ желтый (толщиной 0,5-1 мм)

Неизмененная часть монокристалла $Bi_{12}Ti_{1-x}Mn^{5(4)+}{}_xO_{20}$

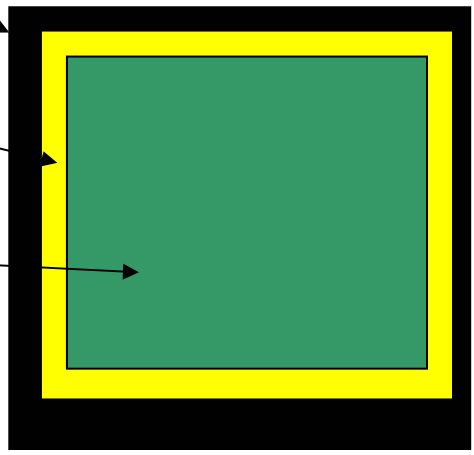


**Рис 6.** *Поперечный разрез пластины силленита после реакции с СКИ.*

Таким образом, была продемонстрирована возможность мягкого «извлечения» кислорода с образованием в приповерхностном слое нестехиометрического оксида:

$$Bi_{12}Ti_{1-x}Mn_x^{5+}O_{20+\delta} \rightarrow Bi_{12}Ti_{1-x}Mn_x^{2+}O_{20-\delta}$$

Для исследования изменения кислородной стехиометрии использовали и другие образцы в виде пластин (5 × 10 × 2 мм), вырезанных из монокристаллов $NaBiW_2O_8$<Cr>, $PbMoO_4$, $Bi_2(MoO_4)_3$, $Bi_{12}MO_{20}$ (M = Si (BSO), Ge (BGO), Ti (BTO)), а также монокристаллов BTO, легированных Cr, Cu, Ni, Co, V. Было найдено, что во всех случаях действие СКИ приводит к образованию на поверхности монокристаллических пластин тонкого слоя металлического висмута или свинца (для $PbMoO_4$). Поэтому, для изучения спектров поглощения кристаллов после воздействия СКФ изопропанола их заново полировали. Глубина поверхностного слоя металла составляет 0,1-0,2 мм. Под этим слоем расположен второй слой с

изменённой кислородной стехиометрией, который имеет толщину 0,5 – 2 мм. Глубина превращения зависит от времени контакта монокристалла с СКИ и температуры опыта. Были изучены следующие процессы восстановления поверхностного слоя монокристаллов под действием СКИ:

$NaBi(WO_4)_2$ → Bi (на поверхности) + $NaBiW_2O_{8-\delta}$

$NaBi(WO_4)_2$ <$Cr^{5+}$> → Bi (на поверхности) + $NaBiW_2O_{8-\delta}$ <$Cr^{4+}$>

$PbMoO_4$ →Pb (на поверхности) + $PbMoO_4$,

$Bi_{12}MO_{20}$ → Bi (на поверхности) + $Bi_{12}MO_{20}$,

(M=Si, Ge, Ti, Ga,V), $Bi_{12}Ti_{1-x}Mn_xO_{20}$, $Bi_{12}TiO_{20}$ (легированный Cr, Cu, Ni, Fe, V).

Проводившееся параллельно измерение спектров поглощения образцов показало, что, несмотря на то, что условия СКИ-обработки кристаллов идентичны, степень изменения поглощения образцов различного состава – различна. Наименьшее изменение величины поглощения наблюдается в спектрах BGO, имеющего наиболее совершенную решетку. И наоборот, наибольшие изменения демонстрируют спектры BTO, где число дефектов максимально. Таким образом, метод обработки монокристаллов сложных оксидов СКИ позволяет изменять кислородную стехиометрию, т.е. избирательно «экстрагировать» кислород из объема кристалла с образованием разного типа нестехиометрических оксидов.

## ВЫВОДЫ

1. Найдены уникальные свойства сверхкритического изопропанола как восстановителя неорганических оксидов, характерные для этого соединения только в сверхкритическом состоянии. Впервые установлено, что сверхкритический изопропанол является не только средой проведения реакций для неорганических соединений, но и реагентом-восстановителем.

2. Изучена реакционная способность простых и сложных неорганических оксидов со сверхкритическим изопропанолом. Впервые показано, что вещество в сверхкритическом состоянии радикально меняет свои свойства, реагируя, и весьма активно, с соединениями, с которыми оно не взаимодействует в докритической области.

3. Исследована реакционная способность простых неорганических оксидов в реакциях со сверхкритическим изопропанолом. На основе систематических исследований реакционной способности по отношению к сверхкритическому изопропанолу, порошкообразные оксиды элементов I - VIII групп были разделены на три группы:

а) оксиды, полностью восстанавливающиеся до металла (**CuO, CdO, $Pb_xO_y$, $TeO_2$, $Sb_2O_3$, $Bi_2O_3$, $Co_xO_y$, $Re_xO_y$, HgO, $Ag_2O$, $PtO_2$**);

б) оксиды переменной валентности, восстанавливающиеся до промежуточных (низших) степеней окисления (**$V_2O_5$, $Fe_2O_3$, $MnO_2$, $Mn_2O_3$, $MoO_3$**);

в) оксиды, не восстанавливающиеся СКИ *(***$Ga_2O_3$, $SnO_2$, ZnO, $In_2O_3$, $Cr_2O_3$, $WO_3$, $ZrO_2$, NiO, $CeO_2$, $SiO_2$, $TiO_2$, $GeO_2$**).

4. Открыта новая реакция – образование гидроксидов металлов за счет присоединения водорода из СКИ. Показано, что оксиды редких земель и марганца превращаются в гидроокиси с выходами, достигающими в отдельных случаях 100%.

5. Исследовано взаимодействие сложных оксидов со сверхкритическим изопропанолом. Установлены общие закономерности химических превращений сложных оксидов под действием СКИ:

а) восстановление сложного оксида с образованием эвтектического сплава 2-х металлических компонентов;

в) восстановление сложного оксида с образованием интерметаллида;

с) селективное восстановление одного из компонентов сложного оксида с образованием высокодисперсного металла и оксида второго компонента;

6. Показано, что форма оксидного материала (порошок, пластина монокристалла, наночастицы внутри полимерной матрицы или на поверхности микрогранул), не оказывает существенного влияния на направление процесса восстановления СКИ и выход продукта; оксид в любой форме можно легко восстановить в мягких условиях, что открывает широкие возможности использования этого метода в решении материаловедческих задач.

7. Проведено исследование взаимодействия пластин монокристаллов сложных оксидов с изопропанолом в сверхкритических условиях. Показано, что СКИ позволяет изменять кислородную стехиометрию внутренних ионов, т.е. избирательно извлекать кислород из объема кристалла.

8. С использованием высокой проникающей способности сверхкритических флюидов, разработан метод восстановления сверхкритическим изопропанолом наночастиц оксидов металлов и некоторых их солей, стабилизированных внутри полиэтиленовой матрицы. Показано, что СКИ легко проникает в матрицу полиэтилена, восстанавливая наночастицы исходных металлсодержащих соединений, до металлов. Установлено, что агрегации наночастиц металла при этом процессе не происходит, образуются изолированные друг от друга наночастицы металла, стабилизированные матрицей полиэтилена.

9. Изучено взаимодействие наночастиц оксида, оксохлорида и хлорида Bi, оксидов рения, оксидов свинца и ртути, оксида железа, локализованных в объеме полиэтиленовой матрицы, с изопропанолом в сверхкритическом состоянии. Показано, что СКИ восстанавливает локализованные в ней наночастицы оксидов в соответствии с реакциями, характерными для

компактных порошков того же состава с образованием наночастиц металлов или оксидов с более низкими степенями окисления.

10. Изучено взаимодействие солей различных элементов (висмута, меди, серебра, золота, цинка, железа, никеля, кобальта, марганца, европия, рутения, сурьмы, теллура), импрегнированных в матрицу микрогранул $SiO_2$, с изопропанолом в области сверхкритических параметров состояния спирта. Найдено, что при диаметре глобул $SiO_2$ опаловой матрицы около 260 нм, размеры образующихся металлсодержащих наночастиц не превышали размеров пустот и составляли от 2 до 80 нм.

11. В результате проведённых исследований в синтетическую неорганическую химию введён новый восстановитель – сверхкритический изопропанол, обладающий рядом преимуществ по сравнению с известными восстановителями; определены его возможности и границы применения на примере реакций с простыми и сложными оксидами в различных формах нахождения.

***Список печатных работ, опубликованных по теме диссертации:***

1. Е.Ю.Буслаева, Ю.Ф.Каргин, К.Г.Кравчук, С.А.Сигачёв, С.П.Губин. Взаимодействие $\alpha$-$Bi_2O_3$ с изопропиловым спиртом, находящемся в надкритическом состоянии. // Журнал неорганической химии. 2001. Т.46. № 3. С.380-383.

2. Е.Ю.Буслаева, К.Г.Кравчук, Ю.Ф.Каргин, С.П.Губин. Взаимодействие $Mn0_2$, $Mn_20_3$ , $\alpha$-$Bi_20_3$ и $Bi_{12}Ti_{1-x}Mn_x0_{20}$ со сверхкритическим изопропанолом как метод изменения кислородной стехиометрии оксидов. //Неорганические материалы. 2002. Т.38. N6. С. 706-710.

3. Ю.Ф.Каргин, Г..Ю.Буслаева, А.В.Егорышева, Г.К.Кравчук, С.П.Губин. «Экстракция» кислорода из монокристаллов сложных оксидов СКФ

изопропанолом. // Тез. докл. X Национальной конференции по росту кристаллов. М. ИК РАН. 2002. С.235.

4. Ю.Ф.Каргин, Е.Ю.Буслаева, Г.К.Кравчук, А.В.Егорышева, С.П.Губин. Взаимодействие оксидов с суперкритическим изопропиловым спиртом. // Тез. докл. VIII Всероссийского совещания «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов». Санкт-Петербург. ИХС РАН. 2002. С.25.

5. Gubin S.P., Buslaeva E.Yu. New type of organometallics-metalcontaining nanoparticles in polyethelene matrix. // Abstracts of XX-th of International Conference on Organometallic Chemistry. Corfu (Greece). July 7-12. 2002. P.82.

6. Gubin S.P., Buslaeva. New nanometerial: metalcontaining nanoparticles in the matrices of carbonchain polymer. // Proceed. of Polymer Processing Society. Asia/Australia Meeting. Taipei (Taiwan). Novem 4-10. 2002. P.59.

7. А.В.Егорышева, В.И.Бурков, Е.Ю.Буслаева, Ю.Ф.Каргин, К.Г.Кравчук С.П.Губин, В.М.Скориков. Изменение спектроскопических характеристик кристаллов силленита при их взаимодействии с суперкритическими флюидами. // Журнал неорганической химии. 2002. Т.47. №6. С. 992-998.

8. Ю.Ф.Каргин, Е.Ю.Буслаева, Г.К.Кравчук, С.П.Губин. Взаимодействие оксидов с суперкритическим изопропиловым спиртом. // Журнал неорганической химии. 2003. т.48. № 1. С. 111-114.

9. Ю.Ф.Каргин, Е.Ю.Буслаева, А.В.Егорышева, Г.К.Кравчук, С.П.Губин. Взаимодействие сложных оксидов с суперкритическим изопропиловым спиртом. // Журнал неорганической химии. 2003. Т.48. №11. С.1765-1768.

10. С.П.Губин, Ю.Ф.Каргин, Е.Ю.Буслаева, Г.К.Кравчук. Гидрирование оксидов РЗЭ СКФ изопропанолом. // Журнал неорганической химии. 2003. Т.48. № 5. С. 810-811.

11. S.P.Gubin, E.Yu.Buslaeva. SCF-isopropanol as a reagent in organic, organometallic and inorganic chemistry. // Proceed. of the 6$^{th}$ International

Sympos. on Supercritical Fluids. Versailles (France). April 28-30. Vol.2. 2003. P.1133-1138.

12. E.Yu.Buslaeva, K.G.Kravchuk, Yu.F.Kargin, S.P.Gubin. Novel reactions of oxides with SCF-isopropanol as a reagent. // Abstracts of 9-th Meeting on Supercritical Fluids. Trieste (Italy). June 13-16. 2004. P.164.

13. Е.Ю.Буслаева, Применение суперкритического изопропанола как реагента в органической, металлоорганической и неорганической химии.// Тез. докл. I Межд. научно-практ. конф. «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России». Ростов-на-Дону. 29 июня-1 июля. 2004г. С.25-26.

14. Ю.Ф.Каргин, Е.М.Кожбахтеев, Е.Ю.Буслаева, С.П.Губин, А.А.Марьин. Получение углерода восстановлением $CO_2$ СКФ - изопропанолом. // Журнал неорганической химии. 2004. Т.49. №12. С.1948-1949.

15. М. Ю. Горковенко, Г. Ю. Юрков, Е. Ю. Буслаева, С.П.Губин. Восстановление наночастиц оксидов свинца (II) и ртути (II) сверхкритическим изопропиловым спиртом. // Тез. докл. II Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюидный технологии: инновационный потенциал России». Ростов-на-Дону. 12-14 октября. 2005. С.33-34.

16. М. Ю. Горковенко, Г. Ю. Юрков, Д. А. Астафьев, Е. Ю. Буслаева. Химическая модификация висмутсодержащих наночастиц внутри полиэтиленовой матрицы с помощью СК-изопропанола. // Тез. докл. II Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюидный технологии: инновационный потенциал России». Ростов-на-Дону. 12-14 октября. 2005. С.35-36.

17. Г. Ю. Юрков, Д. А. Астафьев, М. Ю. Горковенко, Е. Ю. Буслаева, Ю. Ф. Каргин С. П. Губин. Модификация состава висмутсодержащих

наночастиц внутри полиэтиленовой матрицы. // Журнал неорганической химии. 2005. Т.50. №9. С.1402-1407.
18. М. Ю. Горковенко, Г. Ю. Юрков, Е. Ю. Буслаева, С.П.Губин. Реакции наночастиц оксидов свинца (II)и ртути (II) внутри полиэтиленовой матрицы: их восстановление сверхкритическим изопропиловым спиртом. // Журнал неорганической химии. 2006. Т.51. №1. С.1-6.
19. M.Yu.Gorkovenko, E.Yu. Buslaeva, S.P.Gubin. The chemical modification of metal-containing nanopartices inside the polyethelene matrix by SC-isopropanol. // Abstr. of Intern. Conf. “Nanoscience with Nanocrystals”. Grenoble-Autrans (France). Jan. 07-10. 2006. P.175.
20. Ивичева С.А., Каргин Ю.Ф., Буслаева Е.Ю., Юрков Г.Ю. Наночастицы различных металлов в опаловой матрице. // Тез. докл. XII Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2006. Москва. 23-27 октября 2006. С. 394.
21. Ivicheva S.N., Kargin Yu.F., Buslaeva E.Yu., T.B.Kuvshnova, V.D.Volodin. The sythesis of 3-dimentional nanocomposites based on opal matrices and metallic nanoparticles. // Abstracts of Conf. “Structural Chemistry of Partially Ordered systems, Nanoparticles and Nanocomposites”. Saint-Petersburg. June 27-29. 2006. P 107.
22. Буслаева Е.Ю., Астафьев Д.А., Кокшаров Ю.А., Г. Ю. Юрков. Новый метод восстановления наночастиц оксидов металлов, стабилизированных в полимерных матрицах, суперкритическим изопропанолом. // Тез. докл. III Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюидный технологии: инновационный потенциал России». Ростов-на-Дону. 11-12 октября. 2006. С.13.
23. Ю.Ф.Каргин, С.Н.Ивичева, Е.Ю.Буслаева, Т.Б.Кувшинова, В.Д.Володин, Г.Ю.Юрков. Получение наночастиц висмута в опаловой матрице восстановлением соединений висмута изопропанолом в

сверхкритическом состоянии. // Неорганические материалы. 2006. Т.42. №5. С.547-550.

24. Ю.Ф.Каргин, С.Н.Ивичева, Е.Ю.Буслаева, В.Д.Володин, Г.Ю.Юрков. Восстановление солей различных металлов в опаловой матрице изопроанолом в сверхкритическом состоянии. // Неорганические материалы. 2006. Т.42. №9. С.1065-1069.

25. Baranov D.A., Buslaeva E.Yu., Yurkov G.Yu., Bochkov P.O., Gubin S.P. Synthesis of the Metal-Containing Nanoparticles in Synthetic Opal Matrix Using Supercritical Fluid (SCF) Technique. // Abstracts of Intern. Conf. of Solid State Chem. Pardubice.(Czech Republic). Sept. 24-29. 2006. P.112.

26. Е.Ю.Буслаева, С.Н.Ивичева, Ю.Ф.Каргин, Г.Ю.Юрков, В.Д.Володин. Восстановление солей металлов I Группы периодической системы сверхкритическим изопропанолом в опаловой матрице. // Тез. докл. VI Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск. 17-22 сентября. 2006. С.219-220.

27. Buslaeva E.Yu., Astafiev D.A., Koksharov Yu.A., Yurkov G.Yu. Interaction of Rhenium and Manganese Nanoparticles, Stabilised in polimer matrices, with Supercritical Isopropanol. // Absracts of 8$^{th}$ Intern. Symposium on Supercritical Fluids (ISSF2006). Kyoto( Japan). Novem. 5-8. 2006. PB-2-38.

28. E.Yu.Buslaeva, S.P.Gubin. Supercritical isopropanol as a reagent in organic, organometallic and inorganic chemistry; new results. // Abstracts of I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids (PROSCIBA 2007). Iguassu Falls( Brazil). April 10-13. 2007. P.101.

29. Buslaeva E.Yu., Astafiev D.A., Yurkov G.Yu. Transformation of iron-containing nanoparticles, stabilized in polyethylene matrices, by supercritical isopropanol. // Abstracts of Joint 21 st AIRAPT and 45$^{th}$ EHPRG International

Conf. on High Pressure Science and Technology. Catania (Italy). Sept. 17-21. 2007. P.245-246.
30. Ивичева С.А., Каргин Ю.Ф., Буслаева Е.Ю., Юрков Г.Ю., Аладьев Н.А. Получение наночастиц металлов и интерметаллидов в опаловой матрице восстановлением солей изопропанолом в сверхкритических условиях. // Тез. докл. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии. Москва. 2007. С.273.
31. V.M.Scorikov, T.B.Kuvshinova, S.N.Ivicheva, E.Yu.Buslaeva. The study of Concentrated Bismuth Nitrate Solutions for Opal Matrix based 3D Nanocomposite Synthesis. // Abstr. of Intern. Conf. “Geometry, Information and Theoretical Crystallograghy of the Nanoworld”. Saint – Petersburg. July 30 - Aug 3. 2007. P.54.
32. Ivicheva S.N., Kargin Yu.F., Buslaeva E.Yu., Yurkov G.Yu., Alad’ev N.A. Bi and Te Nanoparticles and their Binary Compounds in Opal Matrix. // Abstracts of Intern. Conf. ”Geometry, Information and Theoretical Crystallograghy of the Nanoworld”. Saint – Petersburg. July 30 - Aug 3. 2007. P.40.
33. Skorikov V.M., Buslaeva E.Yu., Kuvshinova T.B., Ivicheva S.N., Egorysheva A.V., Volodin V.D. The synthesis of 3D nanocomposites based on opal matrix and bismuth compounds. // Abstracts of XVI Intern. Conf. on Chemical Thermodinamics in Russia (RCCT 2007). Suzdal. July 1-6. Vol.1. 2007. P.274-275.
34. Д.А.Баранов, Е.Ю.Буслаева, Г.Ю.Юрков, С.П.Губин. Использование сверхкритического изопропанола для синтеза металлсодержащих наночастиц в синтетических опаловых матрицах. // Тез. докл. IV Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Казань. 11-13 сентября. 2007. С.67-68.

35. С.Н.Ивичева, Ю.Ф.Каргин, Е.Ю.Буслаева, Г.Ю.Юрков. Наночастицы Bi, Te и теллуридов висмута в опаловой матрице. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. №8. С.918-923.
36. Т.Б.Кувшинова, Е.Ю.Буслаева, А.В.Егорышева, В.Д.Володин, В.М.Скориков, Е.М. Кожбахтеев. Синтез нанокомпозитов на основе опаловой матрицы и халькогенидов висмута. // Неорганические материалы. 2008. Т 44. №12. С.1441-1445.