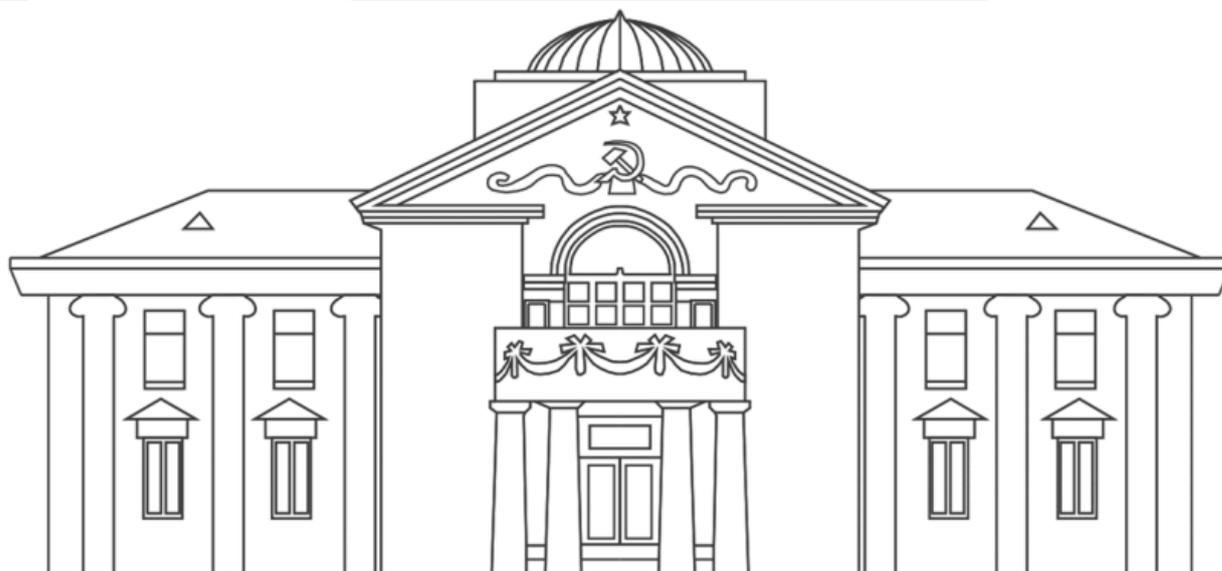


Российская академия наук
Федеральное агентство научных организаций
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
ЛЭТИ им. В.И. Ульянова
Институт химии твердого тела УрО РАН
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**Всероссийской конференции с международным участием
«Химия твердого тела и функциональные материалы» и
XII Всероссийского симпозиума с международным
участием «Термодинамика и материаловедение»**

Под редакцией В.В. Гусарова



21-27 мая 2018 г.
г. Санкт-Петербург

УДК 544:539.21(082)
ББК 24.5я43

Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение: тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием и 12-го Всероссийского симпозиума с международным участием. 21–27 мая 2018 года / под ред. В.В. Гусарова – СПб., 2018: типография «НОВБИТХИМ» – 374 с.

ISBN 978-5-6040768-1-1

В сборнике опубликованы тезисы более двухсот докладов представителей ведущих научных центров Казахстана, Республики Беларусь, Азербайджана, Швеции, Франции, Китая, Японии, России. Большое внимание в докладах уделено современным проблемам экспериментального и теоретического изучения термодинамических свойств неорганических соединений, развитию методов термодинамического моделирования сложных многокомпонентных многофазных систем, вопросам синтеза и исследования свойств новых функциональных материалов, в том числе наноструктурированных. Рассмотрены проблемы синтеза новых соединений – сложных оксидов, галогенидов, карбидов, боридов, нитридов, сульфидов и других классов соединений и определения их свойств современными методами. Обсуждены возможности моделирования для создания новых материалов. Большое внимание в сборнике уделено развитию новых подходов к экспериментальному и теоретическому изучению термодинамики неорганических веществ. Основная часть докладов представлена учеными Екатеринбурга, Санкт-Петербурга, Новосибирска, Москвы, Владивостока, Ростова-на-Дону, Минска, Воронежа, Сыктывкара, Томска. Материалы сборника могут быть полезны научным сотрудникам, преподавателям, аспирантам и студентам, специализирующимся в области термодинамики и материаловедения.

ISBN 978-5-6040768-1-1

УДК 544:539.21(082)
ББК 24.5я43

ISBN 978-5-6040768-1-1



© В.В. Гусаров

ОФИЦИАЛЬНЫЕ СПОНСОРЫ МЕРОПРИЯТИЙ

Организационный комитет конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» и симпозиума «Термодинамика и материаловедение» благодарит за финансовую поддержку спонсоров:

The logo for NETZSCH consists of the word "NETZSCH" in a bold, black, sans-serif font.

Компания «Netzsch»

<https://www.netzsch.ru/>

The logo for АВРОРА features the word "АВРОРА" in a bold, black, sans-serif font, with a stylized globe icon integrated into the letter "О".

АО «Аврора»

<https://www.avrora-test.ru/>



АО «НовБытХим»

<http://www.newchem.ru/>

Организационный комитет конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» благодарит за финансовую поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 18-03-20010)

Организационный комитет симпозиума «Термодинамика и материаловедение» благодарит за финансовую поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 18-03-20011)

Официальный партнер мероприятий: ООО «Мономакс»



<http://www.monomax.ru/>

ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ КОМИТЕТЫ

Химия твердого тела и функциональные материалы

*А.Г. Забродский, председатель,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе*
*В.Л. Кожевников, сопредседатель,
ИХТТ УрО РАН*
*Н.З. Ляхов, сопредседатель,
ИХТТМ СО РАН*
*В.В. Гусаров, зам. председателя,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе*
*А.А. Красилин, ученый секретарь,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе*

Е.В. Антипов (МГУ, Москва)
М.И. Алымов (ИСМАН РАН, Москва)
В.Г. Бамбуров (ИХТТ УрО РАН,
Екатеринбург)
С.М. Баринов (ИМЕТ РАН, Москва)
В.М. Бузник (ВИАМ, Москва)
С.В. Гнеденков (ИХ ДВО РАН,
Владивосток)
Е.А. Гудилин (МГУ, Москва)
В.К. Иванов (ИОНХ РАН, Москва)
В.М. Иевлев (ИМЕТ РАН, Москва)
Е.Н. Каблов (ВИАМ, Москва)
А.Г. Колмаков (ИМЕТ РАН, Москва)
А.В. Лукашин (МГУ, Москва)
И.В. Мурин (СПбГУ, Санкт-Петербург)
В.М. Новоторцев (ИОНХ РАН, Москва)
В.В. Паньков (БГУ, Минск, Беларусь)
В.Н. Пармон (ИК СО РАН, Новосибирск)
А.Г. Петросян (ИФИ НАН РА, Ереван,
Армения)
А.А. Ремпель (ИХТТ УрО РАН,
Екатеринбург)
В.И. Сергиенко (ИХ ДВО РАН,
Владивосток)
К.А. Солнцев (ИМЕТ РАН, Москва)
Г.П. Швейкин (ИХТТ УрО РАН,
Екатеринбург)
А.Б. Ярославцев (ИОНХ РАН, Москва)

Термодинамика и материаловедение

А.И. Русанов, председатель, СПбГУ
*В.В. Гусаров, сопредседатель,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе*
*В.И. Попков, ученый секретарь,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе*

М.К. Алдабергенов (КазНУ, Алматы,
Казахстан)
В.Ф. Балакирев (ИМЕТ УрО РАН,
Екатеринбург)
С.В. Бешта (КТХ, Стокгольм, Швеция)
С.С. Иванчев (ИВС РАН, Санкт-
Петербург)
В.С. Комлев (ИМЕТ РАН, Москва)
П.С. Копьев (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-
Петербург)
В.П. Мешалкин (РХТУ, Москва)
Е.Ф. Панарин (ИВС РАН, Санкт-
Петербург)
В.Л. Столярова (СПбГУ, Санкт-Петербург)
В.П. Федин (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
В.А. Черепанов (УрФУ, Екатеринбург)
О.И. Шевалеевский (ИБХФ РАН, Москва)

ПРОГРАММНЫЕ КОМИТЕТЫ

Химия твердого тела и функциональные материалы

*В.В. Гусаров, председатель,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе*

О.В. Альмяшева (СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург)
Т.А. Денисова (ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург)
И.А. Зверева (СПбГУ, Санкт-Петербург)
П.Е. Казин (МГУ, Москва)
А.И. Клындюк (БГТУ, Минск, Беларусь)
А.А. Малыгин (СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург)
И.В. Мацукевич (ИОНХ НАНБ, Минск, Беларусь)
И.Я. Миттова (ВГУ, Воронеж)
Е.А. Ненашева (ООО «Керамика», Санкт-Петербург)
Е.В. Поляков (ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург)
В.П. Толстой (СПбГУ, Санкт-Петербург)
Е.А. Тугова (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург)
П.П. Федоров (ИОФ РАН, Москва)
А.П. Шевчик (СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург)

Термодинамика и материаловедение

*П.Н. Брунков, председатель,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
В.И. Альмяшев, зам. председателя, НИТИ
им. А.П. Александрова*

Д.Н. Акбаева (КазНУ, Алматы, Казахстан)
А.Я. Вуль (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург)
К.С. Гавричев (ИОНХ РАН, Москва)
Г.В. Гайворонский (СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург)
Н.В. Гельфонд (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
Ю.Э. Зевацкий (СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург)
Л.Н. Зеленина (ИНХ СО РАН, Новосибирск)
А.Н. Коваленко (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург)
В.А. Кецко (ИОНХ РАН, Москва)
В.М. Таланов (ЮРГТУ(НПИ), Новочеркасск)
А.М. Тойкка (СПбГУ, Санкт-Петербург)
Н.А. Чарыков (СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург)
А.В. Якиманский (ИВС РАН, Санкт-Петербург)



МОНОМАКС конгресс-сервис

профессиональный организатор конгрессов и корпоративных мероприятий

Компания Мономакс с 1991 года работает в сфере **конференц-менеджмента**, обеспечивая профессиональную подготовку и обслуживание самого широкого спектра деловых мероприятий, от небольших семинаров до крупных конгрессов с количеством делегатов свыше 1000 человек.

Чем Вам может быть полезен Мономакс при организации делового мероприятия ?

ЭКОНОМИЯ ВРЕМЕНИ – Освободите своих сотрудников от решения организационных вопросов и предоставьте им возможность посвятить своё рабочее время программным аспектам будущего мероприятия.

ЭКОНОМИЯ СРЕДСТВ - Те ценовые условия, которые мы Вам предлагаем в пакете, как правило, более выгодны, чем те, что Вы получите на открытом рынке.

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ БЮДЖЕТИРОВАНИЕ И ФИНАНСОВОЕ УПРАВЛЕНИЕ– Мы оказываем содействие организаторам в разработке вариантов бюджета, в расчёте размеров регистрационных взносов, в ведении бухгалтерских счетов конференции, в сборе платежей участников и финансовом взаимодействии с поставщиками услуг, а также многих других аспектах финансового планирования и управления.

УСЛУГИ СЕКРЕТАРИАТА - Квалифицированный персонал компании по Вашему поручению исполнит все основные функции секретариата конференции с максимальной точностью и эффективностью, с обязательным соблюдением этики делового общения и использованием, как минимум, двух рабочих языков: русского и английского.

ПРОФЕССИОНАЛЬНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ЛОГИСТИКИ – Обладая опытом и отлаженными механизмами решения вопросов туристической логистики, мы обеспечим эффективную организацию пребывания Ваших делегатов в Санкт-Петербурге или Москве, от визовой поддержки до организации культурной программы, обслуживания транспортной и гостиничной логистики.

ОПЫТ И КАЧЕСТВО – Наши сотрудники участвовали в организации многих конференций, знают «острые углы» всех этапов процесса организации, работают в команде, обмениваясь бесценным практическим опытом. Наши постоянные партнёры – поставщики конференц-услуг – испытаны нами «на прочность» и всегда готовы идти нам навстречу.

ЛОЯЛЬНОСТЬ – Мы строим свой успех в бизнесе на доверительных отношениях со своими клиентами. Мы всегда готовы поддержать Ваши новые идеи и приложить максимум усилий к их развитию. Мы ценим Ваше мнение о нашей профессиональной деятельности и готовы развиваться вместе с Вами.

ООО «Мономакс»

ТЕЛ.: (812) 335-2055, ФАКС: (812) 335-2039

E-MAIL: FEEDBACK@MONOMAX.ORG, [HTTP://MONOMAX.RU](http://MONOMAX.RU)



АВРОРА
ТЕХНОЛОГИИ ИЗМЕРЕНИЙ

АО «АВРОРА» эксклюзивный представитель австрийской компании **Anton Paar** на территории России

Мы предлагаем

Анализ механических свойств поверхности:

- Твердость и модуль упругости
- Адгезия покрытия и устойчивость к царапинам
- Трение и износ
- Толщина покрытий



Реакторы для синтеза в микроволновом поле:



- Разработка новых методик
- Реакции при повышенных давлении и температуре
- Непрерывный контроль параметров реакции
- Масштабирование до 1 литра

И многое другое:

- Исследование реологических свойств
- Анализ размера частиц и дзета потенциала
- Морфология поверхности
- Рентгеноструктурный анализ

АО «АВРОРА»
+7(495)258-83-05

paar@avrora-lab.com
www.paar.ru

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ I. ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	11
ЧАСТЬ II. УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	33
ЧАСТЬ III. СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ.....	151
ПРИЛОЖЕНИЕ. СПРАВОЧНИК ФАМИЛИЙ.....	367

ЧАСТЬ I.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Структурные фазовые переходы в наноалмазах детонационного синтеза

А.Я. Вуль

ФТИ им.А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая 26

эл. почта: alexandervul@mail.ioffe.ru

В современных нанотехнологиях традиционные процессы «top-down» все более уступают место процессам «bottom-up», которые основаны на использовании наноразмерных частиц как «строительных блоков» для получения материалов с заданными свойствами.

Доклад суммирует результаты исследований, выполненных в последние годы в ФТИ им. А.Ф. Иоффе и связанные с изучением структурного фазового перехода алмаз-графит в наноалмазах детонационного синтеза, так называемых детонационных наноалмазов (ДНА) [1].

Эти исследования привели к разработке лабораторной технологии стабильных водных гидрозолей ДНА со средним размером частиц 4-5 нм, как с положительным, так и отрицательным электрокинетическим потенциалом [2], позволил обнаружить и объяснить фазовый переход золь-гель в гидрозолях ДНА, происходящий при необычно малой, около 5 вес.%, концентрации частиц твердой фазы [3].

Обнаружено образование совершенных монокристаллов алмаза микронных размеров из наночастиц ДНА при высоких давлениях и температурах и предложена модель, объясняющая этот эффект на основе механизма ориентированного присоединения [4].

В докладе рассматриваются также возможные применения ДНА.

Исследования поддерживаются Российским научным фондом (проект N 14-13-00795).

Литература

- [1] Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения. Под ред. Вуль, АЯ; Шендерова, ОА, 384 стр., ФТИ им.А.Ф.Иоффе ISBN: 978-5-93634-025-2 (2016)
- [2] Dideikin, AT; Aleksenskii, AE; Baidakova, MV; Brunkov, PN; Brzhezinskaya, M; Davydov, VY; Levitskii, VS; Kidalov, SV; Kukushkina, YA; Kirilenko, DA; Shnitov, VV; Shvidchenko, AV; Senkovskiy, B; Shestakov, MS; Vul, AY. Carbon, v.122, pp. 737-745 (2017).
- [3] Vul, AY; Eidelman, ED; Aleksenskiy, AE; Shvidchenko, AV; Dideikin, AT; Yuferev, VS; Lebedev, VT; Kul`velis, YV; Avdeev, MV, Carbon, v.114, pp. 242-249 (2017).
- [4] Dideikin, AT; Eidelman, ED; Kidalov, SV; Kirilenko, DA; Meilakhs, AP; Shakhov, FM; Shvidchenko, AV; Sokolov, VV; Babunz, RA; Vul, AY, Diam. Relat. Mat., v.75, pp. 85-90 (2017).

Факторы, влияющие на термические и термодинамические свойства наноразмерных веществ

К.С. Гавричев, К.И. Брюханова, Г.Е. Никифорова

ИОНХ РАН, Москва, 119991, Ленинский проспект, 31

эл. почта: gavrich@igic.ras.ru

Наноразмерные вещества демонстрируют уникальные свойства, которые связаны с целым рядом факторов, среди которых можно упомянуть размер зерна, большую поверхностную энергию, высокую пористость и др. Эти свойства позволяют использовать наноматериалы в различных областях: катализе, в качестве материала для химических источников тока и топливных ячеек, функциональных керамиках и т.д.

Экспериментальное исследование материалов осложнено такими факторами, как структурное упорядочение, различие в стехиометрии составов на поверхности и в центре наночастиц, наличие на поверхности наночастиц сорбированных и примесных фаз, гидратированных (сольватированных) фаз, образованных в процессе синтеза наночастиц. Кроме этого, имеет существенные ограничения такой традиционный метод очистки образцов от сорбированных примесей и воды как прогревание.

Наноразмерные вещества, по сравнению с кристаллическими, являются метастабильными, что может приводить к существенному изменению вида фазовой диаграммы. При этом происходит как изменение положений линий фазовых равновесий, так и изменений состава и температуры эвтектики.

Термохимические исследования энтальпии растворения оксидов и гидроксидов железа [1], алюминия [2] и титана [3] показали, что энтальпия образования линейно зависит от площади поверхности частиц.

Исследование низкотемпературной теплоемкости для разных веществ показали, что эффекты, связанные с фазовыми переходами для наночастиц, практически исчезают (например, в магнетите [4]) или существенно изменяют свои параметры (для CoO [5]).

Выполненные в ИОНХ калориметрические исследования образцов гексагонального $GdPO_4 \cdot nH_2O$ с различным размером частиц показало, что температура фазового перехода рабдофан-монацит для наночастиц уменьшается почти на 300 К.

Измерение теплоемкости нановискеров (25-40 нм) $LnPO_4$ ($Ln=La-Sm$) и Ag_2S [6] позволило установить температурный диапазон, в котором теплоемкость наночастиц существенно отличается от теплоемкости кристаллов.

Исследование выполнено в рамках проекта I.35.2.5 Программы Президиума РАН и госзадания на фундаментальные исследования ИОНХ РАН 0088-2014-0003.

Литература

- [1] I. Diakonov et al., Eur. J. Miner. 1994. 6. 967-984.
- [2] J. Majzlan et al., Surface energy of boehmite. Clays and Clays minerals. 2000. 48. 699-707.
- [3] A.A. Levchenko et al., TiO_2 Stability landscape: polymorphism, surface energy, and bound water energetics. Chem. Mater. 2006. 18(26). 6324-6332.
- [4] C.L. Snow et al., Heat Capacity Studies of Nanocrystalline Magnetite (Fe_3O_4). J. Phys. Chem. C. 2010. 114. 21100-21108.
- [5] L. Wang et al., Calorimetric Study: Surface Energetics and the Magnetic Transition in Nanocrystalline CoO. Chem.Mater. 2004. 16. 5394-5400.
- [6] A.I. Gusev et al. Effect of small size particles on thermal expansion and heat capacity of Ag_2S silver sulfide. Thermochim.Acta. 2018. 660. 1-10.

Новые функциональные материалы на основе соединений, синтезированных на границе раздела раствор соли переходного металла – газообразный реагент

Л.Б. Гулина

Институт Химии СПбГУ, 198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

эл. почта: l.gulina@spbu.ru

При получении новых функциональных материалов одной из наиболее значимых фундаментальных проблем является проблема синтеза нано- и микроразмерных структур с заданной пространственной морфологией. Проведение синтеза в неравновесных условиях на границе раздела двух фаз открывает большие возможности для формирования неорганических нано- и микроструктур с нетрадиционной морфологией, в первую очередь благодаря возможности управления транспортом реагентов к месту взаимодействия. Анализ литературы свидетельствует, о большом интересе к синтезу на границе раздела (твердое тело-газ, твердое тело-жидкость, жидкость-жидкость и т.д.). В то же время, огромные возможности использования границы жидкость-газ для формирования новых твердых материалов не изучены в полной мере.

В докладе представлены результаты экспериментальной работы, направленной на развитие методологии синтеза в результате проведения реакции на границе раздела между молекулами газа и жидкофазным реагентом. Такой подход к синтезу является весьма перспективным для получения нового поколения функциональных материалов, а именно нано- и микротрубок и спиралей неорганических соединений, 1D и 2D нанокристаллов, нанослоев и упорядоченных массивов наночастиц на поверхности подложек.

В качестве примеров функциональных материалов, синтезированных на границе раздела водный раствор соли переходного металла – газообразный реагент в докладе рассматриваются неорганические 1D кристаллы фторида скандия, демонстрирующие отрицательный коэффициент термического расширения (Рис. 1А) [1]; 2D кристаллы фторида лантана, проводимость которых по фтору является рекордной среди материалов со структурой тисонита (Рис. 1Б) [2]; микротрубки (Рис. 1В) и микроспирали (Рис. 1Г) на основе оксидов марганца, никеля, кобальта, церия, лантана и железа, которые являются

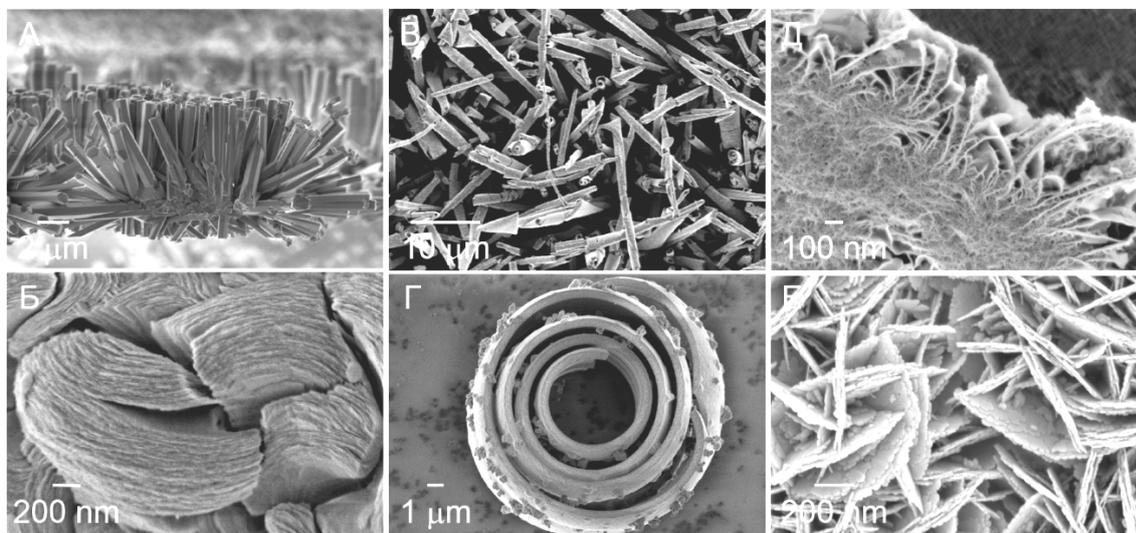


Рисунок 1. Неорганические нанокристаллы и микроструктуры, синтезированные на границе раздела раствор соли переходного металла – газообразный реагент.

перспективными как для использования в качестве микроэлектрода или индивидуального микрокомпонента в МЭМС, так и для применения в качестве макроматериала, обладающего высокой удельной поверхностью [3], а также более высокоорганизованные микроstructures, например «flower-like» структуры, образованные 2 D нанокристаллами оксида марганца (Рис. 1Д) [4] или металлического серебра (Рис. 1Е), демонстрирующие высокие перспективы для применения в качестве материала для усиления сигнала комбинационного рассеивания света [5].

Среди важных особенностей развиваемого метода синтеза можно отметить его простое аппаратное оформление, отсутствие необходимости многочисленных стадий очистки получаемого продукта, проведение его условиях «мягкой» химии: при комнатной температуре, без использования шаблонов или органических ПАВ. С другой стороны, точный контроль таких параметров синтеза как концентрации реагентов в газовой и жидкой фазах, рН растворов, длительности взаимодействия, температуры высушивания, позволяет в широком диапазоне управлять морфологией продукта реакции.

Исследование синтезированных соединений проведено методами порошковой рентгеновской дифракции, ИК- Фурье спектроскопии пропускания и диффузного отражения, Мессбауэровской и рентгенофотоэлектронной спектроскопии, энергдисперсионного микроанализа, термогравиметрии, ДТА, масс-спектрометрии, визуального термического анализа, СЭМ, ПЭМ и ПЭМ высокого разрешения, ионной и оптической микроскопии. Значительный объем исследований был проведен в ресурсных центрах СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Инновационные технологии композитных материалов», Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», сотрудникам которых автор выражает глубокую признательность.

Работа выполняется при поддержке гранта РФФИ № 16-13-10223.

Литература

- [1] I. A. Kasatkin, L. B. Gulina, N. V. Platonova, V. P. Tolstoy and I. V. Murin, Strong negative thermal expansion in the hexagonal polymorph of ScF₃, *CrystEngComm*, 2018. DOI: 10.1039/C8CE00257F.
- [2] L. B. Gulina, M. Schäfer, A. F. Privalov, V. P. Tolstoy and I. V. Murin, Synthesis of LaF₃ nanosheets with high fluorine mobility investigated by NMR relaxometry and diffusometry. *J. Chem. Phys.* 2015. 143. 234702.
- [3] L. Gulina, V. Tolstoy; L. Kuklo, V. Mikhailovskii, V. Panchuk and V. Semenov, Synthesis of Fe(OH)₃ microtubes at the gas-solution interface and using them for the fabrication of Fe₂O₃ and Fe microtubes. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. DOI: 10.1002/ejic.201800182.
- [4] V. P. Tolstoy and L. B. Gulina, Synthesis of birnessite structure layers at the solution-air interface and the formation of microtubules from them. *Langmuir*. 2014. 30. 8366-8372.
- [5] L. B. Gulina, V. P. Tolstoy and E. V. Tolstobrov. Facile synthesis of 2D silver nanocrystals by a gas-solution interface technique. *Mendeleev Commun.* 2017. 27. 634-636.

Роль неавтономных фаз в процессах спекания и неупругого деформирования материалов

В.В. Гусаров

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: victor.v.gusarov@gmail.com

Особенности поведения и свойств поверхностных фаз, межфазных и межзёренных образований, т.е. неавтономных фаз – фаз конечной толщины, локализующихся на границах раздела телесных областей объёмных (автономных) фаз, определяющим образом отражаются на характеристиках материалов, особенно в случае уменьшения размеров частиц дисперсных материалов, гетерофазных включений в композиционных материалах и зёрен в керамике до субмикронных и нанометровых значений. Это связано с увеличением объёмной доли неавтономных фаз в таких материалах.

В работе показана связь температуры плавления неавтономных фаз с температурами активизации твёрдофазных химических реакций, спекания порошков, а также с температурой хрупко-пластического перехода в материалах. Проанализировано влияние свойств жидко-подобных неавтономных фаз на поведение твёрдофазных систем, связанное с массопереносом вещества в них. Показано, что предложенные модели, основанные на механизме трансформационно-транспортных изменений в области контакта автономных и жидко-подобных неавтономных фаз в поликристаллических системах, хорошо описывают как процессы спекания, так и неупругого деформирования материалов.

Развиваемый в работе подход к описанию неупругого поведения поликристаллических материалов, базирующийся на зависимости доли жидко-подобных неавтономных фаз от температуры и размеров зёрен, а также на влиянии температуры плавления неавтономных фаз на интенсивность массопереноса, позволил предложить подход к построению диаграмм механизмов деформации твёрдых тел в координатах размер зёрен - гомологическая температура. Проведенный анализ модельных выводов очертил области экспериментального поиска новых возможных эффектов в поведении поликристаллических материалов, особенно, нанокерамики.

Продемонстрированы примеры реального и потенциально возможного практического применения развиваемых представлений об особенностях поведения неавтономных фаз для направленного синтеза новых материалов и описания природных эффектов, в том числе, связанных со свойствами льда в условиях предплавления.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10252).

Методы термического анализа и калориметрии и их приборная база в исследовании и аттестации материалов

И.А. Зверева

СПбГУ, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7–9, 199034, Россия

эл. почта: irina.zvereva@spbu.ru

В докладе будут освещены результаты, полученные методами термического анализа и калориметрии для широкого спектра материалов (высокотемпературной керамики, современных материалов электроники, катализаторов, фотокатализаторов, сорбентов, композитных материалов и биоматериалов) в течении последних трех лет в Санкт-Петербургском государственном университете. Будет представлен краткий обзор приборной базы и экспериментальных возможностей Ресурсного центра СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования».

Особое внимание будет уделено совмещенным методам термического анализа (ТГА +ДСК), сопряженных с масс-спектрометрическим и ИК-спектральным анализом газовой фазы (TG 209 F1 Libra Netzsch с TENSOR 27 Bruker и STA 449 F1 Jupiter Netzsch с QMS 403 CF Aeolos), для исследования процессов образования и термической устойчивости новых функциональных материалов, наноматериалов и композиционных материалов (электромагнитной керамики, синтетических цеолитов, катализаторов, органо-неорганических гибридных материалов, мембран). Новая методология будет продемонстрирована для исследования ионо-обменных реакций и процессов интеркаляции, которые протекают в структуре слоистых и каркасных соединений и оказывают важное влияние на свойства материалов, например, такие как фотокаталитическую активность в реакциях получения водорода из водно-органических растворов. Визуальный политермический анализ на новой приборной базе (Axio Scope A1 Carl Zeiss с термостолком Linkam TS1500) дает дополнительную информацию о термическом поведении и об изменении морфологии материалов в процессе нагрева.

Использование дифференциальной сканирующей калориметрии высокой чувствительности (DSC 204 F1 Phoenix Netzsch с μ -сенсором и μ DSC 3 EVO SETARAM) позволило получать новые результаты о фазовых переходах для целого ряда твердых и жидкофазных материалов: конструкционных, фотовольтаиков, ионных жидкостей, фармацевтиков, композитов с малым содержанием функционального компонента. Важная информация о фотоиндуцированных процессах в полимерах и полимерных композитах могут быть получены при исследовании под УФ-облучением (DSC 204 F1 Phoenix Netzsch с приставкой OmniCure S200).

Характер термического расширения в широком температурном интервале исследуются для различных материалов, включая материалы с эффектом памяти, используя прибор термомеханического анализа TMA 402 F1 Hyperion Netzsch.

Калориметрия смешения (C 80 SETARAM и TAM III Instruments) используются для исследования бинарных и тройных систем жидкость-жидкость и твердое тело-жидкость с компонентами различной природы.

Изотермическая калориметрия титрования (Nano ITC 2G TA Instruments) обеспечила получение новых термодинамических данных о взаимодействиях белков с лекарственными препаратами и об образовании новых комплексных соединений.

Возможности исследования сорбционных свойств материалов в атмосфере различной фиксированной влажности будут представлены термогравиметрией (TGA Q5000SA TA Instruments) и калориметрией (TAM III TA Instruments) сорбции водяных паров различными материалами, как в прикладных целях для аттестации материала, так и для фундаментальных исследований процессов на поверхности и в объеме твердых тел.

Механохимический синтез нанодисперсных алюминатов лития

В.П. Исупов, И.А. Бородулина, Н.В. Еремина, Н.В. Булина, В.Р. Хуснутдинов

ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18

эл. почта: isupov@solid.nsc.ru

Высокодисперсные, наноструктурированные алюминаты лития используются в термоядерной энергетике для получения трития (γ -LiAlO₂), в качестве загустителя матричного электролита в карбонатрасплавленных топливных элементах и тепловых батареях (α и γ -LiAlO₂), для производства катализаторов и люминофоров (LiAl₅O₈), в качестве обратимого поглотителя диоксида углерода (Li₅AlO₄) и других областях. Традиционные керамический и золь-гель методы синтеза этих материалов обладают рядом недостатков, затрудняющих их практическое применение. Так керамический метод, основанный на термической обработке смеси оксидов алюминия и соединений лития, прост в реализации, но требует достаточно высоких температур и приводит к образованию материала с низкой удельной поверхностью. Золь-гель метод позволяет получать высокодисперсные алюминаты лития различного состава. Однако этот метод связан с применением достаточно дорогих литийорганических и алюминийорганических соединений, сложен в реализации и неэкологичен. Поэтому представляет интерес разработка других методов синтеза этих соединений и материалов на их основе.

В работе рассмотрен механохимический метод синтеза высокодисперсных, наноструктурированных алюминатов лития, включающий в себя механическую активацию смеси гидроксидов алюминия различного состава и карбоната лития в планетарных и других активаторах с последующей термической обработкой продуктов активации. Рассмотрено влияние состава и физико-химических свойств исходной шихты, условий механической активации и последующей термической обработки на фазовый и химический состав алюминатов лития, их дисперсность и микроструктуру.

Показано, что варьирование этих параметров позволяет синтезировать наноструктурированные алюминаты лития различного состава с удельной поверхностью, варьирующейся в широких пределах от единиц до десятков м²/г. Рассмотрен механизм процессов, происходящих при механической активации смеси реагентов и последующей термической обработки. Показано, что механохимический метод синтеза может быть реализован не только на лабораторном уровне, но и в укрупненных масштабах. Приведены примеры применения алюминатов лития, синтезированных с помощью механохимического метода, в различных областях электрохимической энергетике.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2018-0006).

Особенности формирования пленочных структур на основе ферритов для устройств спинтроники, магноники и магнитоплазмоники

В.А. Кецко¹, М.Н. Смирнова¹, А.И. Стогний²

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Ленинский пр-т, 31

² Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, 220072, ул. П. Бровки, 19

эл. почта: ketsko@igic.ras.ru

Создание пленок ферритов на полупроводниковых подложках микроэлектронного качества является одним из актуальных направлений материаловедения. Комбинацией активных компонентов на полупроводниковых подложках и пассивных элементов на основе пленок ферритов возможно создание монолитных интегральных устройств с характеристиками, недоступными современной микроэлектронике. Для этих целей среди пассивных элементов наиболее перспективными являются пленки ферритов. В тоже время пленки ферритов на полупроводниковых подложках микроэлектронного качества до сих пор не получены. Это связано с тем, что в процессе кристаллизации пленок на рассогласованных по кристаллографическим параметрам подложках на межфазной границе образуются многочисленные дефекты. При этом протекают нежелательные процессы взаимодействий компонентов структур.

В докладе обсуждается новый подход к созданию указанных структур микроэлектронного качества, основанный на применении оригинального метода кристаллизации пленок ферритов. Гетероструктуры представляет собой созданные авторами гомогенные магнитные полупроводниковые пленки состава $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ на подложках Si с $T_c = 180^\circ C$, а также пленки железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ на Si. Пленки с намагниченностью насыщения, сопоставимой с объемным аналогом, сформированы с использованием наноразмерных барьерных слоев на основе аморфных оксидов, которые предотвращают химическое взаимодействие между компонентами гетероструктуры. При этом обеспечивается компенсация упругих напряжений при кристаллизации гетероструктур без образования пустот и отрывов от подложки за счет высокой адгезии пленок к барьерному слою, которая достигается за счет наличия высокоэнергетической составляющей в потоке адатомов.

Будет представлен способ создания сверхплотных наноразмерных носителей информации путем формирования периодических пленочных гетероструктур с использованием фокусированных высокоэнергетических и широких низкоэнергетических пучков. Данный способ заключается в использовании уникальной методики, отличительной особенностью которой является проведение на первой стадии разметки поверхности острософокусированным (до 7 нм) пучком ионов галлия с энергией 30 кэВ с последующим травлением гетероструктуры расфокусированным пучком ионов кислорода с энергией до 300 эВ. Применение широкого пучка ионов кислорода позволяет минимизировать радиационные повреждения в пленках, особенно на стадии завершения формирования дна профиля травления, и корректировать высоту плазмонных решеток.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-08-00933 и 16-29-05204).

Ионная проводимость и диффузия в слоевых перовскитах

Б.В. Политов, С.Н. Маршеня, А.Ю. Сунцов, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

эл. почта: kozhevnikov@ihim.uran.ru

Рассмотрены особенности кислородно-ионного переноса в слоевых перовскито-подобных оксидах, Рис.1. Предложена модель переноса, включающая прыжки ионов кислорода по энергетически неэквивалентным позициям, Рис.2. Показано, что изменения ионной проводимости с температурой зависят от термодинамических параметров реакции собственного ионного разупорядочения, что может приводить к нелинейной форме графиков $\ln(\sigma_{ion}T) \sim 1/T$. Результаты теоретического анализа проиллюстрированы экспериментальными данными по ионной проводимости нестехиометрических оксидов $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7-\delta}$.

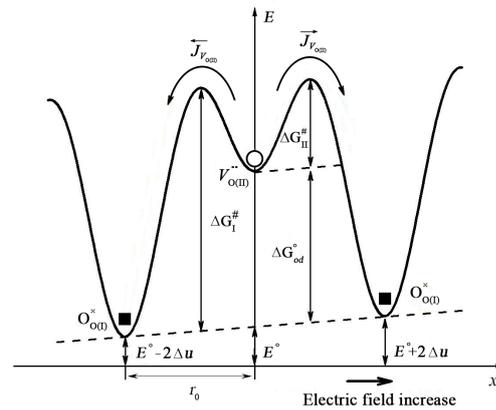
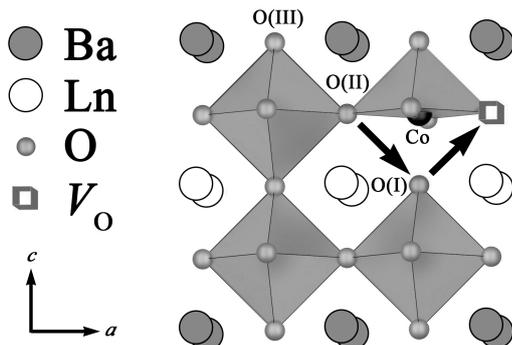


Рис.1 Механизм ионного переноса по позициям O(I) и O(II) в кобальтитах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ со структурой двойного перовскита.

Рис.2 Схематическое изображение энергетического барьера для переноса иона кислорода между соседними позициями O(I).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-33-60202).

Условия образования неавтономной фазы при химических и термических деформациях сложных оксидов

Т.И. Красненко, М.В. Ротермель

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: krasnenko@ihim.uran.ru

В настоящее время принято называть неавтономной фазу (НФ), существование которой при данных термодинамических условиях возможно только в ансамбле с одним или несколькими соединениями. НФ зарегистрированы как компоненты различных гетерофазных систем в процессах адсорбции и сегрегации примеси и автосегрегации на поверхности, межфазных и межзёренных границах. Образование НФ с несоразмерной структурой предположено в супрамолекулярной модели эвтектик [1]. В ряде двойных систем обнаружена высокая ионная проводимость - «композитный эффект», который лежит в основе разработки электродных материалов для химических источников тока, обусловленный образующейся в контактных зонах НФ [2]. В геологической литературе описано появление НФ в кристаллической матрице минерала – хозяина при переносе вещества из области высоких давлений в нормальные условия. Стабилизация таких фазовых ассоциаций обеспечена увеличением суммарной свободной энергии за счет энергии когерентных межфазных границ.

Нами обнаружен новый, ранее неизвестный эффект образования НФ при термических и химических деформациях сложных гетеродесмических структур [3,4]. На примере исследования поведения ряда ванадатов двухвалентных металлов при изменении внешних термодинамических параметров (концентрации допанта и температуры) показано, что исходная однофазная макросистема переходит в состояние гетерофазной наносистемы, включающей исходную и новую наноразмерную фазу. На основании данных РСА *in situ*, ИК, ДТА и сопоставительного кристаллохимического анализа $M_2V_2O_7$ ($M = Zn, Cd, Cu$) и твёрдых растворов с их участием, установлено, что НФ образуется при одновременном выполнении следующих условий: (1) наличие нулевого ОКТР, (2) реализация сдвиговых деформаций, обусловленных изменением угла моноклинности (нефиксированная симметрией степень свободы в моноклинных кристаллах) и (3) принадлежности соединений к пр.гр. $C2/m$ (зеркальная симметрия, угол $V - O_{\text{мост}} - V$ равен 180°). В указанных условиях появление НФ является следствием приспособления матричной фазы к условиям повышения внутрикристаллического давления, возникающего при неизменном объёме элементарной ячейки за счёт сдвиговой деформации и симметричном запрете на изменение полиэдрической архитектуры гетеродесмического соединения. Как показало исследование термических трансформаций и фазовых равновесий в системах из пированадатов рост температуры и/или увеличение концентрации ионов, больших по размеру, чем замещаемые ионы, снимают компрессию, а система из гетерофазной переходит в однофазную.

Литература

- [1] I. S. Flyagina, A. A. Petrov, V. S. Pervov. Charge transfer and interface properties in inorganic superstructures and composites. *Rus.Chem.Rev.* 2016. 85 (6). С.610–618.
- [2] Н.Ф. Уваров. Композиционные твердые электролиты. Изд-во СО РАН. Новосибирск. 2008. 258 с.
- [3] Т.И. Красненко, М.В. Ротермель, Р.Ф. Самигуллина. Стабилизация ассоциированной неавтономной фазы при термическом расширении $Zn_2V_2O_7$. *ЖНХ.* 2017. Т.62. № 4. С.85-91.
- [4] М.В. Ротермель, Т.И. Красненко. Механизм теплового расширения структурных модификаций пированадата цинка. *Кристаллография.* 2017. Т.62. № 5. С.727–734.

Синтез функциональных материалов и их применение: от криогенных до ультравысоких температур, от глубин океана до космоса

С.А. Кузнецов

Институт химии им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, 184209, Академгородок, 26а
эл. почта: kuznet@chemykolasc.net.ru

Экстремальные условия эксплуатации изделий обуславливают применение дорогостоящих тугоплавких металлов и сплавов, обеспечивающих высокие рабочие характеристики. Одним из рациональных путей решения данной проблемы является нанесение покрытий на поверхности узлов и механизмов, т.е. создание композиционных материалов. В этом случае основной материал обеспечивает, например, прочностные, электрические характеристики, а покрытия реализуют необходимые поверхностные свойства.

В настоящее время основными методами получения покрытий являются методы газофазного синтеза, плазменного и детонационного напыления. В то же время для получения покрытий различного функционального назначения широкие перспективы открываются при использовании солевых расплавов.

Использование расплавленных солей позволяет получать покрытия электроосаждением, электрохимическим синтезом, прецизионным поверхностным легированием и методом бестокового переноса.

Разработан технологический процесс и создана аппаратура для нанесения покрытий тугоплавких металлов электролитическим методом с использованием солевых расплавов. Процесс позволяет получать беспористые покрытия различной толщины на изделиях сложной конфигурации из различных материалов, включая стали различных марок, медь, графит. Коррозионную защиту изделий обеспечивают покрытия толщиной, начиная с 10-12 мкм.

Покрытия из редких тугоплавких металлов, полученные в солевых расплавах нашли широкое применение для создания новых образцов специальной техники. Так для высокоточного определения положения аппаратов под водой создан ротор криогенного гироскопа со сверхпроводящим покрытием ниобия. Для аэрокосмической техники изготовлены: тоководущие устройства из медного сплава с беспористым покрытием ниобия для длительной эксплуатации при рабочих температурах до 1000°C с сохранением физических свойств в глубоком вакууме; высокотемпературные припои Cu-Nf для диффузионной пайки различных тугоплавких металлов; жаростойкий материал из сплава ниобия с гафнием на боросилицированном графите для работы в окислительной среде с температурой эксплуатации 1700-2200°C, покрытия карбидов ниобия и тантала на углеродных волокнах.

Методом гальванопластики изготовлены катоды мощных электронных ламп из гафния и силициды тугоплавких металлов для электронной техники. Получены высокоактивные, стабильные катализаторы нового поколения в виде наноструктурированных покрытий Mo₂C на молибдене для реакции паровой конверсии монооксида углерода. Создан композиционный материал MoSi₂-MoB₄ для защиты микрореакторов из молибдена от окисления в среде воздух-водяной пар при температуре 500-700°C и биомедицинский материал нитинол-тантал.

PDF-метод для изучения локальной структуры и фазового состава наноматериалов

Э.М. Мороз

ИК им. Г.К.Борескова РАН, Новосибирск, 630090, пр. акад. М.А.Лаврентьева,5

эл. почта: emoroz@catalysis.ru

Структурный рентгенографический метод парных функций распределения (PDF-analysis)), основанный на интегральном анализе рассеяния рентгеновских лучей, интенсивно развивается в последнее время в связи с потребностью исследования наноматериалов [1-3]. Метод дает информацию о межатомных расстояниях и координационных числах в структуре независимо от агрегатного состояния и размеров области когерентного рассеяния в материале. Он, прежде всего, применяется для обнаружения и оценки размеров нанообразований (фаз) менее 3нм. Являясь чувствительным к изменениям локальной структуры в области протяженностью 1-3 элементарных ячеек, метод успешно используется для установления дефектов атомной структуры.

Установление фазового состава и структурных особенностей фаз, входящих в катализаторы - один из важных моментов аттестации гетерогенных катализаторов (типичных представителей наноструктур). Достаточно распространенными для получения такой информации являются рентгенографические методы, основанные на анализе положений, профилей и интенсивностей брэгговских дифракционных пиков. Использование этих методов к исследованию структур катализаторов ограничено, что связано с рядом факторов. Прежде всего, гетерогенные катализаторы – это высокодисперсные материалы (в современной терминологии их называют «наноматериалами»), дающие «бедную» дифракционную картину с сильно уширенными пиками вплоть до слияния их с фоном. Часто они являются нанокомпозитными системами, которые характеризуются не только малыми размерами частиц, но и своеобразным способом их взаимной ориентации и стыковки (наноструктурой). Важная задача изучения фазового состава для гетерогенных катализаторов усложняется и проблемой количественного соотношения фаз, когда вклад в дифракционную картину от высокодисперсного активного компонента весьма мал. Кроме того, возможен неаддитивный характер дифракции для нанокомпозитной системы, обусловленный взаимодействием между нанофазами. К дополнительным факторам, искажающим структуру кристаллитов, приводят также многочисленные дефекты: локальные нарушения периодической структуры, межблочные границы и т.д. Перечисленные особенности, определяющие устройство гетерогенных катализаторов, является фактором, «мешающим» выявлению атомной (локальной) структуры по дифракционным пикам. Однако именно локальная структура может влиять на такие важные физико-химические свойства, как термостабильность, прочность, каталитическая активность и т.д. Более того, наличие в материале наноструктуры часто определяет структурный механизм стабилизации метастабильных состояний, особенно в нестехиометрических фазах и твердых растворах. На примерах исследования катализаторов и носителей различного химического состава в обзоре будут проиллюстрированы возможности рентгенографического метода PDF. и проведено сравнение двух методов, дающих информацию о локальной структуре, - метода PDF и EXAFS.

Литература

- [1] Э.М. Мороз X-ray structural characterization of heterogeneous catalysts. Current Topics in Catalysis. 2016. 12. 101-126.
- [2] Э.М. Мороз. Рентгенографическая структурная диагностика наноматериалов. Успехи химии. 2011. 80(4). 315-334.
- [3] T.Egami, S. J. L Billinge. Structural Analysis of Complex Materials, Pergamon, Oxford, 2003

Тенденции развития керамических материалов и технологий для электронной и микроволновой техники

Е.А. Ненашева

ООО «Керамика», Санкт-Петербург, 194223, Курчатова, 10

эл. почта: liza@ceramics.sp.ru

Развитие элементной базы и ряда интегральных устройств современной радиоэлектроники во многом обусловлены техническим уровнем применяемых керамических материалов. Многообразие функций и конструктивного исполнения элементов и устройств, а также широта частотного диапазона их применения выявляет необходимость разработки и производства широкого спектра специальных керамических материалов с оптимальным набором технических характеристик.

Основным общим требованием к электрическим параметрам керамики для конденсаторов и элементов СВЧ-электроники является реализация оптимальных значений относительной диэлектрической проницаемости в широком диапазоне: от единиц до десятков тысяч единиц при сравнительно малом и близком к нулю ее температурном коэффициенте (ТК ϵ) в сочетании с малыми диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta \sim 10^{-2}$ - 10^{-5}) в интервале рабочих температур и частот электронных устройств. Как показали исследования, таким требованиям удовлетворяет широкая гамма керамических диэлектриков, в частности, на основе соединений и твердых растворов титанатов, ниобатов, и танталатов щелочноземельных и редкоземельных элементов [1, 2]. Вместе с тем, в ряде случаев, для современных керамических конденсаторов и ЛТСС-технологии важным является сочетание указанных требований с достаточно низкой (≤ 950 °С) температурой спекания керамического материала, обеспечивающей совместимость с используемым электродом при совместном спекании.

В последние годы все большее значение приобретает направление сегнетоэлектрической композитной керамики для управляемых электрическим полем элементов и приборов, особенно, повышенной мощности, таких как перестраиваемые конденсаторы, фильтры, фазовращатели, согласующие устройства и др., из-за зависимости ее относительной диэлектрической проницаемости от постоянного электрического поля. Основу этих материалов, составляют керамические композиции систем твердых растворов барий-стронциевых титанатов ($(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST) и Mg- содержащих линейных диэлектриков [3, 4].

В докладе приводятся основные характеристики современных керамических материалов для керамических конденсаторов и микроволновых элементов для узлов и приборов СВЧ-техники, а также рассматриваются перспективы развития направления.

Литература

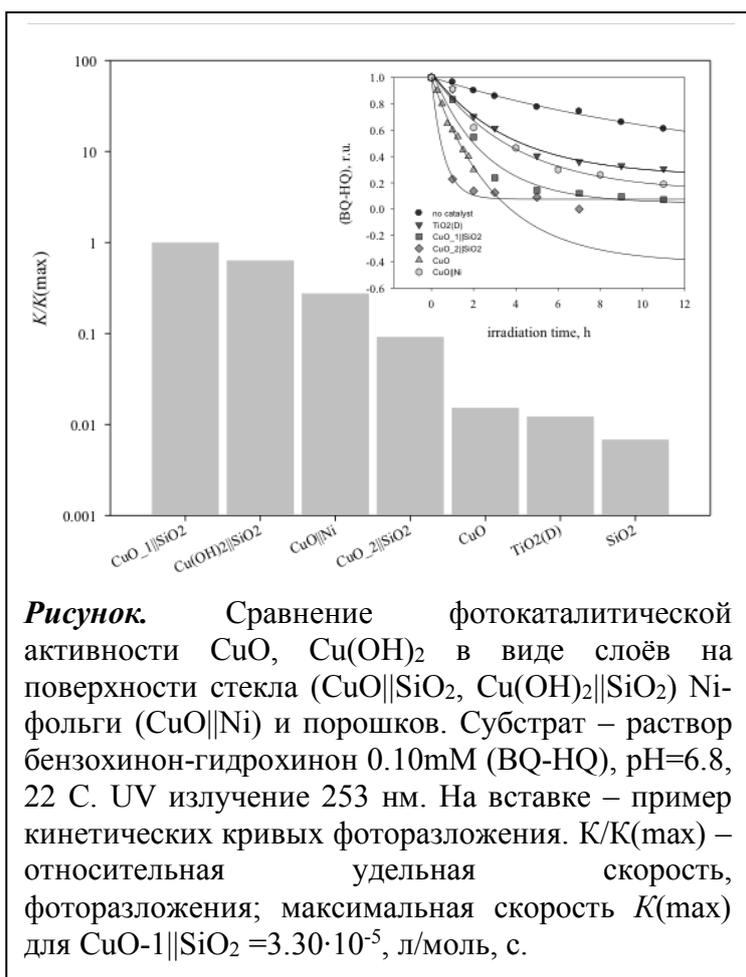
- [1] Е.А. Nenasheva, N.F. Kartenko. High dielectric constant microwave ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. 21. 2647-2701.
- [2] Е.А. Nenasheva, L.P. Mudroliubova, N.F. Kartenko. Microwave dielectric properties of ceramics based on CaTiO_3 - LnMO_3 system (Ln–La, Nd; M–Al, Ga). *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. 23 [14]. 2443-2448.
- [3] Е.А. Nenasheva, N.F. Kartenko, I.M. Gaidamaka, O.N. Trubitsyna, S.S. Redozubov, A.I. Dedyk, A.D. Kanareykin. Low loss microwave ferroelectric ceramics for the high power tunable devices. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. 30 [2]. 395-400.
- [4] Е.А. Nenasheva, N.F. Kartenko, I.M. Gaidamaka, S.S. Redozubov, A.B. Kozyrev, A.D. Kanareykin. Low permittivity ferroelectric composite ceramics for tunable applications. *Ferroelectrics.* 2017. 506. 174-183.

Синтез и фотокаталитические свойства слоёв оксидов/гидроксидов меди(II) на плоских носителях

Е.В. Поляков, Р.Р. Цуканов, Л.Ю. Булдакова, О.А. Липина, И.В. Бакланова, В.П. Жуков
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: polyakov@ihim.uran.ru

Оксид меди(II) является узко-зонным полупроводником *p*-типа и, благодаря сочетанию электрофизических и химических свойств, рассматривается как перспективный фотокатализатор в области видимого света. Целью работы являлась попытка максимально использовать физико-химические преимущества фотокатализатора в виде тонких слоёв на поверхности плоских материалов – стекла, силикагеля, металлической фольги. Для этого был термодинамически обоснован и экспериментально уточнён новый метод формирования слоёв фотокатализатора на поверхности, на примере CuO, Cu(OH)₂, на стекле (CuO||SiO₂, Cu(OH)₂||SiO₂, Ni-фольге (CuO||Ni) путём управляемого термогидролиза аммиачных растворов солей меди.



Методами элементного анализа (ИСП-МС), РФА, КР-спектроскопии, спектроскопии поглощения и диффузного отражения в УФ-видимой области спектра, вольт-амперметрии установлен фазовый и химический состав материалов фотокатализаторов, доказано присутствие в них только меди (II). Сравнительное исследование кинетики фоторазложения 0.10mM раствора бензохинон-гидрохинон (BQ-HQ), как аналога гуминовых кислот (ГК), плёночными и порошкообразными фотокатализаторами в закрытом реакторе показало: фотокатализаторы в виде тонких слоёв оксида на стекле (CuO||SiO₂), обладают наибольшей удельной скоростью фотоокисления субстрата, на порядок превышающей скорость фотоокисления на порошках CuO, Cu(OH)₂.

В докладе обсуждаются причины высокой активности тонких слоёв фотокатализаторов в зависимости от оптической ширины щели (1.50 эВ для слоёв на стекле и фольге), химической природы и фазового состава активного слоя, его морфологии, влияния механизмов ослабления излучения при прохождении объёма вещества фотокатализатора.

Рассмотрены некоторые радиохимические приложения слоёв фотокатализаторов для одновременной сорбции и фото-деструкции ГК-комплексов с радионуклидами в природных и технологических растворах.

Работа выполнена по госбюджетной теме АААА-А16-116122810210-1 при частичной поддержке проектов УрО РАН 18-3-3-5 и РФФИ №18-03-00051.

Современные методы теории фазовых переходов – мощный инструмент дизайна материалов

В.М. Таланов¹, В.Б. Широков^{2,3}, М.В. Таланов²

¹ ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, 346400, Просвещения, 132

² ЮФУ, Ростов-на-Дону, Ростов-на-Дону, 344090, Стачки, 194

³ ЮНЦ, Ростов-на-Дону, 344006, пр. Чехова, 41,

эл. почта: valtalanov@mail.ru

Рассмотрено применение теоретико-групповых, структурных и термодинамических методов современной теории фазовых переходов Ландау к расчетному проектированию новых материалов, прогнозу новых структурных, магнитных и орбитальных состояний кристаллов, конструированию их строения, интерпретации их физических и химических свойств, установлению генетической связи высокосимметричных аристотипов катионного и анионного порядков с их низкосимметричными производными, открытию новых типов самоорганизации атомов в кристаллах.

Возможности теории проиллюстрированы на примерах материалов со структурами шпинели и перовскита. Отмечено, что в рамках теории впервые было предсказано существование так называемых “орбитальных молекул” в твердых телах [1], уникального атомного порядка гипер-кагоме [2], электродных материалов [3], катализаторов процесса гидрирования непердельных спиртов и горения высокоэнергетических конденсированных систем на основе нитрата аммония и др.

Обсуждаются границы применимости и дальнейшие задачи развития теории.

Литература

[1] В.М. Таланов. Структурный механизм упорядочения ионов в тетраэдрических узлах шпинелей. *Журн. структ. химии*. 1986. 31 [2]. 172–176.

[2] V. M. Talanov, V. B. Shirokov, M. V. Talanov. Unique atom hyper-kagome order in $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ and in low-symmetry spinel modifications. *Acta Cryst.* 2015. A71. 301-318.

[3] В.М. Таланов, В.Б., Широков, В.И. Торгашев, Г.А. Бергер, В.А. Бурцев. Фазовые переходы и структурные механизмы образования LiCoO_2 . *Физика и химия стекла*. 2007. 33[6]. 822–834.

Пористые металл-органические координационные полимеры и их функциональные свойства

В.П. Федин, В.А. Болотов, А.А. Сапьяник, Д.Г. Самсоненко, К.А. Коваленко, Д.Н. Дыбцев
ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, проспект академика Лаврентьева, 3

эл. почта: cluster@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры – новый класс соединений, построенных из чередующихся неорганических и органических строительных блоков. Эти соединения образуют хорошо окристаллизованные вещества, обладающие перманентной пористостью и демонстрирующие рекордно высокие значения площади удельной поверхности.

В настоящем докладе рассматриваются некоторые результаты, полученные в ИНХ СО РАН в последние годы по изучению этого класса соединений, интерес к которым обусловлен, в первую очередь, перспективами их широкого практического применения.

Будут рассмотрены направленный синтез и структура соединений, которые после активации способны селективно сорбировать некоторые газы, например, углекислый газ. Высокая селективность сорбции углекислого газа обусловлена или наличием некоординированных атомов азота в каркасе или же легко поляризуемых атомов серы фрагмента тиофендикарбоксилата [1-3].

Металл-органические координационные полимеры, сочетающие в себе люминесцентные свойства и способность к обратимому включению или обмену гостевых молекул в полостях, используются для разработки сенсорных материалов на ряд органических соединений (например, нитробензол). Анионные каркасы способны к селективному ионному обмену, включению катионов различной природы в каркас, что приводит к заметному изменению люминесцентных свойств [3-5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00013) и ФАНО России.

Литература

- [1] Sapchenko S.A., Dybtsev D.N., Samsonenko D.G., Belosludov R.V., Belosludov V.R., Kawazoe Y., Schröder M., Fedin V.P. Selective gas adsorption in microporous metal-organic frameworks incorporating urotropine basic sites: an experimental and theoretical study. *Chem. Commun.* 2015. 51. 13918-13921.
- [2] Aliev S.B., Samsonenko D.G., Maksimovskiy E.A., Fedorovskaya E.O., Sapchenko S.A., Fedin V.P. Polyaniline-intercalated MIL-101: selective CO₂ sorption and supercapacitor properties. *New J. Chem.* 2016. 40. 5306-5312.
- [3] Sapianik A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A., Sidorov A.A., Eremenko I.L., Dybtsev D.N., Blake A.J., Argent S.P., Schröder M., Fedin V.P. Rational Synthesis and Investigation of Porous Metal-Organic Framework Materials from a Preorganized Heterometallic Carboxylate Building Block. *Inorg. Chem.* 2017. 56. 1599-1608.
- [4] Aliev S.B., Samsonenko D.G., Rakhmanova M.I., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Syntheses and Structural Characterization of Lithium Carboxylate Frameworks and Guest-Dependent Photoluminescence Study. *Crystal Growth & Design.* 2014, 4355-4363.
- [5] Sapchenko S.A., Demakov P.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Schröder M., Fedin V.P. A Cryptand Metal-Organic Framework as a Platform for the Selective Uptake and Detection of Group I Metal Cations. *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 2286-2289.

Материаловедение и фазовые диаграммы

П.П. Федоров

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва, Россия

эл. почта: ppfedorov@yandex.ru

1. Фазовые диаграммы традиционно, на протяжении более ста лет, считаются основой материаловедения. В металлургии, в росте монокристаллов из расплава и в других областях типичная стратегия технологического процесса заключается в приведении системы в равновесие при высокой температуре с последующим замораживанием продукта.

2. Проблемой построения фазовых диаграмм является трудность достижения низкотемпературных равновесий: необходимое время отжига возрастает экспоненциально при понижении температуры [1].

3. Многие фазовые диаграммы, входящие в справочники, являются «склеенными»: они сочетают высокотемпературную равновесную часть, и низкотемпературную с замороженными состояниями [2]. Экстраполяция фазовых равновесий до абсолютного нуля температуры возможно только с использованием третьего закона термодинамики (стягивание областей гомогенности к стехиометрическим составам или чистым компонентам) и методов термодинамического моделирования [3].

4. Ускорение достижения низкотемпературных равновесий возможно с использованием инертных растворителей. Вода является очень активным соединением, и ее использование часто приводит к образованию гидратированных неравновесных фаз переменного состава [4]. Расплав нитрата натрия является перспективной средой для синтеза фторидов [5].

5. Синтезы неравновесных фаз, бросающие вызов искусству экспериментатора, является магистральной тенденцией современного материаловедения [4].

6. Наблюдаемые явления нарушают известный термодинамический постулат о том, что лабильные состояния нереализуемы [6]. Более того, иногда материал, находящийся в лабильном состоянии, очень трудно разложить. Примером являются твердые растворы в системе $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$.

Литература

[1] П.П. Федоров. *Журн. неорганической химии*. 2010, **55**, 1825.

[2] П.И. Федоров, П.П. Федоров. *Неорганическая матер.* 1998, **34**, 639

[3] П.П. Федоров, С.Н. Волков *Журн. неорганической химии*. 2016, **61**, 809.

[4] Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. In “Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials” Ed. A.Tressaud, K.Poeppelmeier, 2016 Elsevier p. 7.

[5] P.P. Fedorov et.al. *Inorganics*. 2018, **6**. 38; doi:10.3390/inorganics6020038.

[6] А. Мюнстер. *Химическая термодинамика*. М.: Мир. 1971. 296 с

Особенности формирования перовскитоподобных фаз в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MO} - \text{TO}_x$ ($\text{Ln} - \text{PЗЭ}, \text{M} - \text{ЩЗМ}, \text{T} - \text{Fe}, \text{Co}$)

Н.Е. Волкова, А.С. Урусова, Л.Я. Гаврилова, Т.В. Аксенова, А.В. Брюзгина,
Л.В. Хвостова, М.Ю. Мычинко, В.А. Черепанов

УрФУ, Екатеринбург, 620000, пр. Ленина, 51

эл. почта: v.a.cherepanov@urfu.ru

Систематическое исследование фазовых равновесий систем $\text{Ln} - \text{M} - \text{T} - \text{O}$ (Ln – редкоземельный элемент, M – щелочноземельный металл, $\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}$) при 1100°C на воздухе выявили ряд особенностей при формировании оксидных перовскитоподобных фаз. Среди таких особенностей можно отметить изменение ширины области гомогенности при замещении РЗЭ на щелочноземельный металл в А-позиции, изменение степени и типа искажений, формирование слоистых структур и сверхструктурного упорядочения. При изменении соотношения катионов в А- и В-позициях наблюдается формирование фаз с перовскитоподобными структурами, принадлежащих гомологическому ряду Раддлсдена-Поппера.

Возможности образования тех или иных фаз во многом определяются возможностью (термодинамической выгодностью) существования 3d-переходного металла в определенной степени окисления в данном химическом окружении и при заданных параметрах (T , P_{O_2}), а также размерными эффектами.

Значительную роль при формировании тех или иных фаз в изучаемых системах играет также и кислородная нестехиометрия, которая наряду с гетеровалентным замещением, определяет изменение степени окисления 3d-переходных металлов.

Описанные выше особенности проиллюстрированы на примерах диаграмм состояния оксидных систем $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MO} - \text{TO}_x$ ($\text{Ln} - \text{PЗЭ}, \text{M} - \text{ЩЗМ}, \text{T} - \text{Fe}, \text{Co}$).

Interaction between UO₂ and Zr at around Artificial Eutectic Temperature Applied for Severe Accident Analysis Codes

M. Kurata¹, N. Shirasu¹, Y. Nagae¹, A. Suzuki²

¹ JAEA, Japan, Fukushima-ken, 979-1151, Tomioka-machi, Otsuka, 789-1

² NFD, Japan, Ibaraki-ken, 313-1313, Oarai-machi, Narita-cho, 2163

e-mail: kurata.masaki@jaea.go.jp

Fuel degradation models used for severe accident analysis codes are generally developed based on a so-called “*Eutectic Model*”, in which a hypothetical eutectic interaction between UO₂ and Zr at 2173 K is introduced [1]. This model proposes that liquefaction only appears at 2173 K between UO₂ and Zr. However, U-Zr-O ternary phase diagrams pointed out that this particular interaction does not theoretically appear in the equilibrium states and liquid is theoretically formed at far lower temperatures [2]. In the present work, high temperature interaction tests between UO₂ and Zr were performed at around 2173 K using the system, in which a Zr plate was inserted in a UO₂ crucible under Ar-atmosphere. Then, the interaction mechanism on the “*Artificial Eutectic*” was discussed by comparing the updated U-Zr-O phase diagram and the present interaction test results.

In the interaction tests, the interface was formed by two phases (dominant: α -Zr(O) solid with 28 at%-O, minor: U-Zr-O liquid, respectively). The bulk region, which was initially Zr-metal, contained approximately 20at%-O and a small amount of U as the average composition. U was precipitated as micron size liquid particles with Zr-metal in the bulk at high temperatures. Although the dominant component of the bulk region is still solid, the bulk region was largely deformed during heating.

Even at lower temperatures (typically 1773 K [3]), the interface is recognized to be formed by α -Zr(O) and liquid. However, in the bulk, oxygen diffusion is dominant and uranium diffusion is negligible at lower temperatures. This means that the deformation originated by liquid formation is only limited at the interface at lower temperature. Along with increase in temperature, uranium diffusion in the bulk is becoming larger and is gradually considered to influence the deformation of the bulk. Hence, the overall interaction might look like “*Eutectic*”. This discussion proposed that the preliminary oxygen diffusion in the bulk and the temperature increase rate might highly influence the “*Artificial Eutectic*” interaction, in particular, on “*Eutectic*” temperature and deformation rate.

References

- [1] A. Skokan, *KfK-3880/2B* (1984) 1035-1041.
 [2] A. Quaini, C. Guéneau, S. Goosé, M. Kurata et. al, *J. Nucl. Mater.* **501** (2018) 104-131.
 [3] P. Hofmann, D. Kerwin-peck, *J. Nucl. Mater.* **124** (1984) 80-105.

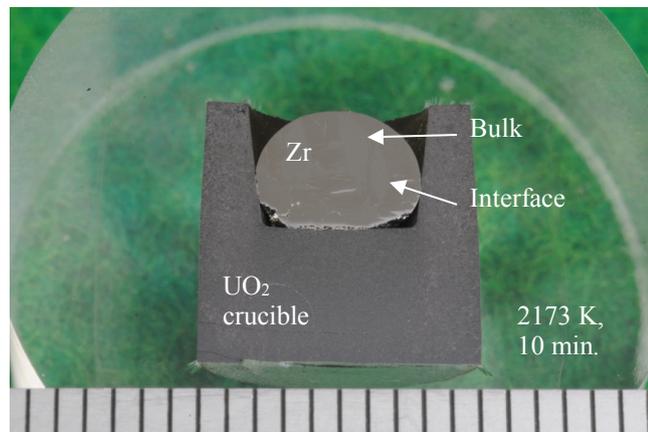


Fig. Cross-section of test sample after heating.

Recent Advances in Investigation of Thermophysical Properties of Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs) with the Aid of Laser Heating

M. Sheindlin

Joint Institute for High Temperatures (IVTAN), Russian Academy of Sciences, 125412
Izhorskaya 13/19 Moscow, Russia.

эл. почта: *sheindlin@yandex.ru*

One of the essential points in the development of new UHTCs is a behaviour of new ceramic or composite material at very high-temperature. Since the melting temperature of some refractory carbides and diborides and their mixtures – the most promising materials for very high temperature applications - are close to the domain of 4000 K investigation of their physical properties up to the maximum working temperatures is being a challenging issue. Sometimes one has to answer even the main question: how high is their melting temperatures? In order to shed some light on this latter topic one has to obtain precise data on phase diagrams of Me-C and Me-B₂ systems as well as of some refractory mixed systems including high-temperature oxides.

The presentation is a review of novel original methods of high-temperature materials properties measurements developed recently at High Temperature Institute of RAS (Moscow, Russia).

The scope of the developments and investigations is related to extension of the temperature/pressure range of the co-called conventional thermophysics towards vicinity of the melting points of the most refractory substances such as graphite, carbides, diborides and some high-temperature oxides.

Various methods of laser heating experiments are performed covering pressure range from vacuum up to high static pressures of a few kilobars. It is shown that different properties of UHTCs as well as graphite materials can be measured with a precision comparable with that of conventional methods. Laser heating methods are applied for measurements of different properties of both non-metal and metal-like substances in the condensed state and for vaporisation studies at temperatures up to *ca.* 4500 K.

One must acknowledge high importance of modern methods of high-speed optical diagnostics and especially polychromatic optical pyrometry. This important issue is discussed in detail with presentation of a range of high-speed pyrometers.

Some experimental results on solidus and liquidus lines in the Zr-C, Zr-U-C, Ta-C and Hf-C systems are presented along with the data on spectral emissivity of liquid and solid phases in the vicinity of the melting points. Modern methods of the thermal conductivity and the thermal expansion measurements up to extremely high temperatures and some measurement results up to 3500 K are presented.

Some data on behaviour of a few very high-melted oxides and in the domain of their melting points are presented as well.

70 years KEMS anniversary since Professor N.I. Ionov discovery: thermodynamics of oxide systems

V.L. Stolyarova

SPbSU, Russia, St. Petersburg, 199034, Universitetskaya nab., 7/9

e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

The outstanding soviet scientist professor N.I. Ionov was one of the pioneers of the mass spectrometric approach application for the determination of the isotopic content of uranium and transuranium elements. One of his simple and ingenious experimental techniques developed in the various areas of experimental physics was the idea to use mass spectrometer to analyze the high temperature vapor from inorganic substances such as alkali halides [1]. In this study the stream of inorganic vapor was obtained during the heating in the quartz furnace. First the unique information on the complicated vapor content over alkali halides such as monomer and dimer molecules was obtained. Even now the ionization energies of the NaJ and KJ molecules found in this study are in the agreement with the recommended data [2].

The further development of this idea with the combination of mass spectrometric approach with the Knudsen effusion technique allowed obtaining the series of experimental data on the content of vapor and thermodynamic properties of various classes of inorganic substances at high temperatures [3]. As to the similar studies of oxide systems including thermodynamic functions of mixing in the condensed phase Piacente and Matousek [4] were the first who applied the Knudsen effusion mass spectrometry (KEMS) to study of the Na₂O-SiO₂ system. Reviews on the vaporization processes and thermodynamic properties of oxide systems at high temperatures in particular important for nuclear science studied by this approach at high temperatures may be found in Refs. [5, 6]. It should be underlined that nowadays the reliable sets of experimental thermodynamic data characterized the high temperature behavior of oxide systems were obtained as, for example, in the UO₂-ZrO₂ and B₂O₃-Al₂O₃ systems. Thus the professor N.I. Ionov discovery opened the new page of high temperature chemistry of oxide systems that may be used for the further development of the various modern data bases for modeling of high temperature processing including nuclear science applications.

References

- [1] N.I. Ionov. Ionizatsiya molekul KJ, NaJ i CsCl elektronami (Ionization of KJ, NaJ and CsCl by electrons). *Doklady Akademii nauk S.S.S.R.* 1948. 59 [3]. 467-469.
- [2] L.V. Gurvich, T.V. Karachevtsev, V.N. Kondratyev, Yu.A. Lebedev, V.A. Medvedev, V.K. Potapov, Yu.S. Khodeev. *Energii razryva khimicheskikh svyasei. Potenzialy ionizatsii i srodstvo k elektrony (Energies of the chemical bonds rupture. Ionization potentials and electron affinity)*. Moscow.: Nauka, 1974. 351 p.
- [3] M. G. Inghram, J. Drowart. Application of Mass Spectrometry to High Temperature Chemistry. *International Symposium on High Temperature Technolgy*. 1959. P. 219-240. (Asilomar, California). 1959. New York, Toronto, London.: McGraw-Hill.
- [4] V. Piacente, J. Matousek. Mass spectrometric determination of sodium partial pressures over the Na₂O•2SiO₂. *Silicaty*. 1973. [4]. 263-281.
- [5] V.L. Stolyarova, G.A. Semenov. *Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems*. Chichester.: Wiley & Sons. 1994. 434 p.
- [6] V.L. Stolyarova. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials. *Russian Chemical Reviews*. 2016. 85 [1]. 60-80.

ЧАСТЬ II.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Рентгеноструктурные исследования системы Pd-In-Ru с использованием синхротронного излучения

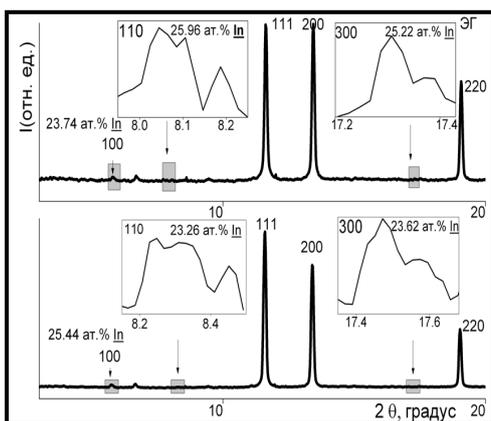
О.В. Акимова¹, А.А. Велигжанин²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские Горы, д.1, стр. 2, физический факультет

² НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1,
эл. почта: akimova@physics.msu.ru

В процессах диффузионного получения водорода высокой степени чистоты из водородосодержащих газовых смесей востребованы и отмечены хорошими показателями водородопроницаемости [1] металлические фольги-мембраны системы Pd-In-Ru. Гидрогенизация в процессах сепарации и хранения водорода может приводить к изменениям структурного состояния материалов, что влияет на их структурно-чувствительные свойства.

В данной работе представлены рентгеноструктурные исследования с использованием синхротронного излучения (СИ) диффузионных фильтров-мембран толщиной 50 мкм. Изучаемые образцы были изготовлены в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН) из материалов высокой степени чистоты (99.9%) и прошли гидрирование при определении водородопроницаемости [1]. Условия нагружения фольг различаются: одна из них после гидрогенизации “отдыхала“, другая была гидрирована дополнительно электролитически (ЭГ) [2]. Использование в эксперименте СИ позволило получить дифракционные спектры высокого разрешения в широком интервале углов и увеличить область формирования дифракционных линий на всю толщину материала, а именно 50 мкм.



На дифрактограммах обеих фольг выявлены пики малой интенсивности, соответствующие областям структурного упорядочения, а именно фазам Pd₃In, Pd₂In и PdIn₂. На рисунке показаны ближние порядки отражений от областей когерентного рассеяния ОКР(100). ОКР(110) и ОКР(111) для обеих фольг и форма дифракционных максимумов отражений с различными индексами интерференции, соответствующих фазе Pd₃In.

Наличие сверхструктурных отражений установлено для полного объема исследуемого материала. Форма пиков сверхструктурных отражений, степень их выявляемости свидетельствуют о вкладе каждого этапа гидрогенизации фольг на формирование упорядочения атомов твердого раствора Pd-In-Ru.

Литература

- [1] Бурханов Г.С., Кореновский Н.Л., Ключева Н.Е., Гусев А.В., Корнев Р.А. // Извлечение водорода из сбросовой смеси кремниевого производства с использованием металлических мембран из сплавов на основе палладия // Перспективные материалы. 2007. № 3. С. 62-67.
[2] Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П. // Влияние гидрирования на перераспределение атомов индия в сплаве Pd-In-Ru в процессе релаксации // Вестн. МГУ. Физика. Астрономия. 2011. № 1. С. 33-38.

Расчёт условий получения минералоподобных функциональных материалов

А.А. Антонов

ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, 184209, Академгородок, 26а

эл. почта: z8906290@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена возрастающей потребностью науки и промышленности в новых функциональных материалах, получение которых обычно сталкивается со значительными трудностями. Так, при выборе исходных композиций и условий синтеза часто применяемый эмпирический метод (метод проб и ошибок) обычно оказывается слишком затратным, а методы факторного планирования не применимы при расчёте процессов с участием сверхкритических флюидов, широко используемых для получения кристаллических материалов. Иными словами, необходим формализованный подход к определению условий синтеза в зависимости от состава исходной композиции.

В первую очередь, это актуально для получения функциональных материалов – аналогов открываемых в природе минералов. Последние не только не образуют залежей, достаточных для промышленной добычи, но вообще встречаются в столь малых количествах, что и простое определение их состава и структуры становится проблемой. Особенно с учётом того, что многие минералы имеют весьма сложную структуру и состав вследствие неравновесности процессов их кристаллизации (самосборки). По этим причинам уверенное получение синтетических аналогов редких минеральных форм из, порой, весьма дорогостоящих компонентов вызывает и научный (с целью утверждения новых видов и определения условий минералообразования), и практический интерес (для синтеза новых минералоподобных материалов), а создание обобщённой методики выбора условий их получения представляет собой важную фундаментальную и практическую задачу.

Необходимость в разработке такого подхода возникла у автора сначала при попытке синтеза метастабильных галофосфатов Ca и Sr в ходе работ по утверждению горяиновита и его аналогов, а затем при синтезе только что открытых сложных фосфатов Na, Ca, Mg и Cu (аналогов минералов группы лавендулана и др.), в результате чего было получено следующее выражение (влияние давления из рассмотрения на данном этапе было исключено):

$$A = - \sum_i \left\{ v_i \left(\frac{T}{T_0} \mu_{i,T=T_0}^0 + \bar{H}_i \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) + RT \ln \frac{n_{0i} + v_i \xi}{\sum_i (n_{0i} + v_i \xi)} \right) \right\}$$

v – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции;

T – температура;

T_0 – стандартная температура;

R – универсальная газовая постоянная;

μ^0 – химический потенциал чистого вещества;

ξ – степень протекания реакции («химическая переменная»);

n_0 – количество вещества компонента i в начальный момент ($\xi=0$).

Необходимое условие необратимого протекания процесса получения аналогов группы лавендулана $A > 0$ оказывалось выполненным при использовании в качестве растворителей многоатомных спиртов с последующим гидролизом образовавшихся хелатных комплексов, – и это позволило нам синтезировать несколько новых минералоподобных фосфатов, перспективных в качестве ионных проводников.

О возможности получения изделий и покрытий из плавленного карбида гафния

А.И. Анчаров, Т.Ф. Григорьева, А.А Старостенко, Г.Н. Грачев

¹ ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18

² ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090, Лаврентьева, 11

³ НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова, 2

⁴ ИЛФ им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090, Лаврентьева, 11

эл. почта: ancharov@mail.ru

Карбид гафния обладает рядом уникальных физических свойств. Он является самым тугоплавким материалом. По последним данным температура плавления карбида гафния определена как $3965^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$. Высокая температура плавления сочетается с высокой твердостью. Карбид гафния отличает самой низкой работой выхода электрона (2.04 эВ), из высокотемпературных материалов. Набор этих свойств позволяет создавать носовые обтекатели гиперзвуковых летательных аппаратов, сопла ракет, изделия для ядерной энергетики, катоды мощных электронных пушек. Получают изделия из карбида гафния методом порошковой металлургии. Так как карбиды плохо прессуются, из-за своей высокой твердости, то получаемые при спекании изделия имеют высокую пористость. Даже при электроискровом плазменном спекании в условиях горячего прессования пористость составляет около 2%, и в образцах присутствует фаза оксида гафния. Да

В настоящее время большинство работ посвящено способам получения высокодисперсного карбида гафния, что позволило бы уменьшить пористость и улучшить спекание порошка. Для проведения высокотемпературного спекания под высоким давлением требует использования уникального оборудования. При этом можно получать изделия небольших размеров, что ограничивает использование данного метода в промышленности.

Существенного улучшение качества изделий можно достичь, используя расплавленный материал. Но из чего сделать тигли и изложницы для самого тугоплавкого материала? В ИХТТМ СО РАН было предложено соединить процессы синтеза карбида гафния, его плавление и формирование изделия в один процесс. Методом механохимической активации готовится механокомпозит гафния и углерода с большой удельной площадью контакта, что увеличивает скорость протекания реакции. Высокоинтенсивные пучки лазерного излучения или ускоренных электронов позволяют быстро, за доли секунды разогреть локальный участок образца до температуры в 4 тысячи градусов. При плавлении гафния скорость реакции резко увеличивается, Реакция идет с выделением тепла, при этом распространению реакции в стороны препятствуют большие потери на лучеиспускание. Сканируя образец под высокоинтенсивным пучком излучения можно создавать рисунок из плавленного карбида гафния. Объединяя механохимические, электроннолучевые, лазерные и аддитивные технологии удалось получить образцы плавленного карбида гафния. Аналоги данной технологии за рубежом отсутствуют. Оборудование для получения изделий из плавленного карбида гафния разработано в институтах СО РАН: установка для механохимической обработки в Институте химии твердого тела и механохимии, а установка для электроннолучевой обработки в Институте ядерной физики.

Работа выполняется в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2018-0005) и Комплексной программы Сибирского отделения РАН "Интеграция и развитие" (проект 73.3 (проект 0301-2018-0015))

Твердые неорганические протонные проводники: история

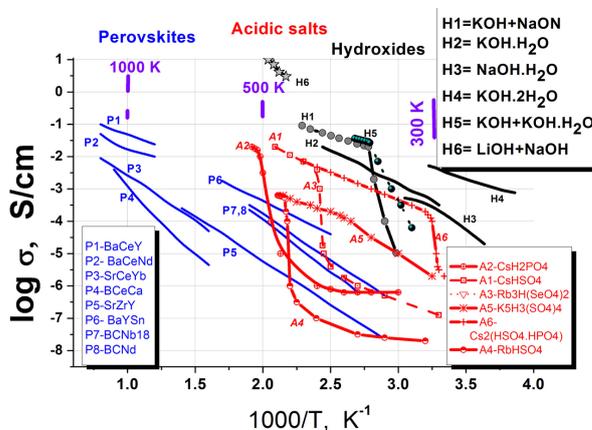
Ю.М. Байков¹, В.М. Егоров²

¹ независимый исследователь, Санкт-Петербург, Россия

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: baikov.solid@gmail.com

Исторический взгляд. Вопрос о механизме переноса заряда и/или массы в водород-содержащих средах конкретно, как и в конденсированных средах вообще, сформировался более чем 250 лет назад [1]. К середине XIX века в электрохимическом разделе физической химии выделилось два основных взаимосвязанных аспекта: атомно-молекулярная природа носителей заряда и кинетика их миграции в полях как электрической, так и химической природы. В жидких средах, включая расплавы, кинетика миграции ионов, как носителей заряда, и её механизм казались достаточно понятными. Но лишь в начале XX века был преодолён «барьер» в понимании ионной подвижности в высокоорганизованных кристаллических структурах. Экспериментальные свидетельства о подвижности ионов в твёрдых телах, полученные при исследовании электропроводности, и диффузии, в т.ч. изотопными методами, легли в основу концепции о характере дефектов и их роли в физико-химических свойствах твёрдых тел, выдвинутой и обоснованной в 1925 г. Френкелем в



Петрограде [2]. Однако потребовались дополнительные усилия Бернала-и-Фаулера[3], и Бьеррума[4] для построения модели миграции ионов водорода. С точки зрения истории развития научной мысли всегда интересен «момент» согласования сроков появления научных «прорывов» и прикладного интереса, например, к протонной проводимости. Так в 50-х годах XX века появился термин «водородная энергетика» (Дж Бокриса). Интенсивное развитие квантово-механического подхода, в том числе к физико-химическим явлениям

и процессам, некоторое сходство протона и электрона и их явное отличие от «обычных» ионов создали претендент для теоретических и экспериментальных поисков «необычных» эффектов, обусловленных и размерами ядерного масштаба, и наименьшей массой в атомном масштабе. Достаточно вспомнить поиски эффекта туннелирования протонов через потенциальный барьер в кристаллической решетке, а в 1979 году предсказание протонного эффекта Холла теоретиками Института Иоффе [5]. Движущая сила научной мысли сформировала в 1980-1982 гг. прорыв в экспериментальном плане, что породило три семейства твёрдых неорганических протонных проводников: перовскиты, кислые соли и гидроксиды (Рис. 1).

Литература

- [1] C.J.T.de Grotthuss. Pamflet *Ann. Chim. (Paris)*. 1806. Т. LVIII. P. 54–74.
- [2] Ya.I.Frenkel. Über Warmebewegung in fester Körper....*Z.Phys.* 1926. V. 35. 652.
- [3] J.D. Bernal, R.H. Fowler. // *J. Chem. Phys.* 1933 V.1. 515.
- [4] N.K. Bjerrum. // *Dan. Vidensk. Selsk. Medd.* 1951, V.276, [1]. 43-56
- [5] А.О.Азизян, М.И. Клиггер.// *Теор. и Мат.Физика.*1980 Т.43, N 1. С.78-90

Особенности формирования CoFe_2O_4 в условиях мягкой химии

К.И. Барашок¹, Р.Ш. Абиев², О.В. Альмяшева^{1,3}

¹ СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, 197376
ул. Профессора Попова, 5

² СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр. 26.

³ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, ул. Политехническая, 26
эл. почта: almjasheva@mail.ru

Феррит кобальта получали методами мягкой химии: гидротермальной обработкой в условиях косвенного и микроволнового нагрева соосажденных гидроксидов кобальта и железа; методом глицин-нитратного горения; и с использованием микрореакторного синтеза. Для интенсификации процесса фазообразования в ходе гидротермального синтеза, проводилась предварительная ультразвуковая обработка суспензии гидроксидов. Обнаружено, что заметное влияние на скорость процесса образования нанокристаллов феррита кобальта УЗ-обработка оказывает лишь при использовании микроволнового способа нагрева реакционного пространства.

Показано, что последовательность превращений при формировании нанокристаллов феррита кобальта в условиях гидротермальной обработки можно подразделить на две стадии: 1) образование зародышей кристаллического CoFe_2O_4 ; 2) рост зародышей за счет переноса вещества через гидротермальную среду от аморфной фазы к нанокристаллам феррита кобальта.

Окончательный размер кристаллитов CoFe_2O_4 не зависимо от способа и продолжительности гидротермальной обработки в рассмотренных случаях остается приблизительно на одном уровне и составляет около 10-11 нм. Объяснением этого факта является то, что, не зависимо от способа синтеза, при фазообразовании CoFe_2O_4 разложением смешанных гидроксидов в гидротермальных условиях на начальном этапе образуются зародыши CoFe_2O_4 размером около 6-8 нм и при этом расходуется около половины всего исходного вещества, а вторая часть реагента идет на увеличение размеров образовавшихся на начальной стадии нанокристаллов вследствие массопереноса через гидротермальный раствор от исходного вещества к продукту реакции.

Уменьшить размер кристаллитов CoFe_2O_4 до предельных значений, отвечающих размеру критического зародыша, можно создав максимально гомогенное распределение компонентов в реакционной среде и увеличив число зародышеобразующих центров в ней. Повышение однородности смешения компонентов в реакционной системе можно добиться повышением скорости осаждения гидроксидов, что будет в значительной степени предотвращать сегрегацию компонентов при их соосаждении. Эти требования в определенной степени были реализованы в условиях микрореакторного синтеза нанокристаллического феррита кобальта.

В результате микрореакторного синтеза уже при комнатной температуре был получен порошок, представляющий собой по данным рентгеновской дифракции нанокристаллический феррит кобальта с размером кристаллитов около 8 нм.

Определены параметры глицин-нитратного горения, позволяющие получать нанокристаллы феррита кобальта с минимальным размером кристаллитов.

Высокотермостойкие полимерные нанокомпозиты на основе гетероциклических сеток и функционализированных кремний-содержащих наночастиц: структура, динамика, свойства

В.А. Берштейн¹, А.М. Файнлейб², П.Н. Якушев¹, Д.А. Кириленко¹, Д.И. Маркина¹, К.Г. Гусакова², А.Г. Мельничук^{2,3}, В.А. Рыжов¹

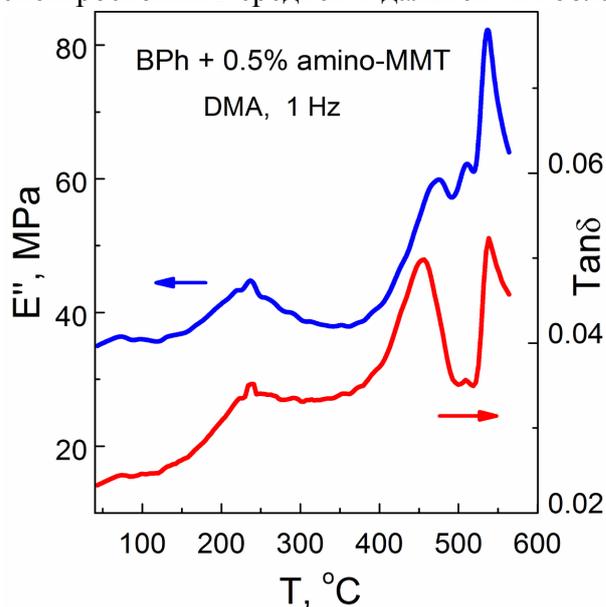
¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая ул., 26

² ИХВС НАНУ, Киев, 02160, Харьковское шоссе, 48

³ НУ «Киево-Могилянская академия», Киев, 04655, ул. Григория Сковороды, 2

эл. почта: vbshst.polmater@mail.ioffe.ru

Недавно авторами обнаружено большое влияние введения сверхмалых количеств реактивных наночастиц на свойства термостойких полициануратов [1-3]. В данной работе была синтезирована и исследована серия гибридных нанокомпозитов на основе густосшитых гетероциклических полимерных сеток, полученных из бисфталонитрила (BPh), и функционализированных наночастиц полиэдрального олигомерного силескви-оксана (POSS) или силикатных нанослоев монтмориллонита (ММТ), введенных в матрицу в количествах от 0.1 до 5 вес. %. Молекулярное строение, структура, динамика и свойства нанокомпозитов были изучены с использованием комплекса физических методов – спектроскопии в средней и дальней ИК области, STEM, EDXS, DMA, DSC и TGA.



Показаны сверхвысокая термостойкость и ряд особенностей проявления физических свойств этих полимерных композитов. Наблюдались отсутствие нанокластеризации и квазиравномерное распределение наночастиц в аморфной матрице, а также их значительное “подавляющее” воздействие на динамику матрицы при сверхмалом их содержании в композите ($\ll 1$ вес. %). Достигались температуры стеклования композитов $T_g \approx 460-560^\circ\text{C}$; переход стеклования имел необычайно высококооперативный характер (“квази-фазовый переход” с кажущейся энергией активации $Q_{act} \gg 10^3$ кДж/моль). После высокотемпературного отжига в инертной среде наблюдались полное подавление динамики и отсутствие

перехода стеклования, а динамический модуль $E' \approx 3.2$ ГПа не изменялся в диапазоне температур от 20° до 600°C . Изученные нанокомпозиты перспективны для использования в экстремальных условиях – в аэрокосмической области, в микроэлектронике и др.

Литература

- [1] V.A. Bershtein, A.M. Fainleib, P.N. Yakushev et al. The impact of ultra-low amounts of introduced reactive POSS nanoparticles on structure, dynamics and properties of densely cross-linked Cyanate Ester resins. *Europ. Polym. J.* 2015. 67. 128-142.
- [2] V.A. Bershtein, A.M. Fainleib, L.M. Egorova et al. The impact of ultra-low amounts of amino modified MMT on dynamics and properties of densely cross-linked Cyanate Ester resins. *Nanoscale Research Lett.* 2015. 10. 165-179.
- [3] V.A. Bershtein, A.M. Fainleib, D.A. Kirilenko et al. Dynamics and properties of high performance amorphous Cyanate Ester-based subnanocomposites with ultralow silica content and quasi-regular structure. *Polymer.* 2016. 103. 36-40.

Электропроводящие катион-радикальные соли на основе производных тетратиафулвалена и бис(дикарболлид)ов переходных металлов

В.И. Брегадзе¹, О.А. Дьяченко², О.Н. Кажева², И.Д. Косенко¹, А.В. Кравченко³,
И.Б. Сиваев¹, В.А. Стародуб⁴

¹ ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119991, ул. Вавилова, 28

² ИПХФ РАН, Московская обл., Черноголовка, 142432, просп. академика Семенова, 1

³ ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков, 61077, пл. Свободы, 4

⁴ Университет Яна Кохановского, Кельце, 25-406, ул. Светокржиска, 15G

эл. почта: sivaev@ineos.ac.ru

Катион-радикальные соли (КРС) на основе производных тетратиафульвалена (ТТФ) и бис(дикарболлид)ных комплексов переходных металлов $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^+$ ($M = Co, Fe, Ni, Cr$) представляют большой интерес для разработки новых молекулярных проводящих материалов. Нами был синтезирован широкий спектр таких КРС, определена их кристаллическая структура и изучены их электропроводящие характеристики. В результате был выявлен ряд закономерностей, определяющих твердотельное строение и электропроводимость этого типа соединений. Было обнаружено, что электропроводность в рядах солей $(BEDT-TTF)_2[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ и $(TMTSF)_2[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ увеличивается с уменьшением радиуса иона металла. В ряде случаев конформация бис(дикарболлид) аниона может оказывать значительное влияние на формирование анионной подрешетки и, как следствие, на упаковку молекул-доноров в кристалле. Конформации, благоприятствующие формированию слоистой структуры, могут быть стабилизированы путем введения различных заместителей в соседний с атомом металла пояс дикарболлидного лиганда, что приводит к возникновению дополнительных взаимодействий между лигандами. Поступательное изменение структурных параметров и электропроводности было обнаружено в рядах КРС, содержащих галогенированные бис(дикарболлиды) кобальта и железа $(BEDT-TTF)_2[8,8'-X_2-3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$ и $(BMDT-TTF)_4[8,8'-X_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$ ($X = Cl, Br, I$). Самая высокая электропроводность была обнаружена в КРС с хлорпроизводными бис(дикарболлид)ов железа и кобальта, обладающими наиболее плотной упаковкой.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 16-03-00724 и 17-43-500279).

Литература

- [1] V.I. Bregadze, O.A. Dyachenko, O.N. Kazheva, A.V. Kravchenko, I.B. Sivaev, V.A. Starodub. Tetrathiafulvalene-based radical cation salts with transition metal bis(dicarbollide) anions. *CrystEngComm* 2015. 17. 4754-4767.
- [2] О.Н. Кажева, А.В. Кравченко, Г.Г. Александров, И.Д. Косенко, И.А. Лобанова, В.И. Брегадзе, Д.М. Чудак, Л.И. Буравов, С.Г. Протасова, В.А. Стародуб, О.А. Дьяченко. Синтез, строение и свойства новой бифункциональной катион-радикальной соли с железнакарборановым анионом - $(BEDT-TTF)_2[8,8'-Cl_2-3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$. *Изв. Акад. наук, Сер. хим.* 2016. 2195-2601.
- [3] O.N. Kazheva, A.V. Kravchenko, I.D. Kosenko, G.G. Alexandrov, D.M. Chudak, V.A. Starodub, I.A. Lobanova, V.I. Bregadze, L.I. Buravov, S.G. Protasova, O.A. Dyachenko. First hybrid radical-cation salts with halogen substituted iron bis(dicarbollide) anions - synthesis, structure, properties. *J. Organomet. Chem.* 2017. 849-850. 261-267.

Химическое конструирование композиционных материалов с настраиваемым спектром фотолюминесценции на основе полимеров (мет)акрилового ряда и наночастиц $ZrO_2-Ln_2O_3$ ($Ln=Eu, Tb, Yb/Tm$)

А.Н. Бугров^{1,2}, Р.Ю. Смыслов^{1,3}, А.Ю. Завьялова^{2,4}, Т.Д. Ананьева¹

¹ ИВС РАН, Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В.О., 31

² СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, 197022, ул. Профессора Попова, 5

³ ПИЯФ НИЦ КИ, 188300 Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, 1

⁴ СПбГТИ (ТУ), 190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26

эл. почта: alexander.n.bugrov@gmail.com

На сегодняшний день известны системы на основе полиметилметакрилата (ПММА) и наночастиц ZrO_2 с высоким коэффициентом пропускания, регулируемым показателем преломления, повышенной термической стабильностью, коррозионной стойкостью, улучшенными деформационно-прочностными и диэлектрическими свойствами. Комбинирование в матрице ПММА и полиакриламида (ПАА) наночастиц ZrO_2 , легированных разными ионами лантанидов, позволило получить композиты, которые обладают спектрами люминесценции, перекрывающими весь видимый диапазон, что может быть использовано при создании светодиодов, ЖК-дисплеев, голографических решеток, сцинтилляторов для биовизуализации и имплантатов с функцией оптического мониторинга. В растворе и массе *in-situ* сополимеризацией метилметакрилата с виниловыми группами поверхностно функционализированных наночастиц $ZrO_2-Ln_2O_3$ ($Ln=Eu, Tb, Yb/Tm$), а также их комбинаций синтезированы растворимые и нерастворимые композиты с настраиваемым спектром фотолюминесценции. Гибридные криогели получали путем совместной полимеризации акриламида и N, N'-метилден-бис (акриламида) в водной дисперсии наночастиц $ZrO_2-Ln_2O_3$, обработанных 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) при $-20^\circ C$. Методами физико-химического анализа исследовано влияние характеристик наночастиц (химическая предыстория, размер, кристаллическая структура, элементный и фазовый составы), их концентрации, способа поверхностной функционализации (3-(триметоксисилил)пропил метакрилат, диметоксиметилвинилсилан, ГЭМА) и введения в полимерную матрицу на фотолюминесцентные и термомеханические свойства композиционных материалов.

Спектры люминесценции наночастиц $ZrO_2-Ln_2O_3$, полученных из растворов хлоридов, алкоксидов и хелатообразующих соединений, представляют квазилинейчатые полосы испускания в разных областях видимого спектра с отличительными для Eu^{3+} , Tb^{3+} и Tm^{3+} спектральными термами. На примере наночастиц $ZrO_2-Eu_2O_3$ показано, что стабилизация более симметричной кубической фазы диоксида циркония за счет увеличения концентрации ионов Eu^{3+} и уменьшения их размера с 18 до 4 нм при смене прекурсора приводит к перераспределению вкладов интенсивностей на длинах волн 606/613, 625/635, 703/715 нм. Установлено, что модификация наночастиц $ZrO_2-Ln_2O_3$ соединениями винилового ряда способствует их равномерному распределению в матрице ПММА. Для сшитых систем обнаружена большая поглощающая способность и более эффективный перенос энергии электронного возбуждения на ионы лантанидов, чем для композитов, полученных полимеризацией в растворе. Спектр возбуждения нерастворимых композитов расширен и позволяет получать люминесценцию Ln^{3+} непосредственным поглощением ионов при 399 и 471 нм, а не через матрицу ZrO_2 . Конфокальная микроскопия показала, что наночастицы $ZrO_2-Ln_2O_3$ встраиваются в стенки ПАА криогелей, что способствует снижению модуля сжатия от 28.5 до 14.3 кПа и повышает их адсорбционные свойства.

Эта работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60227.

Диффузия ионов натрия в $\text{Na}_9\text{R}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{R}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$: ЯМР эксперимент и *ab initio* расчеты

А.Л. Бузлуков¹, Т.А. Денисова², Я.В. Бакланова², Н.И. Медведева², А.В. Скачков²,
А.А. Савина³, Е.Г. Хайкина³

¹ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620108, С. Ковалевской, 18

²ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

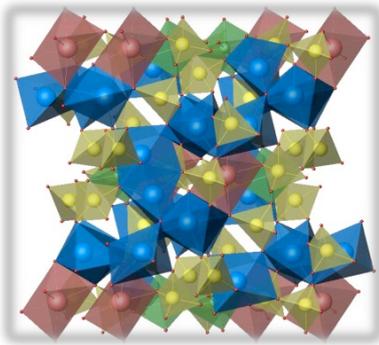
³БИП СО РАН, Улан-Удэ, 670047, Сахьяновой, 6

эл. почта: secretary@ihim.uran.ru

С целью установления механизма переноса ионов натрия в структуре перспективных ионных проводников состава $\text{Na}_9\text{M}(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$) проведено широкомасштабное (по совокупности магнитных ядер, температуре и методикам регистрации) ЯМР исследование в сочетании с первопринципными зонными расчетами электронного состояния и параметров градиента электрического поля. Это позволило отнести наблюдающиеся ЯМР сигналы с определенными кристаллографическими позициями ионов натрия в структуре соединений, установить температурные границы, энергии активации перескоков ионов Na^+ и пути диффузии катионов.

В частности, в кристаллической структуре $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$ установлено наличие пяти типов кристаллографических позиций натрия с сильно искаженным анионным окружением. Ионы Na1 и Na2 находятся в непосредственной близости от изолированных октаэдров AlO_6 и формируют “остов” структуры в виде $[\text{Al}(\text{MoO}_4)_6]^{9-}$ кластеров, тогда как ионы Na3 – Na5 расположены в пустотах между этими кластерами (рисунок) [1].

- Na(1-2) ● Al
- Na(3-5) ● Mo



Из анализа температурных зависимостей параметров линий ЯМР ^{23}Na соединения $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$ сделано заключение, что в интервале температур $300 < T < 490$ К движение ионов Na^+ происходит исключительно по позициям Na3 – Na5 . Анализ данных по измерению скоростей спин-решеточной релаксации ядер ^{23}Na , T_1^{-1} , свидетельствует о наличии корреляционных эффектов, замедляющих диффузию ионов Na^+ в подрешетке позиций Na3 – Na5 при $T < 575$ К из-за взаимодействия диффундирующего иона со «статическими» (на шкале частот ЯМР) ионами Na1 – Na2 . Ионы натрия в узлах Na1 и Na2 «активируются» только при $T \geq 490$ К, но не путем прямых перескоков $\text{Na1} \leftrightarrow \text{Na2}$, а через химический обмен с подсистемой узлов Na3 – Na5 . Показано, что

корреляционные эффекты в движении по позициям Na3 – Na5 исчезают тогда, когда ионы Na1 – Na2 вовлекаются в диффузионные процессы.

Особенностью диффузии ионов натрия в молибдатах Sc и In в отличие от аналога Al является отсутствие корреляционных эффектов. Показано, что в молибдатах $\text{Na}_9\text{M}(\text{MoO}_4)_6$ при переходе $\text{In} \rightarrow \text{Sc} \rightarrow \text{Al}$ динамические характеристики Na^+ в целом возрастают, что находится в соответствии с измерениями проводимости соединений.

Работа выполнена в рамках планов НИР ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16-116122810214-9) и при поддержке проекта РФФИ № 16-03-00164.

Литература

[1] А.А. Савина, V.A. Morozov, A.L. Buzlukov, I.Yu. Arapova, S.Yu. Stefanovich, Y.V. Baklanova, T.A. Denisova, N.I. Medvedeva *et al.* New solid electrolyte $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$: structure and Na^+ ion conductivity. *Chem. Mater.* 2017. 29. 8901-8913.

Фазовые превращения в нанокристаллическом монооксиде титана

А.А. Валеева, С.З. Назарова, А.А. Ремпель

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская

эл. почта: valeeva@ihim.uran.ru

В последнее время актуальными становятся исследования по влиянию размера нанокристаллов оксидов титана на их стехиометрию, структуру и свойства, поскольку именно оксиды титана являются перспективными материалами для использования в фотокатализаторах, активных под солнечным светом или под обычным искусственным освещением [1-2]. Нанокристаллы обладают развитой поверхностью и избыточной свободной энергией, что является предпосылкой для изменения термодинамических характеристик соединения и образования новых структурных модификаций.

Нанокристаллический монооксид титана TiO_x интересен широкой областью гомогенности, обусловленной аномально высоким содержанием структурных вакансий, как в металлической, так и в неметаллической подрешетке одновременно. Со структурными вакансиями связаны эффекты атомно-вакансионного упорядочения, позволяющие формировать множество новых фаз и структурных модификаций при определенных условиях. С другой стороны, нанокристаллический монооксид титана обладает большей удельной поверхностью, и отличными от микрокристалла термодинамическими характеристиками. В настоящей работе проведены эксперименты по обработке нестехиометрического нанокристаллического монооксида титана при высоком давлении и температуре, отжиги в вакууме для формирования новых структурных модификаций в монооксиде титана.

Обработка нанокристаллического монооксида титана со структурой $B1$ высоким давлением и температурой (60 кбар, 2273 К) привела к образованию оксида Ti_2O_3 ($R-3c$) с параметрами решетки $a=b=511.8$ and $c=1378.8$ пм. Эксперимент на микрокристаллическом монооксиде титана [3] при тех же условиях привел к изменению концентрации структурных вакансий без изменения кристаллической структуры.

Длительный отжиг нанокристаллического монооксида титана с моноклинной (пр.гр. $C2/m$) и кубической (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) структурой в вакууме в области температур 300-1200 К привел к образованию новой нанофазы Ti_9O_{10} (пр. гр. $Immm$), которая стабильна только в наносостоянии. Длительный же отжиг микрокристаллического монооксида титана TiO_x в вакууме при тех же условиях привел к увеличению степени ближнего порядка в упорядоченном монооксиде титана Ti_5O_5 (пр.гр. $C2/m$).

Таким образом, показано, что в наносостоянии фазовые превращения протекают иначе, чем в микрокристаллах, что дает стимул для формирования новых, еще не полученных в микросостоянии фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00025) в Институте химии твердого тела УрО РАН.

Литература

- [2] X. Chen, S.S. Mao. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* 2007. 107. 2891-2959.
- [3] A.A. Rempel. Hybrid nanoparticles based on sulfides, oxides, and carbides. *Russian Chemical Bulletin.* 2013. 62(4). 857-868.
- [4] A.A. Valeeva, A.A. Rempel, A. Pfitzner. Elimination of vacancies in titanium monoxide under high pressure in combination with high temperature. *Monatshefte fur Chemie.* 2015. 146 (8). 1205-1209.

Формирование металлических Ir покрытий на электродах для кардиостимуляции и диагностики методом MOCVD

Е.С. Викулова¹, К.И. Караковская^{1,2}, И.Ю. Ильин¹, Д.В. Кальный^{1,2}, В.В. Коковкин^{1,2}, Н.Б. Морозова¹

¹ ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 3

² НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова, 2

эл. почта: lazorevka@mail.ru

Вследствие совокупности таких свойств, как биологическая совместимость, коррозионная стойкость, рентгеноконтрастность, подходящие электрохимические характеристики, покрытия на основе благородных металлов (главным образом, платины и иридия) находят широкое применение для изготовления электродов для нейро- и кардиохирургии. Актуальными задачами являются уменьшение толщины контактного слоя из благородного металла, улучшение и расширение спектра функциональных характеристик, что может быть достигнуто при управлении составом и морфологией поверхности покрытия, и в значительной мере контролируется методом его формирования.

В настоящее время для нанесения благородных металлов на электроды медицинского назначения преимущественно используют методы физического осаждения из газовой фазы, магнетронное распыление и электроосаждение. Перспективной альтернативой является метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD), поскольку характеризуется возможностью получения однородных покрытий на объектах сложной геометрической формы (к которым относятся полюсные наконечники электродов), прецизионным многопараметрическим контролем, позволяющим управлять характеристиками получаемого покрытия, высоким коэффициентом использования прекурсора, что особенно важно в случае благородных металлов. Однако проблема формирования иридий-содержащих покрытий на подобных объектах методом MOCVD к настоящему времени в литературе не освещалась. В данной работе представлены результаты MOCVD экспериментов по осаждению иридиевых покрытий на примере получения слоев металлического Ir на полюсах эндокардиальных и диагностических электродов.

В качестве прекурсоров для осаждения целевых покрытий были протестированы летучие комплексы иридия различных классов: $[\text{Ir}(\text{acac})_3]$, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$, $[\text{Ir}(\text{cod})(i\text{-acac})]$ и $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (cod = циклооктадиен-1,5, acac = пентаноато-2,4 (ацетилацетонат-анион), *i*-acac = 4-иминопентаноато-2). Эксперименты проводили в MOCVD реакторах проточного типа в окислительной и восстановительной атмосферах. В качестве модельных объектов использовали пластины из кремния и титана (материал эндокардиальных электродов). Полученные образцы охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включая СЭМ, КР-спектроскопию, энергодисперсионный и рентгенофазовый анализ. Электрохимические свойства покрытий исследованы методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии импеданса. Установлено влияние параметров MOCVD процессов на состав, микроструктуру, морфологию и функциональные характеристики формируемых слоев. Проведено сравнение образцов, полученных на эндокардиальных катодах, с соответствующим электродом фирмы BIOTRONIK SE & Co.KG. Покрытия, полученные методом MOCVD, отличаются отсутствием видимых пор и меньшим содержанием аморфного углерода, а их емкостные характеристики соответствуют [1] или превосходят таковые для коммерчески доступного электрода.

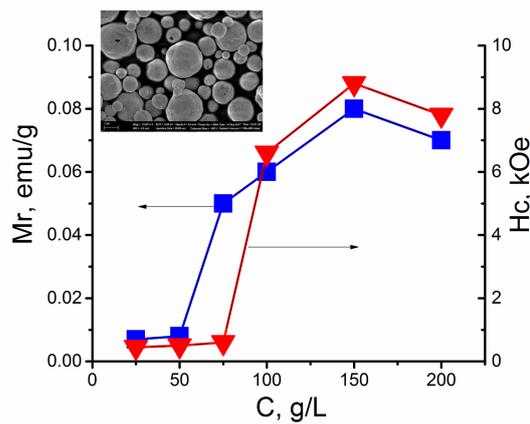
Литература

[1] E.S. Vikulova, D.B. Kal'nyi, Y.V. Shubin, V.V. Kokovkin, N.B. Morozova, A. Hassan, T.V. Basova. Metal Ir coatings on endocardial electrode tips, obtained by MOCVD. *Appl. Surf. Sci.* 2017. 425. 1052-1058.

Магнитные свойства полых сфер BiFeO_3

Е.В. Владимирова, А.В. Дмитриев, М.В. Кандуров, Д.Г. Келлерман, А.Ю. Чуфаров
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, 620990 Екатеринбург, Россия
эл. почта: ihim1@mail.ru

В настоящее время основное направление улучшения магнитных свойств феррита висмута (BFO) связано с частичным замещением ионов Bi и Fe, в то же время рядом авторов отмечается сильная зависимость магнитных свойств от метода синтеза и морфологии получаемых образцов [1]. Целью работы является синтез BFO методом ультразвукового спрей-пиролиза в сочетании с предварительной сушкой капель аэрозоля. Этот метод синтеза позволяет контролировать условия образования твердой частицы из капли жидкого раствора и получать сферические частицы порошка с различной наноструктурой из прекурсора одинакового химического состава путем варьирования концентрации твердой фазы в растворе.



Для получения растворов карбонильное железо и оксид висмута Bi_2O_3 , взятые в стехиометрическом соотношении для BiFeO_3 , растворяли в разбавленной азотной кислоте. Синтез образцов 1 – 6 проводили на установке [2], из растворов с концентрациями 25(1), 50(2), 75(3), 100(4), 150(5) и 200(6) г/л при температурах сушки 350°C и температуре синтеза 800°C . Рентгенофазовый анализ показал незначительное присутствие фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ только в образцах 1 и 2. Рентгенограммы всех образцов BiFeO_3

индексированы в тригональной симметрии с параметрами элементарной ячейки $a = 5,5813(1) \text{ \AA}$, $c = 13,8738(2) \text{ \AA}$ ($V = 374,27(5) \text{ \AA}^3$, совпадающими с данными PDF2 № 01-070-5668 (ICDD, вып. 2016). Исследование методом электронной микроскопии и измерения пикнометрической плотности показали, что все образцы состоят из полых частиц сферической формы. Наблюдается увеличение диаметра частиц порошка от 0,5 мкм до 1 мкм в образцах 1- 6. Оболочка всех сфер состоит из плотно упакованных наночастиц размером ~ 70 нм. Магнитные свойства таких частиц должны быть близкими к свойствам объемного BFO [1]. Результаты измерения остаточной намагниченности M_r и коэрцитивной силы H_c представлены на рисунке. Магнитные свойства образцов 1 и 2 тождественны свойствам BFO, синтезированных традиционными золь-гель методами, и могут быть связаны с магнитными свойствами наночастиц, формирующих их оболочку. При увеличении концентрации более 75 г/л наблюдаются значения M_r характерные для плёнок и нанопроводов BFO [1]. Следует отметить рекордные значения H_c для образцов 4 – 6. Такие значения H_c до сих пор не наблюдались в BFO. Однофазность и неизменность размера наночастиц оболочек во всех образцах позволяют предположить, что магнитные свойства сфер определяются наноструктурой оболочек.

Работа поддержана проектом РФФИ № 17-08-00893.

Литература

- [1] Q. Zhang, D. Sando, N. Valanoor. Chemical Route derived Bismuth Ferrite Thin films and Nanomaterials *J. Mater. Chem. C*. 2016. 1-88.
- [2] А.В.Дмитриев и др. Магнитные свойства порошков $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза. *ФТТ*. 2017. 59. 2338-2342.

Проблемы синтеза стеклометаллокомпозита на основе алюминия и силикатного стекла

В.К. Гончарук^{1,2}, М.Н. Мищенко^{1,2}, И.Г. Масленникова¹, П.А. Стародубцев²

¹ Институт химии ДВО РАН, Владивосток, 690022, 100-летия Владивостока пр-т, 159

² ТОВВМУ, Владивосток, 690062, Камский пер, 6

эл. почта: gon@ich.dvo.ru

Проведены исследования, связанные с разработкой способов получения стеклокompозита алюминий–стекло–алюминий, композиционного материала, впервые предложенного профессором В.В. Пикулем [1]. Стеклометаллокомпозит состоит из слоёв стекла, размещенных между слоями металла, поверхности которых прочно соединены друг с другом. Этот материал получается при взаимодействии расплавов силикатных стекол с алюминием.

Прочность и другие физико-химические свойства зависят от состава стеклянного слоя и от условий его изготовления. Определены зависимости качества стекла от состава шихт, найдены их оптимальные рецептуры.

Для исследования влияния технологических режимов получения стеклокompозита на его качество разработана установка с использованием центрифуг со скоростями вращения до 10000 об/мин.

Рассчитанные количества стекломассы исследуемых составов выплавлялись в платиновых тиглях, снаружи укрепленных керамикой, при температурах 1500 – 1550°C в течение получаса и немедленно заливались в кожух корпуса, вращающего со скоростью от 4000 до 10000 оборотов в минуту. Такая операция обеспечивала равномерность заливки стекла и мгновенное распределение его расплава по всей поверхности кожуха. Поскольку температура плавления алюминия гораздо ниже (660°C) температуры расплава стекла, предполагалось, что на границе металл–стекло должно произойти сваривание с образованием слоя с распределением стекла и металла.

Были исследованы зависимости качества сцепления стекло–металл от температуры заливки стекла, от температуры алюминиевой оболочки, найдена оптимальная скорость вращения центрифуги (8000 об/мин) для выбранных размеров обшивки. Установлена минимальная температура заливки и определено её значение, равным 1450°C. Заливку необходимо производить при температурах выше этого значения. При получении стеклометаллокомпозита в оптимальных условиях заливки достигается высокое качество соединения слоев цилиндрической оболочки из стеклометаллокомпозита за счёт образования диффузного слоя на границе «алюминий–стекло» толщиной 2–4 микрон, в котором отсутствуют микротрещины.

Литература

[1] В.В. Пикуль. Перспективы создания композита на основе стекломатериалов. *Перспективные материалы*. 1999. [1]. 61–64.

Гибридный материал детонационные наноалмазы – углеродные нанотрубки. Синтез и характеристика

А.А. Возняковский¹, С.В. Кидалов¹, В.В. Соколов¹, А.П. Возняковский², Т.С. Кольцова³

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

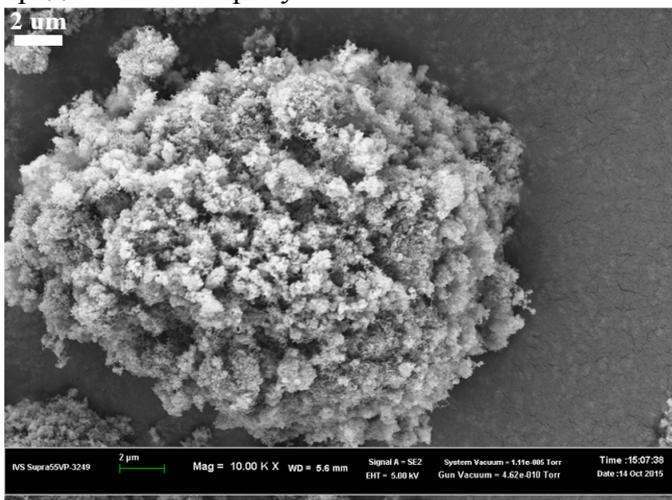
² ФГУП “НИИСК”, Санкт-Петербург, 198035, Гапсальская, д. 1

³ СПб ГПУ, Санкт-Петербург, 195251, Политехническая, 29

эл. почта: alexey_inform@mail.ru

Идея синтеза гибридного материала состава ДНА (детонационные наноалмазы) – УНТ (углеродные нанотрубки) возникла на основе исследований в мире по получению новых классов углеродных наноматериалов – т.н. гибридных наноматериалов. Известны работы по изучению материалов, состоящих из графена – УНТ и алмазных пленок – УНТ.

В данной работе авторы исследуют возможность получения нового материала, который объединяет преимущества материалов, которые составляют гибриды, например, такие как высокопрочные свойства, высокая теплопроводность и т. д. Для получения гибрида состава ДНА–УНТ мы применили CCVD метод роста многостенных УНТ на поверхности агрегатов ДНА, покрытых кобальтовым катализатором. Используя такой подход нам удалось покрыть агрегаты ДНА слоем УНТ по всей площади поверхности. Объемная доля синтезированных МУНТ составила 44%. СЭМ фотография синтезированного материала представлена на рисунке.



Синтезированный гибриды был исследован комплексом методов (СЭМ, ПЭМ, рентгеновская спектроскопия, рамановская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) позволившим установить, что синтезированный материал является гибридным материалом, а не механической смесью.

Экспериментально измеренная истинная плотность гибрида составила 3,13 г/см³, в то время как удельная поверхность (по теории БЭТ) гибрида составила 225 м²/г. Также было

установлено, что полученный гибридный материал может образовывать обратимые, устойчивые водные суспензии со средним размером частиц 50-60 нм.

Исходя из полученных данных гибридный материал может использоваться в качестве добавки в полимерные и металлические композиты как в виде порошка, так и виде суспензии. Также полученный гибриды может представлять интерес как сорбент радионуклидов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-03-01084.

Свойства литьевого полиуретана до и после модификации его керамическими частицами

Ф.К. Горбунов^{1,2}, В.А. Полубояров^{1,2}, Л.К. Бердникова¹, А.В. Кадимова²

¹ ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, ул. Кутателадзе, 18

² НГТУ, Новосибирск, 630073, пр-т К. Маркса, 20

эл. почта: liliya_baikina@mail.ru

Проведено сравнение эксплуатационных свойств литьевого полиуретана (ПУ) на основе преполимера СКУ ПФЛ-100 до и после модификации его нанодисперсными керамическими частицами карбида кремния (SiC). Наночастицы SiC ($d_{cp}=50$ нм) получены термическим разложением моносилана методом адиабатического сжатия газовой смеси: моносилан в аргоне (1:9), в состав которой вводили ацетилен в количестве 2,5-15 об. % [1]. При избытке ацетилена получали наночастицы SiC, покрытые углеродной оболочкой.

Введение в ПУ нанодисперсного SiC без углеродной оболочки в количестве менее 1% приводит к увеличению предела прочности при разрыве и относительного удлинения (таблица 1).

Таблица 1. Характеристики полимерных композитов на основе ПУ и наночастиц SiC без углеродной оболочки

Полимер	Модификатор	Количество модификатора, %	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Размер зерна полимера, мкм
ПУ	SiC, без углеродной оболочки, $d_{cp}=50$ нм	0	28,1±1,2	625,1±16,3	5,2±0,7
		0,0015	37,4±0,4	695,6±13,2	2,4±0,4
		0,003	36,7±1,3	802,1±24,1	2,7±0,4
		0,005	36,2±0,5	787,3±10,0	4,1±0,9
		0,01	30,8±0,7	669,6±10,0	4,8±0,8
		0,03	30,5±0,5	792,2±15,9	4,9±0,9
		0,05	30,2±1,0	663,0±16,3	-

Модифицирование образцов ПУ нанодисперсным SiC, покрытым углеродной оболочкой, не привело к значительному изменению прочности при разрыве (таблица 2).

Таблица 2. Характеристики полимерных композитов на основе ПУ и наночастиц SiC, покрытых углеродной оболочкой

Полимер	Модификатор	Количество модификатора, %	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Размер зерна полимера, мкм
ПУ	SiC, покрытый углеродной оболочкой, $d_{cp}=50$ нм	0	28,1±1,2	625,1±16,3	5,2±0,7
		0,001	25,2±0,1	741,5±25,3	3,4±0,9
		0,005	25,4±0,7	746,4±72,4	4,8±0,4
		0,01	27,5±0,2	811,6±8,4	4,5±0,9
		0,05	24,9±0,8	649,9±47,1	3,5±0,8
		0,1	24,3±0,1	775,0±35,2	3,5±0,9

Упрочнение полимерных материалов происходит в результате уменьшения размера зерна полимера при введении частиц модификатора. Чтобы эти частицы могли изменять свойства материала, они должны смачиваться этим материалом. В противном случае, они выступают в качестве дефектов структуры. Частицы SiC, покрытые углеродной оболочкой, вероятнее, обладают худшей смачиваемостью в отличие от этих же частиц без углеродной «шубы». Таким образом, частицы SiC, покрытые углеродной оболочкой практически не влияют на размер зерна полимера, что подтверждается данными таблицы 2: изменение прочности данных образцов лежит в пределах доверительного интервала.

Литература

[1] Поздняков Г.А. Получение наноразмерных порошков карбида кремния методом адиабатического сжатия. / Г.А. Поздняков, В.Н. Яковлев, А.И. Сапрыкин // Доклады академии наук, 2017. Т. 476. № 3. С. 301–304.

Уравнение кинетики для анализа топохимических процессов

П.С. Гордиенко, И.А. Шабалин, С.Б. Ярусова, О.С. Василенко

ИХ ДВО РАН, Владивосток, 690022, пр. 100-летия Владивостока, 159

эл. почта: pavel.gordienko@mail.ru

Предложено уравнение кинетики топохимических реакций, которое с минимальными отклонениями описывает процессы сорбции ионов металлов сорбентами, механизм сорбции для которых связан с ионным обменом; кинетику реакции получения гидросиликатов кальция; кинетику сорбции ионов тяжелых металлов на ионнообменных смолах [1–3]. Кинетические параметры химических процессов важны, например, при отработке режимов промышленных технологий извлечения токсичных ионов из водных растворов, для извлечения радиоактивных изотопов тяжелых металлов из живых организмов.

Применяемые формальные уравнения кинетики должны описывать временные экспериментальные данные в идеальном случае во всем временном интервале исследуемого процесса, или в каком-либо заданном интервале. При выводе уравнения Ленгмюра рассматривались равновесные условия, и приравнивались скорости сорбции и десорбции ($V_c=V_d$), причем, скорость обратной реакции, десорбции, было принято считать независимой от концентрации сорбата в растворе. При рассмотрении неравновесных процессов сделано предположение, что количество замещенных активных центров A_t в сорбенте (или степень прохождения реакции) зависит не только от концентрации сорбата в растворе C , но и от времени сорбции t , которое необходимо учитывать, а десорбция сорбата, в отличие от допущений, принятых при выводе уравнения Ленгмюра, принята зависимой от концентрации сорбата в растворе. При учете этих условий получено уравнение кинетики, которое применено при анализе целого ряда процессов:
$$A_t = A_m \cdot K \cdot t \cdot \left[\frac{1}{(1 + K \cdot t)} \right],$$

где K – константа (время⁻¹), A_m – максимальная сорбционная емкость, t – время сорбции.

Из полученных значений константы K по анализируемым топохимическим процессам, описанным, например, в работе [4], рассчитаны величины энергии активации процесса сорбции с применением уравнения Аррениуса.

Работа выполнена при финансовой поддержке №18-3-026 комплексной программы фундаментальных научных исследований Дальневосточного отделения РАН «Дальний Восток» на 2018–2020 гг. и гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-2884.2017.3

Литература

- [1] Р.М. Алосманов Исследование кинетики сорбции ионов кобальта и никеля фосфорсодержащим катионитом.// *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т.10, Вып. 3, с 427-432.
- [2] П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.П. Супонина, Ю.В. Сушков, В.А. Степанова Влияние ультразвуковой обработки на кинетику формирования гидросиликата кальция из борсодержащих техногенных отходов. *Химическая технология*. 2014. 15 [10]. 577-581.
- [3] С.Б. Ярусова, Н.В. Макаренко, П.С. Гордиенко, М.А. Карпенко, Е.С. Новикова Влияние температуры на кинетику сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} сорбентом на основе производного инозитгексафосфорной кислоты. *Журнал физической химии*. 2018. 92 [3]. 1-6.
- [4] П.С. Гордиенко, И.А.Шабалин, С.Б. Ярусова, Ю.А.Азарова, Сомова С.Н., Перфильев А.В. Состав, структура и сорбционные свойства наноструктурированных алюмосиликатов. *Химическая технология*. 2017. 18 [1]. 2-8.

Машиннообучаемые межатомные потенциалы для многокомпонентных систем

К.В. Губаев, Е.П. Подрябинкин, А.В. Шапеев

Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва, 121205, Нобеля, 3

эл. почта: *Konstantin.gubaev@skoltech.ru*

В настоящее время имеется интерес к атомистическому моделированию таких систем, как высокоэнтропийные металлические сплавы и органические молекулы. Проведение численных экспериментов на основе квантово-механических расчетов зачастую требует чрезвычайно больших затрат вычислительного времени, в связи с этим особую ценность представляют машинно-обучаемые модели, способные достаточно точно предсказывать искомые свойства многокомпонентных систем после тренировки на некотором количестве квантово-механических данных.

В работе предлагается модель, обобщающая межатомные потенциалы [1] на случай нескольких компонент. Данная модель может рассматриваться как обобщение модели погруженного атома ЕАМ, зарекомендовавшей себя во многих задачах атомистического моделирования, но в отличие от неё является систематически улучшаемой, т.е. позволяющей регулировать соотношение между точностью и вычислительной эффективностью.

В докладе будут представлены результаты применения данной модели для расчета выпуклых оболочек для сплавов CuPd, AlNiTi и CoNbV, а также для предсказания свойств органических молекул. Будут также представлены результаты сравнении с другими известными полуэмпирическими потенциалами и продемонстрирована применимость предложенной модели к широкому классу задач атомистического моделирования, где традиционно используются квантово-механические модели. Помимо этого, будет описан используемый в работе метод активного обучения [2], адаптированный для систем с различными типами атомов. Его применение позволяет значительно сократить количество квантово-механических расчетов, необходимых для обучения модели межатомного взаимодействия (построения межатомного потенциала).

Литература

- [1] Shapeev A. V. Moment Tensor Potentials: a class of systematically improvable interatomic potentials //Multiscale Modeling & Simulation. – 2016. – Т. 14. – №. 3. – С. 1153-1173.
- [2] Е.А. Tugova, V.V. Gusarov. Peculiarities of layered perovskite-related GdSrFeO₄ compound solid state synthesis. *J. Alloys Compd.* 2011. 509 [5]. 1523-1528.
- [3] Podryabinkin E. V., Shapeev A. V. Active learning of linear interatomic potentials //arXiv preprint arXiv:1611.09346. – 2016.

Термодинамические свойства танталатов иттрия и гадолиния

В.Н. Гуськов¹, М.А. Рюмин¹, Е.Г. Сазонов², А.В. Хорошилов¹, К.С. Гавричев¹

¹ ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН. Москва, 119991, Ленинский проспект, 31

² ООО Технологические системы защитных покрытий. Москва, 142172, г.Щербинка, Симферопольское шоссе, 19

эл. почта: guskov@igic.ras.ru

Орто tantalаты РЗЭ – тугоплавкие соединения с высокой температурой плавления, обладающие высокой химической, электрохимической и биологической инертностью, что и определяет их применение. В последнее время орто tantalаты редкоземельных элементов исследуют в качестве потенциальных добавок к диоксиду циркония для защиты деталей из жаропрочных сплавов[1,2].

Учитывая наличие комплекса интересных физических свойств с точки зрения практического применения и необходимость в данных для широкого температурного интервала, целью настоящей работы являлось измерение изобарной теплоемкости и расчет термодинамических свойств моноклинных орто tantalатов иттрия и гадолиния.

Орто tantalат гадолиния получали методом обратного осаждения водным раствором аммиака из водно-спиртовых растворов $TaCl_5$ и REX_3 ($X = Cl, Br$) с последующим обезвоживанием и ступенчатым отжигом полученного осадка. Однофазность полученных образцов контролировалась рентгенографически, а химическую чистоту определяли методом рентгеноспектрального анализа.

Исследование методом DSC показало, что выше 973 К наблюдается эффект, соответствующий кристаллизации аморфного прекурсора с образованием низкотемпературной моноклинной структуры типа фергюсонита. Для $RETaO_4$ характерны две формы: М и М'. Полученный орто tantalат иттрия имел М'-форму во всем изученном интервале температур (1073-1673 К), а М'- $GdTaO_4$ меняет структуру при температуре выше 1273 К, но полностью переходит в чистую М-форму только после обратимого перехода фергюсонит - шеелит при 1643 К.

Была измерена теплоемкость М'- $YTaO_4$ и М- $GdTaO_4$ в широком интервале температур (5-1323 К) методами адиабатической калориметрии и DSC. Экспериментальные данные сглаживались методами сплайн аппроксимации и при помощи уравнения Майера-Келли. По сглаженным значениям теплоемкости рассчитаны термодинамические функции – энтропия, изменения энтальпии и приведенной функции Гиббса, а также стандартные свойства изученных орто tantalатов (табл.1).

Таблица 1. Термодинамические свойства изученных орто tantalатов.

Соединение	$C_p^\circ(298.15\text{ K})$ Дж/(моль·К)	$S^\circ(298\text{ K})$ Дж/(моль·К)	$H^\circ(298.15\text{ K})-H^\circ(0\text{ K})$ кДж/моль	$\Phi^\circ(298\text{ K})$ Дж/(моль·К)
М'- $YTaO_4$	115.1 ± 0.4	115.6 ± 0.4	19.10 ± 0.04	51.5 ± 0.6
М- $GdTaO_4$	113.9 ± 0.5	121.7 ± 0.5	19.46 ± 0.08	56.4 ± 0.3

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН и при поддержке РНФ, проект 18-13-00025.

Литература

- [1] Bhattacharya A.K., Shklover V., Steurer W., Witz G., Bossman H-p., Fabricznaya O. Ta_2O_5 - Y_2O_3 - ZrO_2 system: Experimental study and preliminary thermodynamic description.//J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V.31. P.249-257.
- [2] Raghavan S., Wang H., Porter W.D., Dinwiddie R.B. and Mayo M.J. Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides. // Acta Mater. 2001. V.49. P. 169-179.

Синтез и изучение термической стабильности люминесцентных координационных полимеров на основе октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама

Д.В. Евтушок¹, Н.А. Воротникова¹, В.А. Логвиненко¹, А.И. Смоленцев¹, К.А. Брылев^{1,2},
П.Е. Плюснин^{1,2}, М.А. Шестопапов^{1,3}, Ю.В. Миронов^{1,2}

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 3

² НГУ, Новосибирск, 630090, ул. Пирогова, 2

³ НИИКЭЛ – филиал ИЦиГ СО РАН, Новосибирск, ул. Тимакова, 2

эл. почта: evtushok@niic.nsc.ru

Координационные полимеры активно изучаются, поскольку они перспективны во многих областях, например, хранение газов [1], доставка лекарственных средств [2].

Преобладающее большинство координационных полимеров построено на основе органических полидентатных лигандов, которые связывают металлические катионные центры. В качестве неорганических линкеров могут выступать октаэдрические кластерные комплексы $[\{M_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ ($M = Mo, W$). Они обладают интенсивной люминесценцией в красной и ближней ИК областях под действием ближнего УФ и видимого излучения [3].

В докладе обсуждается синтез, кристаллическая структура, люминесцентные свойства, исследование термической стабильности кластерных соединений с катионным комплексом кальция, координированного трифенилфосфиноксидом и кластерным анионом $[\{M_6Cl_8\}Cl_6]^{2-}$ ($M = Mo, W$).

Ионные соединения $[cis-Ca(OPPh_3)_4(H_2O)_2][\{M_6Cl_8\}Cl_6] \cdot 2CH_3CN$ ($M = Mo, W$) были получены кристаллизацией из раствора ацетонитрил/вода. При нагревании этих соединений происходит перераспределение лигандного окружения катиона кальция, в результате чего образуется одномерные координационные полимеры $trans-[\{Ca(OPPh_3)_4\}\{\{M_6Cl_8\}Cl_6\}]$ ($M = Mo, W$). Также полимеры могут быть получены кристаллизацией из раствора при нагревании.

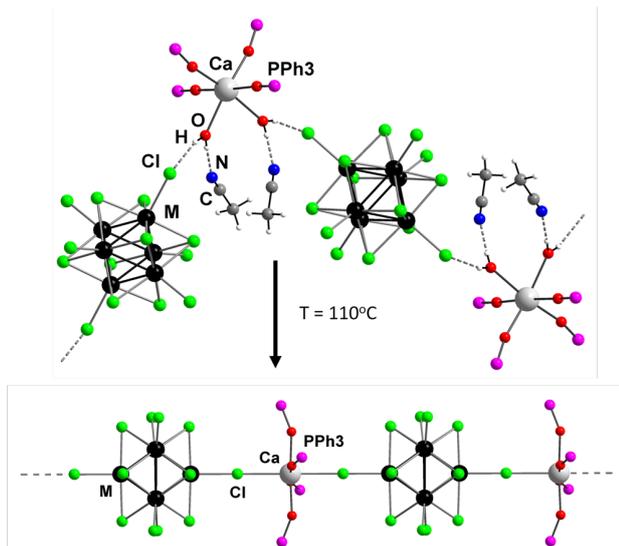
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00140) и гранта Президента Российской Федерации (МК-180.2017.3).

Литература

[1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. 43. 2334-2375.

[2] Z. Ma, B. Moulton, Recent advances of discrete coordination complexes and coordination polymers in drug delivery. *Coordination Chemistry Reviews.* 2011. 255. 1623-1641.

[3] M. Ströbele, T. Jüstel, H. Bettentrup, H.-J. Meyer, The Synthesis and Luminescence of W_6Cl_{12} and Mo_6Cl_{12} Revisited. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009. 635. 822-827.



Новые функциональные материалы на основе сложных оксидов РЗЭ со структурой PbSb_2O_6

А.В. Егорышева¹, А.А. Берсенева¹, Е.Ю. Либерман², О.Г.Эллерт¹

¹ ИОНХ РАН, Москва, 119991, Ленинский пр-т, 31

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 123514, ул. Героев Панфиловцев, 20

эл. почта: anna_egorysheva@rambler.ru

Материалы на основе сложных оксидов РЗЭ находят применение в различных отраслях науки и техники, возрастающие потребности которых требуют, как усовершенствования уже известных материалов, так и поиска новых. В 1970 году Blasse изучал возможности гетеровалентного изоморфного замещения в структурном типе PbSb_2O_6 и показал существование значительного числа тройных оксидов, в том числе с редкоземельными катионами. К сожалению, работа не получила дальнейшего развития и на сегодняшний день о свойствах этих соединений практически ничего не известно. Целью нашей работы является поиск, разработка методов синтеза и первичная характеристика сложных оксидов РЗЭ со структурой PbSb_2O_6 в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$, где $\text{Ln} = \text{La-Gd}$.

Впервые изучены фазовые равновесия в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ и показано, что в них реализуются тройные оксиды составов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ и $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. Расчет показал, что соединения относятся к структурному типу PbSb_2O_6 (пр. гр. $R\text{-}31m$). Структура представляет собой чередующиеся слои, состоящие из шестичленных колец, образованных связанными по ребру октаэдрами FeO_6 и SbO_6 . Атомы РЗЭ заполняют октаэдрические полости между слоями октаэдров железа и сурьмы, таким образом, что Ln-O полиэдры не имеют общих вершин. Исследование показало, что фаза $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой PbSb_2O_6 реализуется в ряду $\text{Ln}=\text{La-Sm}$, а при замене железа на галлий $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ряд расширяется ($\text{Ln}=\text{La-Gd}$). Параметры решеток этих соединений монотонно уменьшаются с уменьшением радиуса РЗ иона. На примере $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ разработаны методики синтеза образцов с различной морфологией (Рис. 1).

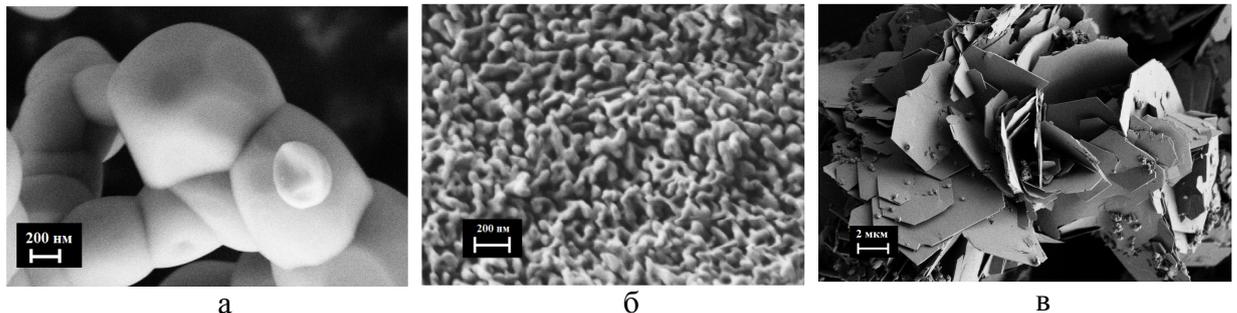


Рис. 1

Известно, что соединения РЗЭ с подобной слоистой структурой могут проявлять особые магнитные и каталитические свойства, а также представлять интерес для создания новых люминофоров. Поэтому проведено систематическое исследование свойств синтезированных фаз. Магнитные измерения не показали ни каких особенностей, связанных со слоистым типом структуры. Все синтезированные соединения оказались парамагнитными. В то же время установлено, что все соединения ряда $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ имеют высокую эффективность в реакции окисления CO . Наилучшие результаты продемонстрировали La-, Ce- и Pr-содержащие образцы. На примере твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ продемонстрирована перспективность их дальнейшего изучения в качестве люминофорной матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00470).

Особенности синтеза оксидов в реакциях горения

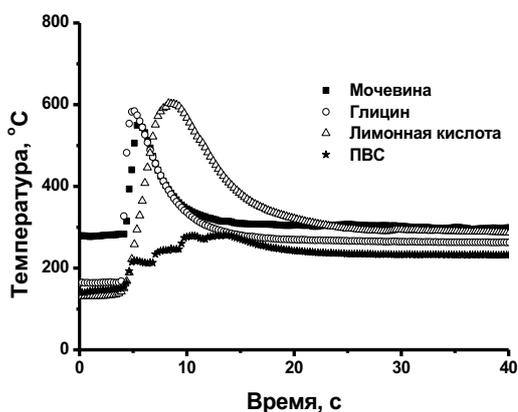
В.Д. Журавлев, Ш.М. Халиуллин, В.Г. Бамбуров

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская 91

эл. почта: zhvd@ihim.uran.ru

Термодинамический анализ реакций горения из нитратных растворов с органическим топливом (реакции SCS) изложен в работах [1, 2]. Однако он не дает ответа на ряд важных вопросов, возникающих при проведении реакций SCS. Непонятно, от каких факторов зависит температура возгорания реакционных смесей? Почему при близких термодинамических параметрах реакция с одним видом топлива идет очень бурно, а с другим интенсивность горения существенно ниже? Почему в некоторых комбинациях (нитрат и органическое топливо) возгорание не происходит? Например, не горит смесь нитрата алюминия с ПВС. Какие процессы регулируют восстановление ряда оксидов до металла или низшего оксида? В настоящем исследовании авторы попытались ответить на эти вопросы.

В качестве модельной системы выбрана: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{«Органическое топливо»}$. Эксперименты проводились при стехиометрическом соотношении топливо/окислитель, ϕ , равным единице.



Наибольшее значение температуры горения, $T_{\text{макс}} = 603 \text{ }^\circ\text{C}$, зафиксировано при синтезе с лимонной кислотой, а наименьшее, $T_{\text{макс}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ при использовании ПВС (рисунок). Ширина температурных профилей от момента возгорания до достижения максимальной температуры определяет длительность и является косвенной мерой интенсивности горения. Наиболее интенсивно SCS реакции протекают с мочевиной и глицином.

Для понимания процессов горения были рассчитаны энтальпии реакций и значения температурного эффекта $\Delta T_{\text{ад}}$ (таблица), выполнен анализ строения восстановителя и образующихся комплексов с нитратом никеля.

Таблица. Суммарные энтальпия, теплоемкость продуктов, $\Delta T_{\text{ад}}$, $T_{\text{возг}}$, $\Delta T_{\text{макс}}$

Восстановитель	$\Delta H_{\text{реак}}(25 \text{ }^\circ\text{C})$, ккал/моль	$C_p(25 \text{ }^\circ\text{C})$, ккал/моль·град	$\Delta T_{\text{ад}}$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{возг}}$, $^\circ\text{C}$	$\Delta T_{\text{макс}}$, $^\circ\text{C}$
Мочевина	174,76	70,74	2474	283	271
Глицин	187,45	63,45	2954	168	416
Лимонная кислота	193,12	64,90	2976	151	452
ПВС	232,44	51,34	4527	131	150

Литература

- [1] Sh. M. Khaliullin, V. D. Zhuravlev, and V. G. Bamburov. Solution-Combustion Synthesis of Oxide Nanoparticles from Nitrate Solutions Containing Glycine and Urea: Thermodynamic Aspects // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2016. Vol. 25, No. 3. pp. 139–148.
- [2] Sh. M. Khaliullin, V. D. Zhuravlev, and V. G. Bamburov. Solution-Combustion Synthesis of MZrO_3 Zirconates ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) in Open Reactor: Thermodynamic Analysis and Experiment // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2017. Vol. 26, No. 2. pp. 93–101.

Эмиссионные характеристики пленок оксида магния, легированных проводящими оксидами металлов

С.В. Забуслаев¹, Е.С. Викулова², К.В. Жерикова², Н.Б. Морозова², А.А. Почтарь²,
И.Г. Васильева²

¹АО «Катод», ул. Падунская, 3, Новосибирск, 630047

²ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

эл. почта: zabuslayev@mail.ru

Целью работы является получение покрытий с высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии для повышения эффективности усиления фотоэлектронных умножителей и электронно-оптических преобразователей. В качестве материала, обеспечивающего необходимую степень электронного усиления, выбран оксид магния MgO, дающий максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии порядка 20 для монокристаллических образцов. В силу диэлектрических свойств MgO при бомбардировке потоком электронов происходит зарядка поверхности и ее потенциал меняется, что приводит к снижению эффективности вторичной эмиссии и также возникновению эффекта «памяти» в микроканальных пластинах. Для обеспечения стока заряда используется проводящий оксид рутения RuO₂, обеспечивающий резистивную проводимость приповерхностного слоя.

В исследовании решалось две задачи: получение функционального слоя с высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии и легирование эмиссионного слоя для обеспечения резистивной проводимости.

Осаждение оксидных слоев проводилось методом MOCVD (химического осаждения из паровой фазы из металлоорганического прекурсора) в проточном реакторе вертикального типа с холодными стенками. Для осаждения пленок MgO использовались различные прекурсоры: Mg(Cp)₂, Mg(tmeda)(thd)₂ и Mg(H₂O)₂(thd)₂. Пленки MgO из прекурсора Mg(tmeda)(thd)₂ допировались RuO₂ из прекурсоров Ru(acac)₃/Ru(thd)₃ (Cp – циклопентадиенил, tmeda – N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамин, thd – дивипалоилметанат-анион, acac – ацетилацетонат-анион).

Выполнено комплексное исследование характеристик полученных пленок. Образцы полученных пленок охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включающих рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию, метод дифференцирующего растворения.

Измерены зависимости коэффициентов вторичной электронной эмиссии для пленок MgO, полученных с применением разных прекурсоров на планарных подложках. Также определены эмиссионные характеристики пленок MgO, допированных RuO₂.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-01105).

Особенности фазовых диаграмм систем $A^{III} - B^{VI}$

А.Ю. Завражнов, А.В. Косяков, А.В. Наумов, С.С. Березин, Н.Ю. Брежнев

Воронежский государственный университет, Воронеж, 394018, Университетская пл.1

эл. почта: alzavr08@rambler.ru

Настоящая работа посвящена анализу фазовых диаграмм систем $A^{III} - B^{VI}$, где $A^{III} = Ga, In$, а $B^{VI} = S, Se, Te$. Для этих систем характерны соединения, относящиеся к двум большим группам: монохалькогенидам AB и сесквихалькогенидам A_2B_3 . Монохалькогениды, за исключением низкотемпературной фазы InS , имеют типичную слоистую структуру с вандер-Ваальсовыми связями между слоями. Сесквихалькогениды A_2B_3 образуют группу соединений с т.н. стехиометрическими вакансиями и кристаллизуются преимущественно в вюрцитоподобных и сфалеритоподобных структурах. Все фазы в этих системах являются перспективными для материаловедения.

Несмотря на обилие литературных данных, до сих пор остается множество вопросов к фазовым диаграммам систем $A^{III} - B^{VI}$. В различных работах даже общий вид $T - x$ -диаграмм и количество промежуточных фаз указываются по-разному (например, ср. [1] и [2]). Систематические исследования позволили верифицировать и уточнить соответствующие фазовые диаграммы. Например, установлено, что для системы $In - S$ на узком диапазоне составов от 50 до 60 мол.% S реализуется 7 промежуточных фаз различной стехиометрии [3]. Некоторые из этих соединений стабильны только в узком интервале температур (InS') и не могут быть выделены путем закаливания (InS' , In_2S_3'). Похожая ситуация реализуется и в системе $Ga - S$, для которой было показано наличие фазы, стабильной только в диапазоне температур от 877 до 922°C и имеющей состав $x_S \approx 59$ мол. % [4]. Эта фаза отделена от сесквисульфида Ga_2S_3 гетерогенной областью шириной ~1 мол. %. Для системы $Ga - Se$ установлено существование двух фаз, очень близких по своей стехиометрии составу $GaSe$ (ϵ - $GaSe$ и γ - $GaSe$). При температурах предплавления (700–900°C) обе фазы существуют на фазовой диаграмме и разделены узкой гетерогенной областью (< 1 мол. %) [5].

В работе рассматривается характер изменения $T - x$ -диаграмм указанных систем при переходе от галлия к индию и при переходе от серы к селену и далее, к теллуру. Приводятся структуры высокотемпературных фаз и предлагаются пути их стабилизации примесями определенных элементов. Обсуждаются оригинальные способы получения определенных модификаций соединений с близкой стехиометрией, а также подходы, позволяющие приводить даже малолетучие халькогениды к заданным составам в пределах соответствующих областей гомогенности.

Литература

- [1] Predel B. $Ga - S$ (Gallium-Sulfur) // In: *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys' of Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry* / Ed. by Predel B. Springer Berlin Heidelberg, Subvolume F: $Ga-Gd - Hf-Zr$, 1996. P. 1-2
- [2] Greenberg J. Thermodynamic basis of crystal growth: P-T-X phase equilibrium and nonstoichiometry. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 2002. 247 p.
- [3] Zavrazhnov A.Y., Naumov A.V., Anorov P.V., Goncharov E.G., Sidey V.I., Pervov V.S. T-x Phase Diagram of the In-S System // *Inorganic Materials (Russia)*, Vol. 42, No. 12, 2006. pp. 1294–1298
- [4] Фазовая диаграмма системы $Ga-S$ в области составов 48.0–60.7 мол% S / А.Ю. Завражнов, С.С. Березин, А. В. Наумов, И. Н. Некрылов, Н. Ю. Брежнев // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2017. — Т. 19, № 3. - С. 321-335
- [5] Zavrazhnov A., Naumov A., Sidey V., Pervov V. Composition control of low-volatile solids through chemical vapor transport reactions. III. The example of gallium monoselenide: Control of the polytypic structure, non-stoichiometry and properties // *Thermochimica Acta*. 2012. V. 527. 1. P. 118–124

Электронное строение и транспортные свойства высокотемпературной кубической фазы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

В.М. Зайнуллина¹, М.А. Коротин², В.Л. Кожевников¹

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

² ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620108, С.Ковалевской, 18

эл. почта: veronika@ihim.uran.ru

Оксиды переходных металлов (ПМ) с переменным содержанием кислорода, в частности перовскитоподобные твёрдые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, представляют значительный интерес для применений в новых оксотехнологиях, водородной и солнечной энергетике [1]. Экспериментально обнаруженные аномалии транспортных, магнитных и оптических свойств в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ и их явная взаимосвязь с дефектностью перовскита в катионной и анионной подрешетках нуждаются в интерпретации.

Для понимания связи состав-свойство проведены расчёты плотности электронных состояний и электронно-энергетических характеристик в высокотемпературной кубической фазе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при $\delta = x/2$ в широких пределах $0 \leq x \leq 0.75$ методом когерентного потенциала [2] с учётом сильных корреляций электронов в d -оболочке ПМ [3]. Для всех составов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ воспроизведён полупроводниковый характер электронного спектра с положением уровня Ферми в запрещенной щели между пиками плотности $Fe3d$ -состояний e_g и t_{2g} симметрии со спином «вверх» и «вниз» в соответствии с имеющимися экспериментальными данными. С увеличением концентрации дефектов в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в окрестности уровня Ферми установлено формирование плотности «вакансионных» состояний s - и p -симметрии, усиление $Fe(d)-O^*(s,p)$ -гибридизации с ростом ширины e_g , t_{2g} подзон, и уменьшение расщепления $Fe3d$ -полосы проводимости на состояния e_g , t_{2g} симметрии (Рисунок). Показано, что эти эффекты определяют нелинейное изменение запрещенной щели в высокотемпературной кубической фазе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, а также позволяют описать тенденции изменения некоторых электрических и оптических свойств этих фаз.

При проведении расчетов использован суперкомпьютер «Уран» ИММ УрО РАН. Работа выполнена частично в рамках государственного задания № АААА-А16-116122810210-1 и № 01201463326 и комплексной программы УрО РАН (№ 18-10-3-32).

Литература

- [1] V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeevev, A.A. Markov, Y.N. Blinovskov. Evaluation of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ membrane reactors for partial oxidation of methane J. *Solid State Electrochem.* 2009. 13 [3]. 391-395.
- [2] М.А. Коротин, Н.А. Скориков, В.М. Зайнуллина, Э.З. Курмаев, А.В. Лукоянов, В.И. Анисимов. Электронная структура нестехиометрических соединений в приближении когерентного потенциала. *Письма в ЖЭТФ.* 2011. 94 [11]. 884-889.
- [3] М.А. Коротин, Н.А. Скориков, С.Л. Скорняков, А.О. Шориков, В.И. Анисимов. Учет эффектов самосогласования электронной плотности в рамках метода LDA+U+SO, реализованного в формализме температурных функций Грина в базе функций Ванье. температурных функций Грина в базе функций Ванье. *Письма в ЖЭТФ.* 100 [12]. 929-934.

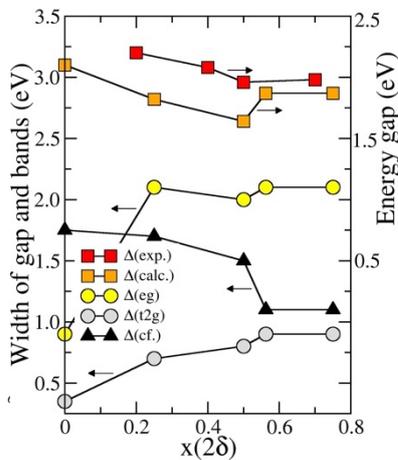


Рисунок. Расчетные значения запрещенной щели, $\Delta(\text{calc.})$; ширины плотности $Fe3d$ -состояний e_g и t_{2g} , $\Delta(e_g)$ и $\Delta(t_{2g})$ и величина расщепления $3d$ -орбиталей Fe , $\Delta(\text{cf.})$. Красными квадратами представлены экспериментальные значения запрещенной щели, $\Delta(\text{exp.})$ [1].

Определение зарядовых состояний допанта в матрице Zn_2SiO_4

Н.А. Зайцева^{1,2}, Т.А. Онуфриева¹, Р.Ф. Самигуллина¹, Т.И. Красненко¹

¹ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620144, Первомайская, 91

²ФГБОУ ВО УГГУ, 620144, Екатеринбург, Куйбышева, 30

эл. почта: natalzay@yandex.ru

Твердые растворы на основе виллемита $Zn_2SiO_4:M$ используют в качестве оптических материалов: неорганических пигментов или кристаллофосфоров, оптические свойства которых обусловлены зарядовым состоянием допанта, его кристаллическим окружением и обменными взаимодействиями. Тригональная каркасная структура виллемита образована тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$ и $[ZnO_4]^{6-}$, в которых может происходить замещение ионов цинка или кремния на ионы допанта, как изовалентно (Zn^{2+} на Co^{2+} , Si^{4+} на Ti^{4+}), так и гетеровалентно ($Zn_2SiO_4:Al^{3+}$, $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$). На примере $Zn_2SiO_4:V$ нами показано, что ионы допанта в структуре виллемита могут одновременно находиться в нескольких степенях окисления (V^{5+} , V^{4+} и V^{3+}) и распределяться как в позиции цинка, так и в позиции кремния. Уточнение зарядовых состояний ванадия было выполнено методами ЭПР [1] и прямой вольтамперометрии [2]. ЭПР-исследование показало, что иона ванадия склонны к объединению в неоднородные обменные кластеры.

Важное практическое значение имеет определение зарядового состояния ионов марганца в люминофорах $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, поскольку окисление центров люминесценции Mn^{2+} может служить причиной её тушения. При малых концентрациях допант находится только в состоянии Mn^{2+} [3], замещая в структуре виллемита позиции цинка, с ростом доли марганца интенсивность люминесценции падает. Для уточнения степеней окисления марганца был синтезирован твердый раствор $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$. Сопоставление рентгеновской и пикнометрической плотности, магнитной восприимчивости и спектров ЭПР твердых растворов позволило предположить, что в концентрационном интервале допанта $0,1 \leq x \leq 0,2$ происходит смена механизма дефектообразования твердого раствора: для $x \leq 0,1$ все ионы марганца находятся в зарядовом состоянии +2, для $x \geq 0,2$ марганец представлен двумя зарядовыми состояниями: +2 и +3. Это предположение было подтверждено вольтамперометрически: установлено, что в образце $Zn_{1,8}Mn_{0,2}SiO_4$ все ионы марганца двухвалентны, а в $Zn_{1,6}Mn_{0,4}SiO_4$ концентрации ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} сопоставимы. Таким образом показано, что концентрационное тушение люминесценции $Zn_2SiO_4:Mn$ вызвано окислением части ионов Mn^{2+} .

Выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-38-00568 мол_а

Литература

- [1] Samigullina R.F., Tyutyunnik A.P., Krasnenko T.I., Zaitseva N.A., Onufrieva T.A., Gracheva I.N. Hydrothermal synthesis of α - $Zn_2SiO_4:V$ phosphor, determination of oxidation states and structural localization of vanadium ions. *J. Mater. Res. Bull.* 2017. 87. 27-33.
- [2] Красненко Т.И., Янченко М.Ю., Зайцева Н.А., Заболоцкая Е.В., Бакланова И.В., Булдакова Л.Ю., Онуфриева Т.А., Самигуллина Р.Ф. Спектроскопическая и вольтамперометрическая характеристика люминофора α - $Zn_2SiO_4:V$. *Журн. физич. химии.* 2017. 91 [9]. 1609-1612.
- [3] Onufrieva T.A., Krasnenko T.I., Zaitseva N.A., Samigullina R.F., Enyashin A.N., Baklanova I.V., Tyutyunnik A.P. Concentration growth of luminescence intensity of phosphor $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ($x \leq 0.13$): crystal-chemical and quantum-mechanical justification. *J. Mater. Res. Bull.* 2018. 97. 182-188.

Совместная кристаллизация фтор-ионных проводников SnF₂ и PbSnF₄ в канале ОСУНТ

Р.М. Закалюкин^{1,2}, Е.А. Левкевич¹, А.С. Кумсков^{2,3}, А.С. Орехов^{2,3}

¹ Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Московский технологический университет, Москва, 119571, пр-т Вернадского, 86, корп. 2

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, 119333, Ленинский пр-т, 59

³ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д. 1

эл. почта: ruslan@crys.ras.ru

В настоящее время активно проводят получение и исследование углеродных нанокompозитов. Особый интерес представляют однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) и нанокompозиты внедрения в канал ОСУНТ. Кристаллизация в канале нанотрубки ионных проводников позволит создать новые высокостабильные электродные материалы для литий-ионных и фтор-ионных аккумуляторов. Получение нанокompозитов внедрения на основе фтор-ионных проводников и исследование их электрофизических свойств откроет новые возможности для увеличения емкости и плотности тока заряда-разряда фтор-ионного аккумулятора.

Для заполнения ОСУНТ использовали состав 10 мол.% PbF₂ и 90 мол.% SnF₂, что соответствует самой легкоплавкой эвтектике в системе PbF₂–SnF₂. В данной эвтектике кристаллизуются два соединения: PbSnF₄ и SnF₂. Нанокompозит E(PbSnF₄;SnF₂)@ОСУНТ синтезировали из расплавленного PbF₂ и SnF₂ (марки ОСЧ) и углеродных нанотрубок (производства компании OCSiAl). Процесс заполнения ОСУНТ методом из расплава проводили в вакууме при температуре, превышающей температуру плавления вводимого соединения, после чего постепенно охлаждали с целью кристаллизации внедренного расплава. Навеску суммарной массой ~250 мг помещали в кварцевую ампулу, откачивали воздух форвакуумным насосом до 0,25 мм.рт.ст. В динамическом вакууме нагревали до температуры 580°C и выдерживали в течение 2 часов, после охлаждали со скоростью 20°C/мин. Закристаллизовавшийся слиток содержал в своем объеме углеродные нанотрубки.

Полученный образец был исследован методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Методом РФА были выявлены две фазы: ромбический β -SnF₂ ($P2_12_12_1$, $a = 4,99(3) \text{ \AA}$; $b = 5,15(0) \text{ \AA}$; $c = 8,47(4) \text{ \AA}$) и моноклинный α -PbSnF₄ ($a = 4,0(3) \text{ \AA}$; $b = 4,20(9) \text{ \AA}$; $c = 11,2(2) \text{ \AA}$; $\beta = 84,(6)^\circ$). Степень заполнения углеродных нанотрубок оценивали на просвечивающем электронном микроскопе FEI Osiris, оборудованным источником с полевой эмиссией, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Микрофотографии нанокompозитов были получены на электронном микроскопе FEI Titan 60-300 с Image-корректором и монохроматором при ускоряющем напряжении 80 кВ в режиме HAADF (high-angle annular dark field). На микрофотографии наблюдались тяжи, состоящие из нескольких десятков нанотрубок диаметром около 2 нм, и значительная степень заполнения каналов нанотрубок.

По микроскопическим изображениям были построены модели внедренных нанокристаллов SnF₂@ОСУНТ (150 атомов олова и 300 атомов фтора) и PbSnF₄@ОСУНТ (88 катионов и 176 атомов фтора). Для полученных моделей в программе SimulaTEM смоделированы электронно-микроскопические изображения высокого разрешения (ВРЭМ), соответствующие реально наблюдаемой ВРЭМ картине.

Процессы в структуре перовскитоподобных слоистых оксидов и их влияние на фотокаталитические свойства

И.А. Зверева, И.А. Родионов, О.И. Силуков,

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Петергоф, 198504, Университетский пр., 26

эл. почта: irina.zvereva@spbu.ru

Слоистые перовскитоподобные оксиды являются перспективными фотокатализаторами для реакций разложения воды и получения водорода из органических субстратов [1]. Особенности их структуры обуславливают наличие ряда уникальных свойств, в частности, способности к интеркаляции (внедрению молекул между перовскитовыми слоями), способности к ионообменным реакциям, способности к расслоению на нанослои. Эти свойства не только обуславливают их высокую фотокаталитическую активность, но и открывают широкие возможности для их модификации с целью создания композитных фотокатализаторов и других функциональных материалов. В рамках данной работы были синтезированы слоистые титанаты и ниобаты состава $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = K, Rb; Ln = La, Nd$), $KCa_2Nb_3O_{10}$. Были исследованы их ионообменные свойства (замещение межслоевых катионов на протоны), интеркаляционные свойства (внедрение молекул воды, спиртов и аминов в межслоевое пространство), а также фотокаталитическая активность в реакции выделения водорода из водно-спиртовых растворов [2, 3].

В результате были синтезированы и охарактеризованы образцы слоистых оксидов с внедренными органическими основаниями - *n*-бутиламином и метиламином, а также образцы ниобата $HCa_2Nb_3O_{10}$ с внедренными в межслоевое пространство молекулами метанола и этанола. Показано, что максимальная скорость выделения водорода при облучении водно-спиртовых суспензий УФ-светом достигается в случае трехслойных титанатов в щелочной среде, когда степень протонирования минимальна, причем эффективность возрастает в ряду $K_2Nd_2Ti_3O_{10} < K_2La_2Ti_3O_{10} < Rb_2Nd_2Ti_3O_{10} < Rb_2La_2Ti_3O_{10}$. Установлено, что в гомологическом ряду спиртов скорость выделения водорода уменьшается с ростом длины углеводородной цепи $MeOH > EtOH > PrOH > n-BuOH$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-33-60044 и 18-03-00915).

Литература

- [1] И.А. Родионов, И.А. Зверева. Фотокаталитическая активность слоистых перовскитоподобных оксидов в практически значимых химических реакциях. *Успехи химии*. 2016. 85 248–279.
- [2] I.A.Rodionov, Iu.P.Sokolova, O.I. Silyukov, A.A. Burovikhina, S.A. Fateev, I.A.Zvereva. Protonation and Photocatalytic Activity of the $Rb_2La_2Ti_3O_{10}$ Layered Oxide in the Reaction of Hydrogen Production. *International Journal of Photoenergy*. 2017 Article ID 9628146.
- [3] I.A. Rodionov, E.V. Mechtaeva, A.A. Burovikhina, O.I. Silyukov, M.A. Toikka, I.A. Zvereva. Effect of protonation on the photocatalytic activity of the $K_2La_2Ti_3O_{10}$ layered oxide in the reaction of hydrogen production. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2018. 149. 475–482.

Системы $MSe_{2-\delta}-MSe_{1.5}$ ($M = La-Nd, Y, Sm, Gd, Dy, Ho$): термодинамическое изучение фазовых равновесий и синтез промежуточных фаз

Л.Н. Зеленина^{1,2}, Т.П. Чусова¹, Н.В. Подберезская¹

¹ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, Лаврентьева 3

²НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова 2

эл. почта: zelenina@niic.nsc.ru

Полиселениды редкоземельных металлов и иттрия являются низкоразмерными соединениями и представляют интерес из-за своей способности к образованию анионных кластеров. Изучение катионных кластеров уже внесло вклад в объяснение таких явлений как сверхпроводимость, электронно-структурные переходы, волны зарядовой плотности и позволило получить материалы с уникальными свойствами. Соединения с низкоразмерными анионными образованиями, к которым принадлежат изучаемые объекты, исследовались не столь интенсивно. Эти соединения содержат слои из атомов селена, который, благодаря своим геометрическим и электронным особенностям, способен реализовать протяженные Se-Se анионные связи и, таким образом, формировать сверхструктуры. Для изучения их физических свойств требуются качественные монокристаллы состава MSe_x , $1.5 < x < 2.0$, получить которые крайне проблематично без знания термодинамических параметров (p_{Se} , T), определяющих условия их роста. Литературные данные по этим соединениям имеют отрывочный и противоречивый характер.

Используемый в нашей работе метод статической тензиметрии с кварцевыми мембранными нуль-манометрами позволяет корректно исследовать медленно текущие процессы. Этот метод не ограничен временем фиксации равновесия и позволяет идентифицировать нестехиометрические фазы по составу с высокой точностью (на уровне 0.01 ат.%) непосредственно в ходе проведения эксперимента, без необходимости выделения их в чистом виде. Измерения проведены в широком интервале температур ($713 \leq T, K \leq 1395$) и давлений ($1 \leq p, \text{торр} \leq 760$), при этом точность измерения составляла 0.5 торр, 0.5 К и 0.01 формульной единицы для давления, температуры и состава твердой фазы, соответственно.

В работе были изучены полиселениды цериевого и иттриевого ряда ($MSe_{2-\delta} - MSe_{1.5}$): определены составы и области гомогенности промежуточных фаз, получены термодинамические характеристики процессов диссоциации полиселенидов и рассчитаны их стандартные термодинамические функции ($\Delta_f H^\circ_{298}$, S°_{298} , $\Delta_f G^\circ_{298}$). Состав промежуточных фаз (MSe_x) в системах описывается общей формулой $M_n Se_{2n-1}$ ($n = 3, 4, 5, 7, 8, 10, 20$) и большинство из этих фаз были обнаружены впервые в наших исследованиях. На основе полученных данных проведено термодинамическое моделирование процессов роста монокристаллов MSe_x транспортными реакциями на иоде. Рассчитанные условия синтеза воспроизведены в закрытых кварцевых реакторах и получены кристаллы промежуточных полиселенидов празеодима, гадолиния и иттрия. Структура полученных кристаллов была определена методом РСА, а также были измерены их оптические и термоэлектрические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России и *Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00619)*.

Влияние ионов кобальта(II) на образование наноструктурированного диоксида олова при гидротермальной обработке реагентов

Т.М. Зима^{1,2}

¹ ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18

² НГТУ, Новосибирск, 630092, пр. К. Маркса, 20

эл. почта: zima@solid.nsc.ru

Синтезу и исследованию высокодисперсных материалов на основе легированного кобальтом SnO₂ в последние годы уделяется большое внимание [1, 2]. Такие материалы используют для целенаправленной разработки новых высокочувствительных газовых сенсоров, светочувствительных детекторов, суперконденсаторов, опто- и магнитоэлектронных устройств, в том числе для разработки принципиально иной разновидности электронных приборов, основанной на спин-зависимом магнитном транспорте носителей зарядов, создание которых предполагает подлинное изменение в информационных технологиях за счет существенного повышения скорости передачи информации.

Для получения высокодисперсного порошка Sn_{1-x}Co_xO_{2-δ} в настоящее время используют различные подходы. При этом предпочтение отдают методу осаждения реагентов из водных растворов неорганических солей, поскольку этот способ, наряду с простотой исполнения и низкими затратами, позволяет смешивать отдельные компоненты системы на молекулярном уровне, достигая высокой степени их гомогенизации. Однако полученные методом осаждения продукты характеризуются парамагнитными свойствами при комнатной температуре, а после термообработки при 350–600 °С способны проявлять лишь слабый ферромагнетизм, что существенно ограничивает область их применения.

Целью данной работы было изучение возможности получения наноструктурированного SnO₂ гидротермальным методом в присутствии кобальтсодержащего соединения и исследование влияния концентрации ионов Co(II) на морфологию, текстуру и фазовый состав образующихся продуктов. Свойства синтезированного материала были исследованы различными физико-химическими методами, включая сканирующую (СЭМ) и просвечивающую (ПЭМ) электронную микроскопию, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), рентгенофазовый (РФА), элементный и магнитный анализы.

Показано, что при низкотемпературной гидротермальной обработке водных растворов хлоридов Sn(II) и Co(II) образуются трехмерные наноструктурированные материалы с различной морфологией и фазовым составом, соответствующим тетрагональному SnO₂ модификации рутила. Морфология и текстура образующихся продуктов существенно зависят от концентрации ионов Co(II), введенных в исходную реакционную смесь. Структуры, образующиеся в присутствии до 10 мас.% Co в течение 24 ч, проявляют ярко выраженные ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Однако при этом регистрируется нелинейная корреляция величины намагниченности насыщения с количеством введенных в реакционную смесь ионов Co(II). Наиболее высокие ферромагнитные характеристики, на два порядка величин превышающие ранее опубликованные, демонстрируют образцы, образующиеся в виде неупорядоченно сросшихся трехмерных образований и отдельных наноструктурированных агрегатов, состоящих из множества хаотично ориентированных структурных элементов.

Литература

- [1] Z. Chen, D. Pan, Z. Li, et al. Recent Advances in Tin Dioxide Materials: Some Developments in Thin Films, Nanowires, and Nanorods. *Chem. Rev.* 2014. 114. 7442–7486.
- [2] M.V. Reddy, T.T. Linh, et al. SnO₂ Based Materials and Their Energy Storage Studies. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016. 4. 6268–6276.

Влияние метода синтеза на свойства наночастиц $MgFe_2O_4$ перспективных в сорбции и катализе

А.И. Иванец¹, М.Ю. Рощина¹, В.Г. Прозорович¹, Т.Ф. Кузнецова¹,
М.Д. Кутузов², В.В. Паньков³

¹ ИОНХ НАН Беларуси, Минск, 220072, Сурганова, 9/1

² НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, 220072, П. Бровки, 19

³ БГУ, Минск, 220030, Независимости, 4

эл. почта: roshchinamarina96@gmail.com

Загрязнение водных ресурсов токсичными соединениями, такими как ионы тяжелых металлов, красители, фармацевтические субстанции, является одной из важнейших экологических проблем [1, 2]. На данный момент различные методы (осаждение/коагуляция, сорбция, ионный обмен, мембранные технологии, катализ и др.) применяются для очистки сточных промышленных вод. Однако основной задачей все еще остается поиск эффективных, недорогих, нетоксичных материалов, позволяющих реализовать удаление токсичных компонентов из воды с минимальным использованием химических реагентов и низким количеством образующихся отходов.

К таким материалам относятся ферриты металлов с общей формулой $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, где $M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu$. Данный класс соединений обладает уникальными физико-химическими свойствами, которые делают их перспективными в сорбции и катализе, в том числе в Advanced Oxidation Process (AOP):

- химическая устойчивость;
- развитая поверхность и малый размер частиц;
- отличные магнитные характеристики, благодаря которым ферриты могут легко извлекаться из водной среды путем магнитной сепарации для последующего повторного использования [3].

В настоящей работе наночастицы $MgFe_2O_4$, полученные тремя различными методами (глицин-нитратным, цитрат-нитратным и методом соосаждения из водных растворов солей), исследованы методами РФА, СЭМ, ДТА-ТГ, ИК Фурье-спектроскопии, низкотемпературной ($-196^\circ C$) адсорбции-десорбции азота и индукционной магнитометрии. Показана эффективность полученных материалов в сорбции ряда 3d-металлов и каталитической деструкции красителя метиленового голубого в водных средах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (проект X17УКРГ-001).

Литература

- [1] A. Babuponnusami. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013. 2(1). 557 – 572.
- [2] Y. Wang. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. 147. 534 – 545.
- [3] D.H.K. Reddy. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification? *Coordination Chemistry Reviews*. 2016. 315. 90 – 111.

Наночастицы платины, функционализированные хиральными лигандами. Молекулярно-динамическое исследование

С.К. Игнатов, В.С. Наумов, А.Г. Разуваев

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 603950, пр. Гагарина, 23

эл. почта: skignatov@gmail.com

Наночастицы (НЧ) металлов являются высокоактивными катализаторами многих реакций, причем свойства этих наноматериалов могут быть улучшены путем создания лигандных покрытий, обеспечивающих высокую регио- и стереоселективность. Одним из путей к этому представляется функционализация НЧ хиральными лигандами, обеспечивающими доступ к поверхности только одному типу стереоизомеров. В настоящей работе установлены структурные и термодинамические параметры лигандных покрытий наночастиц с лигандами в виде хиральных тиолов, аминов и аминокислот. Для этого с использованием силового поля ReaxFF проведены оптимизация геометрии и молекулярно-динамическое моделирование наночастиц, функционализированных хиральными сера- и азотсодержащими лигандами: *R*-тиотерпинеол (RTTP), *L*-пролин (LP), *N*-изобутирил-*L*-цистеин (NILC), глутатион (GSH), а также двумя ахиральными соединениями сравнения: бутилтиол (BuSH) и додецилтиол (DDT). Моделью наночастицы являлся кластер Pt₁₁₆ со структурой усеченного октаэдра диаметром 1.3 нм. На поверхность кластера в случайном порядке помещалось 20 молекул лиганда так, чтобы обеспечить их равномерное распределение по поверхности. Лиганды ориентировались к поверхности группами SH или NH на расстоянии 3.5, 2.5 или 1.5 Å от поверхности. Параметры МД моделирования: NVT ансамбль без периодических условий, алгоритм Leap-Frog с шагом 0.25 фс, время интегрирования до 1-10 нс, температура 100К, термостат Берендсена. Моделирование показало, что взаимодействие лигандов с поверхностью НЧ и между собой сильно зависит от наличия атомов азота в молекуле лиганда. На первом этапе происходят процессы физической адсорбции, сопровождающиеся реориентацией молекул. В дальнейшем происходит частичный отрыв водорода, причем из-за реориентации молекулы и притяжения к поверхности участков молекулы с алифатическими атомами водорода далеко не всегда происходит формирование сульфидных связей дегидрированных молекул с атомами металла, в ряде случаев формируются дисульфидные связи в лигандном покрытии. В случае тиольных лигандов BuSH, DDT, RTTP средняя энергия связи лигандного покрытия с НЧ составляет 17.5, 14.4, 13.7 ккал/моль на молекулу лиганда, соответственно. Гораздо более сильные структурные изменения поверхности и лигандного окружения имеют место в случае азотсодержащих лигандов, что сильно понижает энергию системы. Основное взаимодействие возникает за счет координации с металлом атомов азота и азотного окружения. Наблюдается заметное перераспределение лигандов по поверхности с образованием «островков» лигандного покрытия и открытых участков поверхности НЧ. Это поверхностное концентрирование происходит в основном за счет взаимодействия атомов кислорода и азота, частично потерявших свой водородные атомы, с атомами водорода, оставшимися у лигандов. Наблюдается также концентрирование свободных атомов водорода на поверхности и в ряде случаев выход атомов металла с поверхности с образованием комплексов в лигандном слое. Характерные времена изменений структуры лигандов, диссоциации связей S-H, N-H, C-H, а также ассоциации молекулярного водорода и перестройки углеродного скелета, полученные в ходе МД моделирования, дают возможность оценки кинетических параметров реакций органических субстратов на функционализированных НЧ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 17-03-00912).

Новые методы количественного анализа спектров сечения неупругого рассеяния электронов структур металл-полупроводник

А.Ю. Игуменов¹, А.С. Паршин¹, Ю.Л. Михлин², О.П. Пчеляков³

¹СибГУ им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, 660037, проспект газеты Красноярский рабочий, 31

²ИХХТ СО РАН, Красноярск, 660036, Академгородок, 50, стр. 24

³ИФП им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 13
эл. почта: igumenovau@mail.ru

Структуры на основе кремния и переходных металлов перспективны для создания устройств нанoeлектроники, нанофотоники и спинтроники, имеющих значение для развития ракетно-космической отрасли. В данной работе проведено исследование структур металл-полупроводник методами спектроскопии характеристических потерь и сечения неупругого рассеяния электронов с применением авторского метода анализа тонкой структуры спектров сечения неупругого рассеяния электронов [1-6].

Рассмотрен новый подход к исследованию спектров сечения неупругого рассеяния электронов ($K\lambda$ -спектры [7]) разложением на элементарные составляющие и факторным анализом. Исследованы элементарный Si и дисилициды железа, активно применяющиеся в таких устройствах фотоэлектроники, как фотодиоды и фотодетекторы [8].

Спектры характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) Si и силицида $FeSi_2$ на отражение получены на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре SPECS. На основе интегральных спектров ХПЭЭ согласно алгоритму [7] рассчитаны спектры сечения неупругого рассеяния электронов. Эти спектры представляют собой произведения средней длины неупругого пробега электронов λ и дифференциального сечения неупругого рассеяния $K(E_0, E_0 - E)$, где E_0 и E – соответственно энергии первичных и отраженных электронов, $T = E_0 - E$ – потери энергии электронов.

Исследование выполнено при поддержке краевого государственного автономного учреждения «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности» в рамках участия в мероприятии/прохождении стажировки: «Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы».

Литература

- [1] S.Tougaard // Surf. Interface Anal. 1997. Vol. 25, № 3. P. 137-154.
- [2] N.G. Galkin // Phys. Status Solidi. 2013. Vol. 10, № 12. P. 1670–1676.
- [3] А.С.Паршин // Известия вузов. Физика. 2016. Т. 59, вып. 10. С. 82-86.
- [4] А.Ю.Игуменов // Вестник СибГАУ. 2014. Т. 56, вып. 4. – С. 230-235.
- [5] А.С.Паршин // ФТП. 2015. Т. 49, вып. 4. С. 435-439.
- [6] А.С.Паршин // ФТТ. 2016. Т. 58, вып. 5. С. 881-887.
- [7] S.Tougaard // Surf. Interface Anal. 1997. Vol. 25, № 3. P. 137-154.
- [8] N.G. Galkin // Phys. Status Solidi. 2013. Vol. 10, № 12. P. 1670–1676.

Исследование структуры наночастиц меди и ее оксидов

И.Ю. Исаева, Г.Ю. Остаева, В.В. Грушина

МАДИ, Москва, 125319, Ленинградский проспект, 64

эл. почта: irina-razumova-xim@yandex.ru

Возрастающие требования, предъявляемые к материалам, обуславливают уменьшение структурного элемента до размера нанодиапазона, что открывает доступ к новым физико-механическим свойствам конечного продукта.

В настоящее время нанокристаллические металлические структуры широко применяются в химической промышленности, машиностроительном и военно-промышленном комплексах.

Полученные нами наноккомпозиты включают в себя, макромолекулы и продукты восстановления ионов меди - наночастицы металлической меди либо оксида меди(I). Процесс восстановления ионов Cu^{2+} осуществлен в присутствии трет-бутиламин-борана в водных растворах поли-N-винилпирролидона либо в растворе полиэлектrolита.

Макромолекула полимера взаимодействует с поверхностью частицы формирующейся новой фазы, что сопровождается прекращением роста наночастицы из-за её экранирования вследствие образования комплекса полимер-частица. Узкое распределение частиц по размерам говорит о контроле со стороны макромолекул за ростом частиц, т.е. о термодинамической устойчивости комплекса. Полимеры также выступают в роли полимерного протектора, который препятствует агрегации и окислению наночастиц. Отсутствие полимерной матрицы приводит к образованию микрочастиц меди, которые обладают низкой устойчивостью. Анализ полученных наночастиц Cu^0 или Cu_2O в присутствии макромолекул выявил зависимость конечных размеров наночастиц от природы полимерного протектора и стадии синтеза. Наиболее устойчивые частицы к окислению и агрегации, с малым диаметром наночастиц порядка 1,5-6 нм, образуются в присутствии поликатиона. Обнаружено, что характер продуктов восстановления в присутствии поли-N-винилпирролидона различается в зависимости от используемой соли. Наиболее стабильные золи были сформированы из водных растворов сульфата и хлорида меди. Размер частиц варьируется от 2 до 12 нм. В растворах нитрата меди образуются наиболее мелкие наночастицы размером 2-8 нм.

Свойства наночастиц Cu^0 или Cu_2O (форма, размер, химический состав, геометрия кристаллической решетки, параметры решетки, межплоскостные расстояния и др.) исследованы методами РФА, ТГА, ПЭМ, СЭМ, ПРЭМ, ВРЭМ и электронной томографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00337).

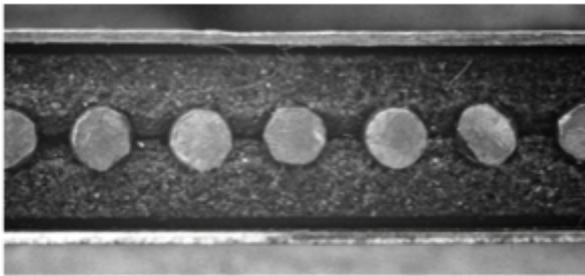
Синтез мультиканальной керамики на основе МАХ фазы Ti_3SiC_2 с использованием макроразмерных непорошковых форм металлического титана

П.В. Истомин, А.В. Надуткин, Е.И. Истомина, В.Э. Грасс

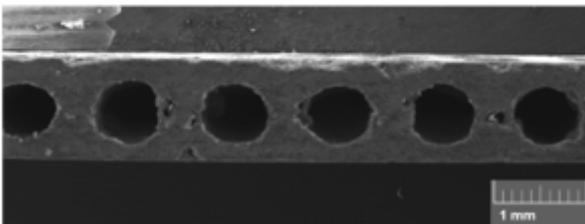
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982, Первомайская, 48

эл. почта: istomin-pv@yandex.ru

Керамические композиты с трещиностойкой матрицей на основе МАХ фазы Ti_3SiC_2 способны работать в условиях комбинированного действия высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. Перспективным является использование таких материалов в технических системах, работающих с горячими газовыми и жидкими средами. В частности, они могут быть востребованы в качестве материала для химических микрореакторов, компактных высокотемпературных теплообменников, систем фильтрации топочных газов и расплавов металлов. Однако для этих целей материал должен иметь мультиканальную структуру, т.е. иметь регулярную систему протяжённых изолированных полых каналов, обеспечивающих направленное течение газов или жидких сред.



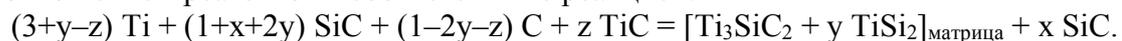
Исходная реакционная композиция Ti-SiC



Мультиканальная керамика Ti_3SiC_2/SiC

Нами предложен новый подход к получению керамоматричных композитов Ti_3SiC_2/SiC с мультиканальной структурой путём иницирования СВС в реакционных композициях Ti-SiC-(TiC)-(C). Суть подхода состоит в том, что реакционные композиции представляют собой регулярно уложенные макроразмерные элементы (стержни, пластины, трубки) из металлического титана, пространство между которыми заполнено частицами SiC и модифицирующими углеродсодержащими добавками (сажа, TiC). В ходе термической обработки в неокислительных условиях при 1350-1500 °C в реакционной композиции происходит *in situ* формирование полых каналов и материала межканальных стенок. Процесс включает:

иницирование СВС, плавление титана, инфильтрацию титанового расплава в слои SiC, кристаллизацию Ti_3SiC_2 из расплава. Микроструктура материала межканальных стенок представляет собой керамоматричный композит с матрицей на основе Ti_3SiC_2 , армированной частицами SiC. Фазовый состав композита регулируется количественным соотношением реагентов в соответствии с реакцией:



Разработана слоевая технология изготовления мультиканальной керамики Ti_3SiC_2/SiC . В этом случае реакционная композиция формируется путём послойной укладки титановых элементов и полимерных плёнок, высоконаполненных частицами SiC и модифицирующими добавками TiC и сажи. С использованием данной технологии получены образцы мультиканальной керамики, характеризующиеся толщиной 1–2,5 мм и содержащие один ряд каналов диаметром 0,75 мм. Также разработан шликерный способ изготовления реакционных композиций Ti-SiC-(TiC)-(C). С использованием данного способа получены образцы мультиканальной керамики с каналами диаметром 0,7–1,6 мм.

Силицирование углетканей в газовой атмосфере SiO

Е.И. Истомина, П.В. Истомин, А.В. Надуткин, В.Э. Грасс

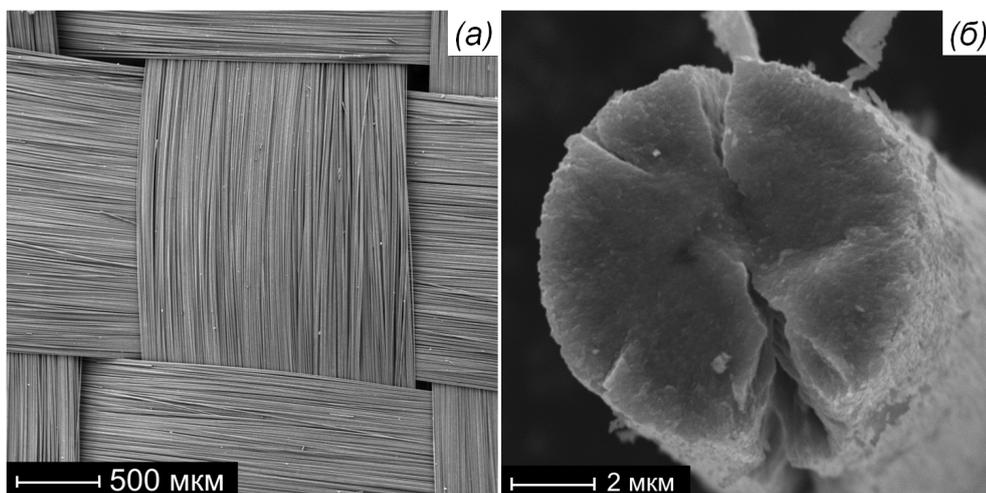
Институт Химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167000, Первомайская, 48

эл. почта: istomina-ei@yandex.ru

Волокна SiC имеют высокую температуру плавления, проявляют прекрасную химическую стойкость, хорошую прочность и высокие модули упругости. Так же они, как правило, хорошо совместимы с матрицами различной химической природы – керамическими, металлическими и полимерными. Этим удачным сочетанием важных эксплуатационных характеристик обусловлена техническая привлекательность волокон SiC. Композиционные материалы, армированные непрерывными волокнами SiC, способны длительно работать в условиях высоких температур и агрессивных сред, сохраняя на высоком уровне свои эксплуатационные характеристики. Это делает волокна SiC и текстильные материалы на их основе перспективными для использования в аэрокосмической технике, ядерной энергетике и других высокотехнологичных отраслях.

Несмотря на мощный инновационный потенциал, производство волокон SiC на сегодняшний день в мире весьма ограничено, а в России практически отсутствует. Главным сдерживающим фактором, является технологическая сложность получения волокон SiC и как следствие, высокая стоимость. В связи с этим сохраняет актуальность поиск альтернативных подходов к синтезу волокон SiC, а также различного рода текстильных материалов на их основе.

В настоящей работе представлен подход к изготовлению текстильных материалов из волокон SiC путем силицирования углеродных тканей газообразным SiO в соответствии с реакцией (1). В качестве прекурсоров использовались коммерчески доступные ткани из углеродного волокна с диаметром монофиламентов около 7 мкм. В качестве реакционного источника SiO использовались механические смеси SiO₂, SiC, Si и активированного угля, генерирующие газ SiO по реакциям (2) – (4). Синтез проводили при температурах 1350 – 1650 °С в условиях вакуумной откачки газообразных продуктов. Показана принципиальная возможность получения таким способом тканей SiC.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-08-01460

Синтез нанокристаллических цирконатов редкоземельных элементов с применением механохимических подходов

А.М. Калинин¹, В.Ю. Виноградов¹, Е.В. Калинкина¹, И.А. Зверева², В.Н. Неведомский³

¹ ИХТРЭМС КНЦ РАН, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, 26а

¹ СПб ГУ, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб., 7/9

³ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

Соединения $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln - редкоземельный элемент (РЗЭ)) являются перспективными материалами для применения в качестве термобарьерных покрытий, ионных проводников, диэлектрических материалов, катализаторов, матрицы для иммобилизации высокорadioактивных отходов и др. [1-3]. По сравнению с керамикой, обладающей микрокристаллической структурой, полученной на основе цирконатов РЗЭ, синтезированных обычным твердофазным способом, наноразмерная керамика обладает повышенной устойчивостью к радиации, пониженной теплопроводностью и более высокой кислород-ионной проводимостью [4].

В данной работе синтезированы нанокристаллические цирконаты лантана и гадолиния с применением механоактивации прекурсоров. В качестве прекурсоров использовались: 1) смесь оксидов циркония и РЗЭ; 2) совместно осажденные гидроксиды циркония и РЗЭ. Механоактивация проводилась с применением центробежно-планетарной мельницы АГО-2 и механической ступки Fritsch Pulverisette 2.

Установлено, что механоактивация смесей Ln_2O_3 и ZrO_2 (Ln - La, Gd) в центробежно-планетарной мельнице в течение 10 минут существенно ускоряет кристаллизацию $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при последующем отжиге. В результате прокаливании механоактивированных смесей оксидов при 1100°C в течение 3 часов происходит полный синтез нанокристаллических цирконатов РЗЭ. В случае совместно осажденных гидроксидов циркония и РЗЭ механоактивация интенсифицирует образование нанокристаллических цирконатов РЗЭ при термической обработке и способствует получению порошков $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с повышенной удельной поверхностью.

Процессы, протекающие при нагревании исходных и механоактивированных прекурсоров, исследованы с помощью методов рентгенофазового, комплексного термического анализов и ИК спектроскопии. Синтезированные нанокристаллические цирконаты РЗЭ охарактеризованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Литература

- [1] L. Wang, X.Y. Shu, X.R. Lu, Y. L. Wu, Y. Ding and S. Zhang. Rapid synthesis of high densified single phase ceramic $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by spark plasma sintering. *Mater. Lett.* 2017. 196. 403–405.
- [2] M.K. Patel, V. Vijayakumar, S. Kailas, D.K. Avasthi, J.C. Pivin and A.K. Tyagi. Structural modifications in pyrochlores caused by ions in the electronic stopping regime. *J. Nucl. Mater.* 2008. 380 [1-3]. 93–98.
- [3] Попов В.В., Зубавичус Я.В., Менушенков А.П., Ярославцев А.А., Кулик Э.С., Петрунин В.Ф., Коровин С.А., Трофимова Н.Н. Баланс ближнего и дальнего порядка в нанокристаллических порошках $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с флюоритно-пироклорной структурой. *Журн. неорган. химии.* 2014. 59 [4]. 431-438.
- [4] J.M. Zhang, J. Lian, A.F. Fuentes, F.X. Zhang, M. Lang, F.Y. Lu, R.C. Ewing. Enhanced radiation resistance of nanocrystalline pyrochlore $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})_2\text{O}_7$. *Appl. Phys. Lett.* 2009. 94 [24]. 243110.

Загадки карбида бора

С.В. Коновалихин¹, В.И. Пономарев¹, Д.Ю. Ковалев¹, С.А.Гуда²

¹ ИСМАН им. А.Г. Мержанова, Черноголовка, 142432, ул.Осипьяна, 8

² ЮФУ, Ростов-на-Дону, 344090, ул. А. Сладкова, 178/24

эл. почта: ksv17@ism.ac.ru

Карбид бора (1) применяется в разных областях науки и техники. Вещество обладает высокой твердостью, имеет низкую теплопроводность, обладает высоким коэффициентом поглощения нейтронов и т.п. Изучение свойств и строения карбида бора продолжается более 150 лет. Тем не менее, остались не решенные проблемы. Например, не удалось установить взаимосвязь состав-структура, не определено место внедрения углерода в структуру, не объяснено существование предела концентрации углерода $\sigma \approx 20$ ат. %. Новая проблема возникла при обнаружении моноклинных кристаллов (МК) 1, полученных методом СВС [1]. До этого, многочисленные РСИ моно- и поликристаллов 1 свидетельствовали о том, что при $T \approx 300$ К все они являются гексагональными (ГК).

Существование МК предсказано теоретически (расчеты методом DFT, программа VASP) [2]. Согласно расчетам при $T < 720$ К должны существовать только МК или смесь МК+ГК. Исследование 1 методами DSC и КР-спектроскопии выявило наличие фазового перехода при 720-730 К [3]. По данным наших температурных РСИ при 720-730 К изменяется метрика ячейки, КТР и анизотропия теплового расширения.

Причины образования моноклинных кристаллов 1 и особенности взаимосвязи состав-структура и структура-свойства вещества обсуждаются в данной работе.

Нами предположено, что существование МК связано с неупорядочением места внедрения углерода в структуру. Рентгенограммы МК и ГК имеют одинаковый вид [1]. Кристаллохимическое моделирование показало, что искажение фрагментов структуры 1 внедрением атома С в икосаэдры или в группы С(В)–В–С вызывает появление отражений, запрещенных правилами погасания для ГК [1]. Последнее требует понижения симметрии кристаллов до моноклинной [1]. Предположение подтверждено нашими расчетами методом DFT (программа VASP) и сопоставлением строения МК и ГК.

По данным РСИ ГК в структуре 1 имеется трехмерная сеть каналов, внутри которых могут располагаться атомы С(В). Расчеты методом DFT показали, что атомы С(В) могут двигаться по каналам. Барьер перемещения меньше 100 ккал/моль. Моделирование и расчеты DFT показали, что вид деформации ячейки зависит от положения атомов С(В) в каналах. Последнее является причиной отсутствия строгой взаимосвязи состав-структура.

В реакции СВС высокая (~ 100 град/с) скорость охлаждения, что может способствовать локализации атомов С(В) в разных местах каналов. Существование предела концентрации углерода в 1 можно объяснить локализацией избытка углерода в каналах. Ранее было показано, что связи С...С дестабилизируют кристаллы карбида бора [4].

Выводы: предложено объяснение образования МК, особенностей взаимосвязи структура-свойства, отсутствие строгой связи состав-структура и существования предела содержания углерода.

Литература

- [1] С.В.Коновалихин, В.И.Пономарев, Г.В.Шилов, И.Д.Ковалев. Моноклинные кристаллы карбида бора. *Ж. Структурн. Химии*. 2017. 58[8]. 1694-1700.
- [2] S.Yao, W.P.Huhn, M.Widom. Phase transitions of boron carbide: Pair interaction model of high carbon limit. *Solid State Sci*. 2015. 47. 21-26.
- [3] H. Werheit. Boron carbide: Consistency of components, lattice parameters, fine structure and chemical composition makes the complex structure reasonable. *Solid State Sci*. 2016. 60. 45-54.
- [4] С.В.Коновалихин, В.И.Пономарев, Оценка верхнего предела концентрации углерода в кристаллах карбида бора. *Журнал физической химии*. 2010. Т.84 [8]. С. 1586 – 1590.

Литийсодержащие ниобаты висмута со структурой пирохлора: синтез, строение, электрические свойства

М.С. Королева¹, И.В. Пийр¹, Н.А. Журавлев²

¹ Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982, Первомайская, 48

² Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: marikorolevas@gmail.com

Интерес к многокомпонентным ниобатам висмута со структурой пирохлора в последние годы возрос в связи с возможностью получения материалов с множеством разнообразных свойств (от диэлектриков до проводников со смешанной проводимостью), которые зависят от типа допанта и его распределения по кристаллографическим позициям в структуре.

Литийсодержащий ниобат висмута $\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7-\delta}$ со структурой пирохлора был синтезирован методом сжигания органо-неорганических прекурсоров с последующей термообработкой при 650 °С (6 ч), при 850, 950, 1000, 1020 и 1030 °С (по 20 ч). В качестве реагентов использованы кристаллогидраты нитрата висмута, магния, лития и оксид ниобия в стехиометрических количествах, лимонная кислота. Методами РФА (SHIMADZU XRD-6000) и СЭМ (TESCAN VEGA 3 SBU) установлено, что образец характеризуется структурой типа пирохлора. Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о преимущественном распределении атомов магния в позициях ниобия. Распределение магния по катионным позициям ниобия в структуре пирохлора ранее было установлено на ряде многокомпонентных ниобатов висмута [1-2]. ⁷Li ЯМР спектр (Agilent 400 WB спектрометр) $\text{Bi}_{1.6}\text{Li}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7-\delta}$ характеризуется единичной симметричной линией ($\delta = -3.22$ м.д.), что свидетельствует об одном типе распределения атомов лития в структуре пирохлора. Электрические свойства $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Li}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7-\delta}$ исследованы методом импеданс-спектроскопии (анализатор иммитанса E7-28) в частотной области 25-10⁶ Гц и в температурной области 25-750 °С. Годографы импеданса имеют форму полуокружности, которая описывается RC эквивалентной схемой, соответствующей объемной части при $T > 400$ °С. Зависимость $\lg\sigma_{\text{DC}} = f(1/T)$ описывается уравнением Аррениуса с энергией активации 0.27 эВ ($T < 360$ °С, $\sigma_{\text{DC}} = 5.32 \cdot 10^{-9}$ Ом⁻¹см⁻¹ при 360 °С) и 1.37 эВ (400-750 °С, $\sigma_{\text{DC}} = 5.54 \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹см⁻¹ при 750 °С), что свидетельствует о смешанной проводимости образца. При $T > 400$ °С начинает проявляться ионная составляющая проводимости, связанная с кислородным транспортом. По данным температурно-программируемого изотопного гетерообмена кислородная миграция в допированных титанатах и ниобатах висмута активируется при 250-400 °С [2-3].

Литература

- [1] M.S. Koroleva, I.V. Piir, E.I. Istomina. Synthesis, structure and electrical properties of Mg-, Ni-codoped bismuth niobates. *Chimica Techno Acta*. 2017. 4 (4). 231–241.
- [2] V.A. Sadykov, M.S. Koroleva, I.V. Piir, N.V. Chezhina, D.A. Korolev, P.I. Skriabin, A.V. Krasnov, E.M. Sadovskaya, N.F. Ereemeev, S.V. Nekipelov, V.N. Sivkov. Structural and transport properties of doped bismuth titanates and niobates. *Solid State Ionics*. 2018. 315. 33-39.
- [3] A.G. Krasnov, I.V. Piir, M.S. Koroleva, N.A. Sekushin, Y.I. Ryabkov, M.M. Piskaykina, V.A. Sadykov, E.M. Sadovskaya, V.V. Pelipenko, N.F. Ereemeev. The conductivity and ionic transport of doped bismuth titanate pyrochlore $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M – Mg, Sc, Cu). *Solid State Ionics*. 2017. 302. 118-125.

Первопринципный расчет и экспериментальное исследование свойств Cr-допированного $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

А.Г. Краснов¹, И.Р. Шеин², М.С. Королева¹, И.В. Пийр¹

¹ Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982, Первомайская, 48

² Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: alexey-krasnov@rambler.ru

Интерес к допированным титанатам висмута со структурой типа пирохлора обусловлен их мультифункциональными свойствами, которые зависят от природы допанта, его количества, дисперсности получаемого материала.

В ходе работы в рамках DFT проведены первопринципные расчеты методом PAW с использованием пакета VASP, учитывая обобщенную градиентную аппроксимацию обмен-корреляционного функционала в форме PBE, а также при использовании приближения GGA+U ($U_{\text{эфф}} = 5 \text{ eV}$). Выполнено исследование кристаллической, электронной структуры, фазовой стабильности, оптических и магнитных свойств Cr-замещенных моделей пирохлоров по позициям висмута $\text{Bi}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и титана $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_7$. Полученные результаты сопоставляются с экспериментальными данными по синтезу и исследованию свойств Cr-допированного $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [1]. Показано, что допирование хрома в позиции висмута является энергетически выгодным процессом и приводит к получению в ходе эксперимента стабильных соединений $\text{Bi}_{1.6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ при $x = 0.016\text{--}0.16$ [1]. В таблице 1 представлена величина запрещенной щели для прямого и непрямого перехода, величина локального магнитного момента на атоме хрома для составов с замещением позиций висмута. Полученные в ходе расчета и экспериментального исследования характеристики находятся в хорошем согласии.

Таблица 1. Характеристики Cr-допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора.

Параметр	Расчет (модель $\text{Bi}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$)	Эксперимент ($\text{Bi}_{1.6}\text{Cr}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$)
E_g (прямой переход), eV	↑ 1.75 (X→X) ↓ 2.4 (L→L)	2.2 ($x = 0.16$)
E_g (непрямой переход), eV	↑ 1.4 (X→L) ↓ 2.4 (X→L)	1.5 ($x = 0.16$)
Локальный магнитный момент на атоме хрома μ , μ_B	3.46	3.85 ($x = 0.09$)

Примечание: ↑ и ↓ – спин-вверх и спин-вниз состояния соответственно

Литература

[1] M.S. Koroleva, I.V. Piir, Yu.I. Ryabkov, D.A. Korolev, N.V. Chezhina. Synthesis and properties of chromium-containing bismuth titanates with the pyrochlore structure. *Russ. Chem. Bull.* 2013. 62 [2]. 408–411.

Модифицирование поверхности керамических, углеродных и целлюлозных материалов наноразмерными объектами

П.В. Кривошапкин^{1,2}, Е.Ф. Кривошапкина^{1,2}, М.А. Торлопов², И.С. Мартаков²,
В.И. Михайлов²

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 191002, Ломоносова, 9

² Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167000, Первомайская, 48

эл. почта: krivoshapkin@scamt.ru

1. В настоящее время интересным и перспективным направлением является возможность формирования сложных наноструктур, которые способны изменять или существенно улучшать свойства материалов. Это позволяет создавать принципиально новые устройства, конструкции и системы с высокими эксплуатационными параметрами применительно к требованиям современной промышленности.

2. Изучение закономерностей формирования керамических и композиционных материалов – это разносторонняя и масштабная задача, решение которой отвечает на вопрос влияния прекурсоров и условий синтеза на структуру и, как следствие, свойства конечного продукта. Малоизученным является вопрос влияния поверхностных характеристик частиц и материалов, их взаимодействие в дисперсиях (по типу гетерокоагуляции и адагуляции) на структуру исследуемых материалов. Важно, отражая качественный функциональный состав, набор поверхностных (электроповерхностные свойства, энергетические взаимодействия) и кислотно-основных характеристик, суметь смоделировать образующуюся систему и заложить требуемые свойства. Наиболее логично реализовать решение поставленной задачи для свободных, агрегативно-устойчивых систем, которыми являются золи оксидов металлов и дисперсии углеродных наноматериалов или полисахаридов, в связи с возможностью описания поверхности указанных систем с точки зрения классических теорий и моделей, а также осуществить масштабирование полученных результатов на макрообъекты.

3. В работе обобщены результаты модификации поверхности функциональных материалов с различным практическим применением. В качестве наноразмерных объектов использованы наночастицы и нановолокна оксидов алюминия, титана, железа, кремния или никеля.

4. Первый блок материалов с измененной поверхностью представлен макропористой керамикой. Нанесение наноразмерных элементов позволяет получать мембранно-разделительные и мембранно-каталитические системы для очистки газовых и жидких сред.

5. Второй блок направлен на модификацию объектов природного происхождения – волокнистой и нанокристаллической целлюлозы. Нанокompозиты из биоразлагаемых и экологически безопасных материалов могут быть использованы в качестве основы для получения катализаторов, магнитных частиц, систем доставки лекарств, материалов медицинского назначения.

6. Третий блок касается модификации поверхности углеродных макро- и наносистем волокнистой формы. Сочетание свойств углеродных объектов и наночастиц оксидов приводит к получению материалов с новыми уникальными структурой и функциональными характеристиками.

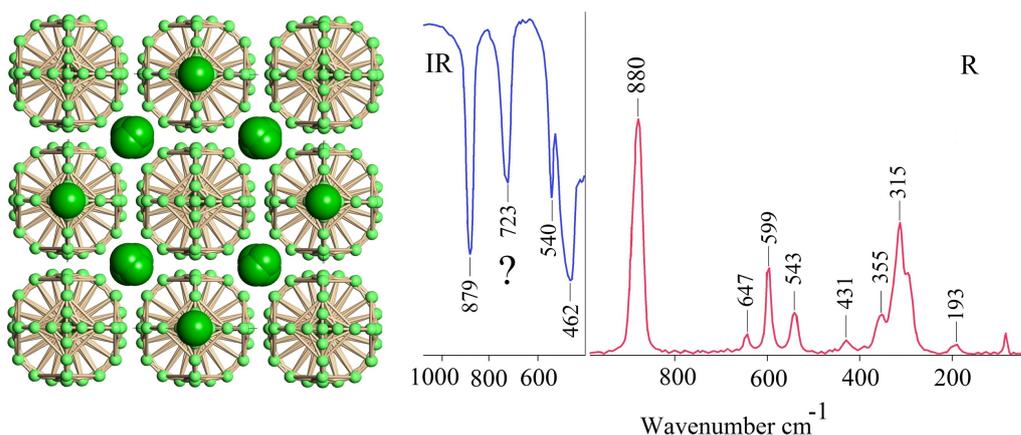
Нежесткие семикоординированные фторидные и оксофторидные комплексы тантала

Н.М. Лапташ, А.А. Удовенко

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, 690022, Проспект Столетия Владивостока, 159

эл. почта: laptash@ich.dvo.ru

Семикоординированный фторидный комплекс K_2TaF_7 является прекурсором для получения металлического тантала [1]. Анионный полиэдр в форме искаженной моношапочной тригональной призмы (СТР) испытывает внутримолекулярный межлигандный обмен в соответствии с нежесткостью семикоординированного полиэдра, связанной с легким низкоэнергетичным взаимопревращением СТР в пентагональную бипирамиду (РВ) или моношапочный октаэдр (СО) [2]. Синтезированные нами родственные $(NH_4)_2TaF_7$ и Rb_2TaF_7 кристаллизуются в тетрагональной сингонии с анионным полиэдром, представляющим собой суперпозицию СТР и РВ как следствие внутрисферной динамики. При понижении температуры Rb_2TaF_7 испытывает фазовый переход (145 К) первого рода, и полиэдр трансформируется в правильную СТР, а в $(NH_4)_2TaF_7$ он приближается к РВ конфигурации. Кубический эльпасолитоподобный Rb_3TaOF_6 характеризуется сосуществованием изотропно реориентирующегося $TaOF_6^{3-}$ в форме РВ и нежесткой РВ. В первом случае центральный атом разупорядочен по октаэдру, что позволяет определить реальную геометрию полиэдра с коротким Ta–O расстоянием. Во втором - тантал остается в центре полиэдра, что приводит к выравниванию Ta–O и Ta–F расстояний и появлению синхронного валентного колебания Ta–O и Ta–F связей [3], отражающегося в наличии ИК полосы при 723 см^{-1} , отсутствующей в КР (Раман) спектре (Рисунок), что требует дальнейшего исследования.



Динамически разупорядоченная структура и колебательные спектры Rb_3TaOF_6

Литература

- [1] A. Agulyansky, *The Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds*. Amsterdam: Elsevier. 2004. 407 p.
- [2] D. Casanova, P. Alemany, J.M. Bofill, S. Alvarez. Shape and Symmetry of Heptacoordinate Transition-Metal Complexes: Structural Trends. *Chem. Eur. J.* 2003. 9. 1281–1295.
- [3] N.M. Laptash, A.A. Udovento, T.B. Emelina. Dynamic orientation disorder in rubidium fluorotantalate. Synchronous Ta–O and Ta–F vibrations. *J. Fluorine Chem.* 2011. 132. 1152–1159.

Окисленные мезопористые углеродные материалы перспективные сорбенты при извлечении ионов токсичных металлов из растворов

Л.М. Левченко

ФГБУН ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Ак. Лаврентьева, 3

эл. почта: luda@niic.nsc.ru

Актуальность проводимых исследований состояла в изучении свойств модифицированных мезопористых углеродных материалов, установление количественных корреляций между структурными параметрами, физико-химическими свойствами и аналитическими параметрами сорбции.

В работе рассмотрены способы получения окисленных мезопористых углеродных материалов как сорбентов (жидкофазным окислением и химическим модифицированием), физико-химические и адсорбционные свойства по отношению к примесям тяжелых металлов при извлечении их из растворов.

С применением современных физико-химических методов было проведено исследование состава, структурных (особенностей нано- и микроструктуры методами дифракции СИ, прецизионной рентгенографии, ИК-, КР- спектроскопии), текстурных характеристик (расчет по изотермам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота удельной поверхности, суммарного объема пор, размера пор), адсорбционных свойств новых углеродных модифицированных сорбентов (НУМС).

В качестве матрицы для получения НУМС использовали углеродный материал со следующими характеристиками: фракция 0.7 мм, удельная поверхность 350 м²/г, пикнометрическая плотность 2.08 г/см³, объем свободных пор 0.63 см³/г, СОЕ по 0,1 N NaOH составила 0.21 мг-экв/г. Процесс модифицирования углеродных материалов проводили окислением пероксидом водорода и импрегнацией иодом.

Изучены адсорбционные свойства НУМС в статических и динамических условиях на модельных растворах по отношению к Hg²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺.

Получены выходные кривые сорбции Hg(II) из нитратных, хлоридных, бромидных растворов, которые показали, что Hg(II) из растворов извлекается до уровня ПДК (0.0002 мг/л), причем сорбция Hg(II) из раствора нитрата ртути гораздо выше вследствие, диссоциируемости соединения.

Проведены промышленные испытания сорбента НУМС-Ж в количестве 1000 кг в технологии очистки сточных вод от ртути, получена ДЕ= 25 мг/г и разработаны технологические регламенты на процесс получения и регенерации сорбента НУМС-Ж селективного на ртуть.

Исследования закономерностей процессов окисления, модифицирования, комплексобразования и сорбции на углеродной поверхности позволили разработать сорбенты НУМС, отличающиеся от традиционных активированных углей высокой чистотой, физико-химическими характеристиками (пористостью, механической прочностью, химическими свойствами поверхности, повышенными адсорбционными характеристиками), которые эффективно можно использовать в сорбционных процессах химической технологии и экологии при извлечении ионов токсичных металлов из растворов.

Особенности свойств НУМС позволяют использовать их в процессах водоподготовки. При этом, наряду с достижением высоких результатов при очистке воды, возможна многократная парогазовая регенерация материала непосредственно в сорбционных фильтрах, что значительно увеличивает срок их службы и сокращает эксплуатационные затраты в сравнении с традиционно используемыми активными углями.

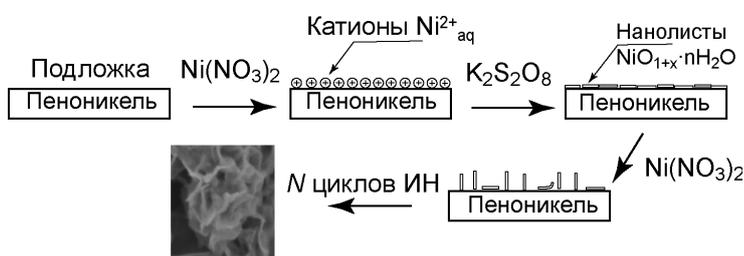
Слои оксисоединений Ni(II,III), Mn(III,IV), Co(II,III) и Cu(II), синтезируемые методом ионного наслаивания и их композиты с углеродными наноматериалами, как основа создания новых электродов гибридных батарей, суперконденсаторов и электролизеров воды

А.А. Лобинский, В.П. Толстой

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, 198504, Университетский пр. 26

эл. почта: v.tolstoy@spbu.ru

В обзорном докладе кратко рассматриваются основные проблемы, которые существуют при синтезе электроактивных соединений на поверхности электродов гибридных батарей, суперконденсаторов и электролизеров воды. При сравнении различных методов синтеза таких соединений отмечается ряд особенностей метода ионного наслаивания (ИН), определяющих эффективность его применения при получении таких материалов [1-3]. К их числу можно отнести, например, возможности наносить слои на поверхность электродов сложной формы, прецизионно задавать их толщину, получать слои, состоящие из ориентированных нанокристаллов с морфологией нанолayers, выполнять синтез в условиях мягкой химии, создавать на поверхности мультислой и др.



Приводятся примеры таких синтезов, один из которых схематично показан на рисунке и результаты по изучению электрохимических свойств полученных соединений.

При исследовании свойств синтезированных соединений

важные экспериментальные результаты были получены при изучении процессов выделения водорода при электролизе воды в щелочной области, в частности, полученные методом ИН слои нанокompозита металлического Co с азотированным графеном задают при плотности тока 10 мА/см² значение перенапряжения -225 мВ и коэффициент Тафеля равный 43 мВ/дек.

Также отмечается, что слои оксидов Ni(III) и Co(III) на поверхности пеноникеля, являющегося одним из электродов суперконденсатора, позволяют достичь при токе разряда-заряда в 1 А/г удельной емкости более 3000 Ф/г, которая уменьшается только на несколько процентов после 1000-кратного заряда и разряда, а слои на основе оксида Co(III) в составе электрода гибридной батарей и суперконденсатора при аналогичном токе удельной емкости 252 мА·ч/г и ее падения после циклирования только на 3 %.

Синтез и изучение свойств электрокатализаторов выполнены в соответствии с программой гранта РФФИ № 18-19-00370.

Литература

- [1] A.A. Lobinsky, V.P. Tolstoy, L.B. Gulina. A novel ox-red route for successive ionic layer deposition of NiO_{1+x}·nH₂O nanolayers and their capacitive performance. *Mat. Res. Bull.* 2016. 76. 229–234.
- [2] V.P. Tolstoy, A.A. Lobinsky, O.V. Levin, L.I. Kuklo. Direct synthesis of Ni₂Al(OH)_{7-x}(NO₃)_x·nH₂O layered double hydroxide nanolayers by SILD and their capacitive performance. *Materials Letters.* 2015. 139. 4–6.
- [3] A.A. Lobinsky, V.P. Tolstoy, L.B. Gulina. Direct synthesis of Co₂Al(OH)_{7-2x}(CO₃)_x·nH₂O layered double hydroxide nanolayers by successive ionic layer deposition and their capacitive performance. *Applied Surface Science.* 2014. 320. 609–613.

Тенденции и перспективы развития рентгеноспектрального приборостроения для решения задач химии твердого тела и материаловедения

Е.М. Лукьянченко

ООО «Полюс», С.-Петербург

эл. почта: emluk@mail.ru

Рентгеноспектральный анализ широко применяется в химии твердого тела для анализа элементного состава веществ. Создание новых твердофазных материалов с заданными свойствами невозможно без знания составов и взаимосвязи между составом и свойствами вещества, причем важно не только соотношение основных компонентов, но и содержание примесей и их распределение в объеме и на поверхности объекта. В ряду современных

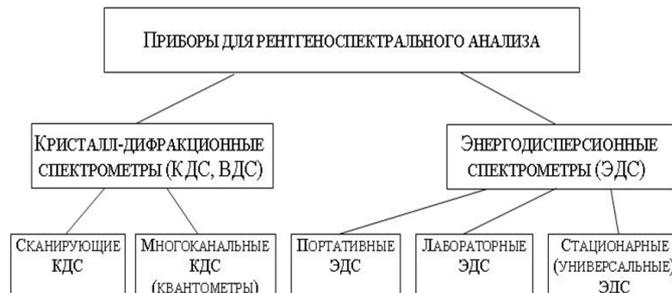


Рис.1 Классификации рентгеноспектральных приборов.

аналитических методов рентгеноспектральный анализ является наиболее применяемым благодаря своим основным характеристикам: неразрушаемость анализируемого вещества, сравнительная простота систематики рентгеновских спектров и их практическая независимость от химического состава вещества, экспрессность и простота количественного анализа. Таблица

классификации рентгеноспектральных приборов представлена на рис.1.

Предел обнаружения современных энергодисперсионных спектрометров составляет 10^{-4} %, кристалл-дифракционных $n \cdot 10^{-5}$ % [1]. Задача состоит в том, чтобы за счет использования физических эффектов и создания оригинальных светосильных рентгенооптических схем добиться результатов, сопоставимых с конкурирующими методами, - атомно-эмиссионным анализом и масс-спектрометрией. В настоящее время тенденции развития рентгеноспектрального приборостроения основываются на реализации эффектов взаимодействия рентгеновского излучения с веществом: фильтрация, монохроматизация, монохроматизация с фокусированием рентгеновского излучения, поляризация, геометрия полного внешнего отражения. Использование этих эффектов повышает контрастность аналитического сигнала на один-два порядка и соответственно снижает предел обнаружения как минимум на порядок. Свидетельствами этой тенденции являются приборы зарубежных фирм, появившиеся на рынке за последнее время, - это приборы с монохроматизацией и фокусировкой первичного излучения системой двоякоизогнутых кристаллов-анализаторов фирмы XOS, США и прибор MESA 720, фирмы Horiba, сочетающий монохроматизацию и поляризацию первичного излучения. Это перспективные направления развития рентгеноспектрального приборостроения для решения задач химии твердого тела.

Следует отметить, что эти приборы используют идеи, разработанные в 70-80 годы, и в значительной мере приоритет этих исследований принадлежит отечественным ученым. Особое место в ряду перспективных направлений занимают приборы с геометрией полного внешнего отражения. Здесь у нас в стране ведутся приоритетные работы по формированию метода полного внешнего отражения в схеме с волноводом-резонатором.

Литература

[1] Лукьянченко Е.М. «Особенности развития рентгеноспектрального приборостроения за последние 15-20 лет» VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу, 19-23 сентября 2011г., Тезисы конференции, с.43.

Новый метод рентгеноспектрального анализа с рентгеновским волноводом-резонатором (РФА ПВОВР) для применения в химии твердого тела

Е.М. Лукьянченко¹, В.К. Егоров², В.Н. Руденко¹, Е.В. Егоров²

¹ ООО «Полус», С-Петербург, ² ИПТМ РАН, Черноголовка

эл. почта: emluk@mail.ru

Метод рентгенофлуоресцентного анализа в условиях полного внешнего отражения (РФА ПВО) является в настоящее время одним из наиболее эффективных методов элементного анализа материалов [1]. Поскольку возбуждаемый объем материала ограничен условиями реализации явления полного внешнего отражения, критическим параметром РФА ПВО спектрометрии является величина радиационной плотности потока возбуждения. Увеличение этого параметра может быть достигнуто либо тривиальным увеличением мощности источника излучения, либо повышением эффективности формирователя потока возбуждения. Исследования показали, что наиболее рациональным устройством для формирования рентгеновских потоков повышенной радиационной плотности, приемлемых для РФА ПВО спектрометрии, является плоский рентгеновский волновод-резонатор (ПРВР) [2]. Волновод-резонатор (ПРВР) обеспечивает малорасходящийся поток рентгеновского излучения высокой радиационной плотности, в 10^3 раз превышающий плотность рентгеновского потока, формируемого на выходе обычных формирователей рентгеновского излучения. Сравнение рентгенооптической схемы традиционного РФА ПВО и РФА ПВО с волноводом-резонатором (РФА ПВОВР) представлено на рис. 1.

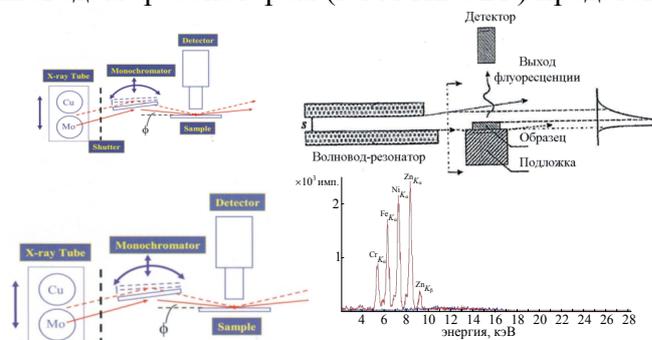


Рис.1. Сравнение рентгенооптических схем традиционного РФА ПВО (а) и РФА ПВОВР(б).

Уже такое очевидное использование волновода-резонатора в схеме полного внешнего отражения дает преимущества перед традиционной схемой ПВО, - повышение интенсивности аналитического сигнала, возможность манипулирования образцом в потоке возбуждающего излучения. Наличие этих факторов показало повышенную эффективность исследований различных объектов: осадков растворов, твердых монокристаллических образцов, тонких пленок, фильтров, порошков, биологических тканей, крови, продуктов питания, шлифов и аншлифов минералогических образцов.

Пределы обнаружения, рассчитанные из результатов этих измерений, соответствуют аналитическому интервалу $(1-5) \cdot 10^{-13}$ г [3], что существенно ниже уровня этого параметра, декларируемого для традиционных спектрометров РФА ПВО, где пределы обнаружения составляют величину $(1 \div 3) \cdot 10^{-12}$ г.

Литература

- [1] R Klockenkamper, A. von Bohlen Total-Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods second ed, New Jersey, Wiley, 2015, 519p.
- [2] Egorov V.K., Egorov E.V./ Spectrochim. Acta B. 2004.V.59. p.1049-1069.
- [3] E Lukianchenko, V Egorov, V Rudenko, E Egorov «TXRF spectrometer on base of the waveguide-resonator with specific design.» Journal of Physics: Conference Series, v.729, July 2016, p.97-101.

Механохимический синтез лантан-силикат-замещенного апатита

С.В. Макарова^{1,2}, Н.В. Булина², I.Yu. Prosanov², Л.А. Соловьев³, М.В. Чайкина²

¹ НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова, 2

² ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18

³ ИХХТ ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 660036, Академгородок, 50-24

эл. почта: s.makarova@g.nsu.ru

Гидроксиапатит широко используется в различных областях медицины: в качестве покрытий имплантатов, биорезорбируемой керамики, наполнителей костных дефектов [1]. Структура гидроксиапатита позволяет широкий ряд замещений, как в катионной подрешетке, так и в анионной. Замещения, происходящие в структуре гидроксиапатита, меняют его физико-химические и биологические свойства, что позволяет расширять сферу его использования [2].

Данная работа посвящена исследованию процесса механохимического синтеза лантан-силикат-замещенного апатита и исследованию его структуры. Синтез проводился в планетарной мельнице АГО-2 в течение различного времени механического воздействия на смесь исходных реагентов (CaHPO_4 , CaO , $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Исследовались продукты механохимического синтеза, а также образцы после отжига при 1000 °С.

Было установлено, что в процессе механохимического синтеза зарождение структуры апатита начинается уже через 5 мин механического воздействия в результате реакции нейтрализации, происходящей между CaHPO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который образуется на поверхности частиц CaO на воздухе. При дальнейшем процессе механического воздействия гидроксида кальция уже не наблюдается, несмотря на то, что реакция нейтрализации продолжается и идет активное формирование структуры апатита. Вероятно молекулы воды, выделяющиеся при взаимодействии гидроксидной оболочки CaO с монетитом, незамедлительно реагируют с CaO , образуя следующий тонкий слой гидроксида, который в свою очередь тут же реагирует со следующей порцией CaHPO_4 . В случае получения чистого апатита реакция нейтрализации заканчивается через 20 мин со 100 %-ным выходом требуемого продукта. Присутствие реагентов-заместителей усложняет и затягивает процесс формирования апатитовой структуры, поэтому для получения лантан-силикат-замещенного апатита необходимо увеличивать длительность процесса синтеза.

Показано, что методом механохимического синтеза можно получить наноразмерный однофазный La-Si-замещенный апатит с равной степенью замещения, изменяющейся от 0 до 6 моль, со средним размером кристаллитов ~20 нм. Методами порошковой рентгеновской дифракции установлено, что при отжиге концентрация заместителей в структуре апатита уменьшается, становится меньше номинального (введенного) значения. Кроме того концентрация заместителей перестает быть равной: для степени замещения менее 3 моль концентрация La превышает концентрацию Si, при большей степени замещения концентрация Si превышает концентрацию La. Данное явление можно объяснить наличием и отсутствием ОН-группы в структуре замещенного апатита.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2018-0006).

Литература

[1] S.V. Dorozhkin. Calcium orthophosphates (CaPO_4): occurrence and properties. Progress in Biomaterials. 2016. Vol. 5. Issue 1. P. 9 – 70.

[2] Supova M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review, *Ceramics International*. 41. 2015. 9203-9231.

Особенности сокристаллизации бензамидов с дикарбоновыми кислотами

А.Н. Манин, К.В. Дрозд

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, 153045, Академическая, 1
эл. почта: alexnmanin@gmail.com

Сокристаллы – это многокомпонентные кристаллы, которые состоят из двух или более нейтральных молекул, взаимодействующих друг с другом посредством нековалентных сил. Сокристаллы привлекают большой интерес со стороны фармацевтической промышленности как альтернативный метод получения новых форм лекарственных соединений с улучшенными фармацевтически-значимыми физико-химическими свойствами. Главный принцип подбора коформеров основан на способности образования супрамолекулярных синтонов. Супрамолекулярные синтоны это сильные межмолекулярные водородные связи, которые можно разделить на два типа: гомосинтоны, сформированные одинаковыми функциональными группами и гетеросинтоны, которые связывают разные функциональные группы. Ряд проведенных исследований показал, что образование гетеросинтонов энергетически более выгодно. Так, при сокристаллизации кислот и амидов гомосинтоны между соответственно –COOH (кислотной) и –CONH₂ (амидной) функциональными группами замещается на кислотно-амидный гетеросинтон. Однако в молекулах коформеров обычно наблюдается несколько видов функциональных групп с конкурирующими донорами и акцепторами водородных связей. В таких случаях становится сложно предсказать механизм образования сокристаллов и итоговую упаковку молекул в кристаллической решетке.

Поэтому целью нашей работы было исследование особенностей сокристаллизации производных бензида с дополнительными функциональными группой в пара-положении. В качестве коформеров был выбран ряд дикарбоновых кислот. Выбор объектов исследования обусловлен наличием амидной (у производных бензида) и кислотной (у дикарбоновых кислот) функциональными группами, которые способны формировать сильные межмолекулярные водородные связи, за счет которых, обычно, происходит образование сокристаллов. В качестве основных методов скрининга были выбраны перемол с добавлением растворителя и кристаллизация из раствора. Полученные поликристаллы анализировались методами дифференциальной сканирующей калориметрией и порошковой рентгеновской дифракцией. Также для новых монокристаллов сокристаллов проводился рентгеноструктурный анализ с дальнейшей расшифровкой кристаллической структуры.

В результате работы было подтверждено образование семи новых двойных систем с 4-аминобензамидом и 4-гидроксибензамидом. Проведена оценка влияния разницы в рКа компонентов и их структурных особенностей на способность образовывать сокристаллы. Обнаружено, что увеличение количества доноров и акцепторов водородных связей не сказывается на вероятности образования сокристаллов. Однако увеличение числа конкурирующих доноров и акцепторов водородной связи негативным образом влияет на предсказуемость упаковки молекул в кристаллических решетках сокристаллов. Вероятность синтонной модульности коформеров выше в двойных системах с «низкой степенью свободы» вариаций сеток водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант N 17-73-10351).

Электротранспортные свойства $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$

А.А. Марков, О.В. Меркулов, М.В. Патракеев, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91
эл. почта: markov@ihim.uran.ru

Ферриты лантана-стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ обладают высокой кислород-ионной и электронной проводимостью, что делает их перспективными для использования в качестве электродных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), материалов кислородных мембран и в других электрохимических устройствах. Наибольший интерес вызывает оксид $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, обладающий максимальными значениями кислород-ионной и электронной проводимости в ряду $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [1]. Цель данной работы - исследовать влияние катионного дефицита в А- подрешетке на транспортные свойства оксидов $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02$).

Навески оксида лантана прокаливали при температуре 950°C в течении 2 часов, горячими переносили в эксикатор, который быстро вакуумировали и заполняли аргоном. После охлаждения навесок в условиях, исключающих поглощение влаги, проводили их уточняющее взвешивание, и использовали полученные данные для расчета навесок карбоната стронция и карбонильного железа. Синтез оксидов проводили глицин-нитратным методом. Навески реагентов растворяли в азотной кислоте с добавлением в качестве комплексообразователя аминокислотной кислоты. Раствор упаривали до самовозгорания, полученный продукт прокаливали при 900°C для удаления остатков органики и углерода, измельчали, прессовали в виде дисков диаметром 20 мм, и спекали при 1300°C . Измерения электропроводности оксидов выполняли четырех-зондовым методом на постоянном токе в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Содержание кислорода в зависимости от температуры и парциального давления кислорода измеряли методами термогравиметрии и кулонометрического титрования.

Согласно порошковой рентгеновской дифракции все оксиды являются однофазными и имеют ромбоэдрическую сингонию (пр. гр. $R\bar{3}C$). Установлено, что увеличение дефицита лантана в феррите приводит к улучшению спекаемости керамических образцов. Результаты измерений электропроводности от температуры, выполненных в атмосфере воздуха, показали, что катионный дефицит в А- подрешетке сильно влияет на электропроводность ферритов $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$. Максимальная проводимость состава $x=0.01$ в 5 раз превышает соответствующее значение для состава $x=0$, достигая 460 S/cm . Дальнейшее увеличение дефицита приводит к снижению электропроводности. Анализ изотермических зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода позволил разделить вклады ионов кислорода, электронов и дырок в общую проводимость. Показано, что введение катионного дефицита приводит к увеличению всех парциальных вкладов в электропроводность. Неизменность энергии активации ионной проводимости указывает на то, что катионный дефицит в А- подрешетке не влияет на механизм миграции кислородных ионов в кристаллической решетке $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-08-01029).

Литература

[1] M.V. Patrakeev, J.A. Bahteeva, E.B. Mitberg, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, K.R. Poeppelmeier. Electron/hole and ion transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. *J. Solid State Chem.* 2003. 172 (1). 219-231.

Синтез стеклокерамики в смешанных фтороцирконатно-фосфатных системах

И.Г. Масленникова¹, В.К. Гончарук^{1,2}, В.Я. Кавун¹, В.Е. Силантьев¹, А.Г. Мирочник¹

¹ Институт химии ДВО РАН, Владивосток, 690022, 100-летия Владивостока пр-т, 159

² ТОВВМУ, Владивосток, 690062, Камский пер, 6

эл. почта: masl@ich.dvo.ru

Приоритетным направлением в современном оптическом материаловедении является получение новых оптических материалов. Для создания лазеров, усилителей и конвертеров света перспективны активированные редкоземельными ионами прозрачные оксифторидные стеклокерамики [1]. Фторидные стекла также интересны как потенциальные материалы для современной фотоники, поскольку имеют низкочастотный фонный спектр, высокую изоморфную емкость для редкоземельных допантов. С целью получения активированных фторофосфатных стеклокерамик исследовано влияние метафосфатов натрия и лития на свойства фтороцирконатных систем.

Исследовано стеклообразование и кристаллизация в системах ZBLA–LiPO₃, ZB–LiPO₃, ZB–NaPO₃, допированных трифторидами РЗЭ (EuF₃, ErF₃, NdF₃). В качестве исходных компонентов использованы стеклообразные LiPO₃ (NaPO₃) и ZBLA (60ZrF₄–34BaF₂–3,5LaF₃–2,5AlF₃) либо ZB (60ZrF₄–40BaF₂). Введение фосфатной компоненты в небольших количествах (до 15-20 мол.%), то есть в качестве добавок, улучшало стеклообразование и повышало термическую устойчивость ZB и ZBLA. Но при большей концентрации метафосфатов наблюдалась кристаллизация. По данным ЯМР строение полученных стекол сходно с фтороцирконатными стеклами. Деполимеризация фосфатной составляющей низка, в структуре стекла атомы фтора занимают мостиковые и концевые позиции, на основании чего сделан вывод о слабом взаимодействии фтороцирконатной и фосфатной сеток стекла. Добавки 2,5-10 мол.% NaPO₃ повышали интенсивность люминесценции ионов РЗЭ в видимой области. Термообработка стекол в интервале температур T_г–T_{x1} снижала интенсивность люминесценции в видимой области и вызывала кристаллизацию наноразмерных частиц, состав которых соответствовал β-BaZrF₆. Микрофото СЭМ сколов образцов подтвердили глобулярную структуру исходных стекол и полученных стеклокерамик. Установлено, что ионы РЗЭ находятся преимущественно во фторидном окружении. Для получения стеклокерамики наиболее оптимальными являются составы с содержанием 5-10 мол.% NaPO₃ (LiPO₃), приемлемое время термообработки оставляет 2-3 часа.

В процессе синтеза в системах ZBLA–LiPO₃, ZB–LiPO₃ в узкой области концентраций LiPO₃ (89-98 мол. %) формировалась стеклокерамика, содержащая кристаллическую фазу ZrP₂O₇. Тогда как в системе ZB–NaPO₃ практически при таких же концентрациях NaPO₃ (89-97 мол. %) образованная стеклокерамика включала кристаллическую фазу состава Zr_{2.25}(PO₄)₃. Цвет указанных стеклокерамик изменялся от слегка опалесцирующего до белого в зависимости от содержания ZBLA (ZB). Контролируемое количество добавок ZBLA (ZB) может служить простым способом получения стеклокерамики заданного цвета.

Литература

[1] P.P. Fedorov, A.A. Luginina, A.I. Popov. Transparent oxyfluoride glass ceramics. *J. Fluor. Chem.* 2015. 172. 22-50.

Гидротермальный синтез и исследование наноматериалов, кристаллизующихся в системе $K_2O - TiO_2 - Me_2O_3(MeO) - H_2O$ ($Me = Al, Fe, Cr, Mg, Ni$)

Т.П. Масленникова, О.Ю. Синельщикова, Э.Н. Гагина, Н.В. Беспрозванных
ИХС РАН, Санкт-Петербург, 199034, наб. Макарова, 2
эл. почта: *maslennikova.tp@iscras.ru*

Одним из классов слоистых соединений, интересных для практического применения в качестве сорбентов и катализаторов, являются полититанаты щелочных металлов. За счет слоистой кристаллической структуры в гидротермальных условиях они кристаллизуются в виде частиц различной морфологии: нанотрубок, нанослоев, нанопроволок и даже «наноцветов» [1-2].

Целью данной работы являлось получение в гидротермальных условиях наночастиц на основе полититанатов калия $K_2Ti_nO_{2n+1}$, допированных ионами различной валентности и исследование их каталитической активности в реакциях окисления CO и H_2 , а также сорбционной емкости по отношению к ионам Sr^{2+} .

В качестве исходных смесей для гидротермального синтеза использовались гидроксиды металлов, полученные методом соосаждения из растворов титанилхлорида ($TiOCl_2$), и солей допирующих элементов – $Fe(NO_3)_3$, $Cr(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$, $MgSO_4$, $NiCl_2$. Соотношения растворов выбиралось таким образом, чтобы содержание допирующего компонента в осадке составляло 5 мол. % в пересчете на соответствующие оксиды. Гидротермальная обработка была проведена при температуре $170\text{ }^\circ\text{C}$ в 10 М растворе KOH .

По результатам РФА и ПЭМ, из осажденных гидроксидов, при допировании ионами Ni^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} кристаллизуются нанотрубки, которые имеют, соответственно, средний внешний диаметр 10 – 11 нм ($S_{уд}=301\text{ м}^2/\text{г}$), 8 нм ($294\text{ м}^2/\text{г}$) и 5 – 6 нм ($220\text{ м}^2/\text{г}$). При введении Cr^{3+} материал представлен агрегатами нанолитов толщиной 3-4 нм ($266\text{ м}^2/\text{г}$), а с железом в используемых условиях кристаллизуются нанопроволоки с длиной – 25-50 нм и диаметром 3-4 нм ($286\text{ м}^2/\text{г}$).

Изучение каталитической активности синтезированных материалов показало, что лучшая производительность окисления H_2 достигается на нанотрубках титаната, допированного алюминием: $(0.30-0.68)\cdot 10^{-5}$ моль/(г×с) при $T = 250-350\text{ }^\circ\text{C}$. В реакции окисления CO , производительность данного образца составляет $(0.125-0.440)\cdot 10^{-5}$ моль/(г×с) при $350-500\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно.

Проведенные испытания по сорбции ионов стронция из водного раствора (0.1 М $Sr(NO_3)_2$) на нанотрубках, допированных алюминием показали, что после двух часов контакта при $50\text{ }^\circ\text{C}$ устанавливается равновесие, соответствующее поглощению ионов стронция в количестве $0.76\cdot 10^{-3}$ моль/г. При повышении температуры до $80\text{ }^\circ\text{C}$ количество сорбированного стронция на нанотрубках, допированных алюминием, составляет $\sim 2.02\cdot 10^{-3}$ моль/г, а максимально оно на Mg-содержащем образце $\sim 3.65\cdot 10^{-3}$ моль/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60201 мол_a_дк)

Литература

- [1] Y. Zhang, Z. Jiang, J. Huang, et all. Titanate and Titania Nanostructured Materials for Environmental and Energy Applications: A Review // *RSC Advances*. 2015. V. 5. 79479–79510.
- [2] D. V. Bavykin, F. C. Walsh. Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications // *J. Inorg. Chem*. 2009. V. 8. 977-997.

Термодинамические свойства смешанных оксидов на основе щелочноземельных и редкоземельных элементов

Н.И. Мацкевич¹, Н.В. Гельфонд¹, Т. Вольф², М. Мерц², В.П. Зайцев³

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, Лаврентьева, 3

² Карлсруэ Институт Технологий, Карлсруэ, 76344, Германа Гельмгольца, 1

³ СГУВТ, Новосибирск, 630099, Щетинкина, 33

эл. почта: nata.matskevich@yandex.ru

В настоящее время во всем мире ведутся поиски альтернативных источников энергии. Для этих целей разрабатываются новые материалы для топливных элементов, кислородных керамических генераторов, электрокатализа и др. [1-2]. Смешанные оксиды на основе щелочноземельных и редкоземельных элементов являются перспективными материалами для этих целей.

Нами синтезированы новые оксиды состава $\text{BaCe}_{0.8}(\text{Y,R})_{0.2}\text{O}_{2.9}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Lu}$), которые могут быть перспективными материалами в электролитах топливных элементов. Синтез проводили методом твердофазного синтеза. Идентификация, выполненная рентгенофазовым анализом, показала, что соединения имеют орторомбическую структуру. Для получения термодинамических свойств использовали метод ДСК и растворной калориметрии. Впервые были получены стандартные энтальпии образования и энергии стабилизации для соединений $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.9}$, $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{2.9}$, $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Lu}_{0.1}\text{O}_{2.9}$. Как оказалось, фаза $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ обладает наибольшей энергией стабилизации (-81.4 ± 4.6 кДж/моль) из всех изученных замещенных цератов бария. Рассчитанная энергия решетки для фаз $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.9}$, $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{2.9}$, $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Lu}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ показала, что существует линейная зависимость от радиуса редкоземельного элемента, которую можно объяснить с использованием модифицированной формулы Капустинского [1]. Теплоемкости $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.9}$, $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{2.9}$, $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Lu}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ были измерены в области температур 200-700 К методом ДСК. Во всех соединениях обнаружены фазовые переходы второго рода. Показано, что для этих фаз зависимость теплоемкости от мольного объема – линейна.

Синтезированы соединения $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ho}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$, $\text{BaCe}_{0.7}\text{Er}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ с орторомбической структурой. Измерение теплоемкости, выполненное методом ДСК, показало, что соединение $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ho}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ имеет размытый фазовый переход при $T = 550$ К, а в соединении $\text{BaCe}_{0.7}\text{Er}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ фазовый переход отсутствует.

Нами получен новый висмут-кобальтовый оксид состава $\text{Bi}_{14-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_y$, имеющий кубическую структуру флюорита Fm-3m. Фотоэмиссионная спектроскопия показала, что соединение включает 35% Co^{2+} и 65% Co^{3+} . Методом калориметрии растворения впервые определены стандартная энтальпия образования и энергия решетки.

Настоящая работа поддержана РФФИ (проект 16-08-00226), ФАНО России и Карлсруэ Институтом Технологий.

Литература

- [1] N.I. Matskevich, Th. Wolf, M.Yu. Matskevich. Energetic characteristics of barium cerates doped by yttrium, gadolinium and lutetium oxides. *J. Chem. Thermodyn.* 2018. 118. 188-192.
 [2] N.I. Matskevich, Th. Wolf, P. Adelman, D. Fuchs, A. Semerikova, M.Yu. Matskevich. Formation enthalpy, thermodynamic stability, lattice energy of (Er,Co)-doped Bi_2O_3 . *J. Chem. Thermodyn.* 2018. 116. 147-151.

Дефектная структура $\text{SrFe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$

О.В. Меркулов¹, Е.Н. Naumovich², М.В. Патракеев¹, А.А. Марков¹, Е.В. Шалаева¹,
В.В. Хартон³, Е.В. Ципис³, J.C. Waerenborgh⁴, И.А. Леонидов¹, В.Л. Кожевников¹

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

² Institute of Power Engineering, Warsaw, Poland, 02-981, Augustowka, 36

³ ИФТТ РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432, Академика Осипяна, 2

⁴ Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 2695-066 Bobadela LRS, Portugal

эл. почта: merkulov@ihim.uran.ru

Перовскитоподобный феррит стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ благодаря высокой кислород-ионной и электронной проводимости является перспективным материалом для разработки на его основе электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), газовых сенсоров, кислородных мембран и других электрохимических устройств. Недостатком материала является фазовый переход в структуру браунмилерита при $\delta \sim 0.5$ и $T < 870^\circ\text{C}$, приводящий к снижению ионной проводимости. В ряде недавних работ, сообщается о подавлении этого перехода внедрением оксианионов $(\text{SiO}_4)^{4-}$ [1]. Авторы отмечают стабильность составов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$ в восстановительных условиях и их высокую электропроводность. В настоящей работе изучено влияние кремния на локальную структуру, кислородную нестехиометрию и концентрацию ионных и электронных дефектов в $\text{SrFe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$, для оценки применимости этих оксидов в качестве анодных материалов ТОТЭ.

Кислородная нестехиометрия оксидов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05-0.20$) исследована методами термогравиметрии и кулонометрического титрования при температурах $750-950^\circ\text{C}$ в интервале $p\text{O}_2$ от 10^{-20} до 0.5 atm . Диаграммы равновесия $p\text{O}_2-T-\delta$ адекватно описаны термодинамической моделью, предполагающей образование дефектов в результате реакций окисления железа и диспропорционирования заряда. Установлено, что ионы кислорода и кислородные вакансии из ближайшего окружения кремния не участвуют в обмене с газовой фазой, а соседство ионов кремния приводит к формированию кластера с общей кислородной вакансией. Данный вывод подтвержден результатами атомистических расчетов. Согласно спектрам Мёссбауэра, введение кремния приводит к увеличению дефицита кислорода, подавлению дальнего порядка в распределении вакансий и увеличению координационного числа катионов железа. Данные зависимости согласуются с явлением захвата кислородных вакансий между катионами Si^{4+} . Методами мессбауэровской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции показано, что замещение железа на кремний приводит к уменьшению содержания и размеров браунмеллеритных доменов в феррите. Установлено, что стандартные термодинамические функции реакций окисления и диспропорционирования железа слабо зависят от концентрации кремния, так же как и энергии миграции электронных носителей заряда p- и n-типа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-01029.

Литература

[1] J.M. Porras-Vazquez, R.I. Smith, P.R. Slater. Investigation into the effect of Si doping on the cell symmetry and performance of $\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ SOFC cathode materials. *J. Solid State Chem.* 2014. 213. 132-137.

Исследование состава и свойств новых материалов на основе стеаратов лантаноидов, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт

А.А. Митрофанов¹, Е.С. Силявка¹, О.А. Ладикан¹, О.А. Кельциева²

¹ Институт химии СПбГУ, Петродворец, Санкт-Петербург, 198504, Университетский проспект, 26

² Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, 190103, Рижский проспект, 26

эл. почта: mitrofanov_a@icloud.com

Интерес исследователей к изучению органических пленочных покрытий, содержащих атомы металлов [1,2], остается высоким последние несколько лет. Отдельного внимания заслуживают наноразмерные плёночные структуры, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт на основе солей лантаноидов и жирных кислот.

Для построения химической модели взаимодействий в таких структурах следует чётко представлять строение таких объектов. Для решения этой задачи в рамках данной работы было проведено комплексное исследование пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе стеаратов лантаноидов (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb).

Пленки на основе стеаратов лантаноидов были получены методом Ленгмюра-Блоджетт путем нанесения раствора стеариновой кислоты в гексане на поверхность водного раствора соли лантаноида. Эксперимент был проведен с использованием ванны Ленгмюра.

Количественный состав пленок был установлен с помощью элементного анализа (Euro EA3028-НТ, EuroVector). Образование моно- и дистеаратов лантаноидов, в зависимости от металла, входящего в состав пленки, было доказано методом LDI-МС (Axima-Resonance, Shimadzu).

Литература

[1] Christos D. Dimitrakopoulos, Patrick R. L. Malenfant. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Adv. Mater.* 2002. 14 [2]. 99-117.

[2] Qing Hua Wang, Kouros Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, Michael S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*. 2012. 7. 699-712.

Получение тонких газочувствительных плёнок SnO₂ с использованием в качестве прекурсора ацетилацетоната олова

А.С. Мокрушин, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов
ИОНХ РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 31

эл. почта: artyom.nano@gmail.com, ep_simonenko@mail.ru

С целью расширения номенклатуры используемых прекурсоров золь-гель технологии нанесения тонких наноструктурированных пленок SnO₂, перспективных в качестве компонента полупроводниковых химических газовых сенсоров [1-2], показана

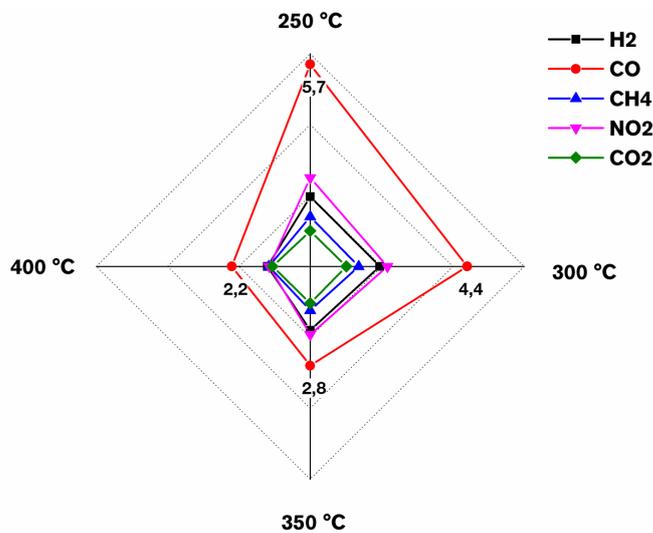


Рисунок 1. Диаграмма изменения откликов $R_0/R_{газ}$ на 100 ppm CO, H₂, CH₄ и CO₂ при различных температурах детектирования (200-350°C), многослойное покрытие SnO₂

возможность применения растворов ацетилацетоната олова с различной концентрацией прекурсора для получения тонких наноструктурированных плёнок. Изучен фазовый состав, микроструктура и дисперсность полученных плёнок. Газочувствительные свойства, полученных 2D-наноматериалов исследовались на специальной установке. Установлено, что высокодисперсный SnO₂ с размером кристаллитов 3-4 нм (касситерит) может быть получен в результате гидролиза влагой воздуха в процессе испарения растворителя уже при комнатной температуре. Показано, что при использовании растворов

ацетилацетоната олова с различной концентрацией для нанесения методом dip-coating тонких пленок SnO₂ на поверхность специального датчика, значительно различается микроструктура, сплошность, толщина и пористость покрытия. На основе менее концентрированного раствора (0,13 моль/л) нанесено многослойное, плотное и сплошное покрытие SnO₂, в то время как в случае применения более концентрированного раствора ацетилацетоната олова (0,25 моль/л) для полученного слоя, состоящего из агрегированных наночастиц размером 30-60 нм, характерна значительно большая дефектность и пористость. Изучена чувствительность образцов к наиболее практически значимым газообразным анализам – CO, H₂, CH₄, CO₂ и NO₂. Показана перспективность полученных 2D-наноматериалов для детектирования монооксида углерода при температурах 200-300°C в сухом воздухе (рис.1).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-2432.2018.3.

Литература

- [1] N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, A.S. Mokrushin, et al. Thin films of the composition 8% Y₂O₃–92% ZrO₂ (8YSZ) as gas-sensing materials for oxygen detection // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. 62 [6]. 695–701. doi: 10.1134/S0036023617060213
- [2] E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, I.A. Nagornov, et al. Synthesis of Nanocrystalline ZnO by the thermal decomposition of [Zn(H₂O)(O₂C₅H₇)₂] in isoamyl alcohol // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. 62 [11]. 1415-1425. doi: 10.1134/S0036023617110195

Особенности карбонизации углеводов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

А.Ю. Неверовская, А.П. Возняковский

ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург, 198035, Гапсальская, 1

эл. почта: anna-neverovskaya@yandex.ru

К настоящему времени убедительно показано, что графеновые нанопластины (ГНП) могут эффективно использоваться в качестве сорбентов [1]. В частности, они нашли применение при создании фильтров для экстракорпоральной детоксикации крови [2]. Существенным препятствием, мешающим внедрению ГНП в практику сорбционных процессов, является недостаточная производительность современных методов их получения и, соответственно, неприемлема для использования в реальных процессах высокая цена. Нами предложен метод синтеза ГНП свободный от этих недостатков. Отказавшись от получения ГНП эксфолиацией готовых графеновых структур природного графита, мы разработали методику получения ГНП из циклических структур, содержащихся в макроцепях углеводов (лигнина). Методика основана на последовательных процессах термодеструкции макроцепей и самоорганизации продуктов карбонизации, инициируемой экстремально высокими локальными температурами, генерируемыми в процессе твердопламенного горения. Карбонизация лигнина в условиях нашего процесса позволила получить высокодисперсный легколетучий

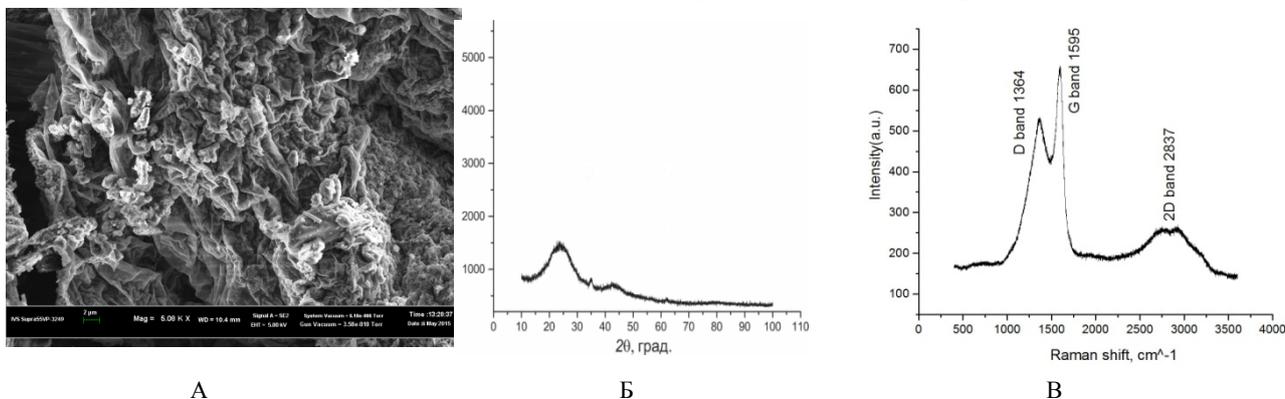


Рисунок 1. А - Электронная микрофотография КЛ; Б - Дифрактограмма КЛ; В - Рамановский спектр КЛ.

черный порошок. Сочетанием методов электронной микроскопии, рентгеновского рассеяния и Рамановской спектроскопии было показано, что по своим морфометрическим параметрам полученный порошок карбонизированного лигнина (КЛ) соответствует ГНП (Рисунок 1. А-В). Производительность метода позволяет получать, даже в условиях лабораторного эксперимента, до 0.3 кг/день ГНП, что на несколько порядков больше производительности методов, основанных на эксфолиации графита.

Литература

- [1] Ibrahim W.A., Nodeh H.R., Sanagi M.M. Graphene-based materials as solid phase extraction sorbent for trace metal ions, organic compounds, and biological sample preparation. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2016. 46 [4]. 267-83.
- [2] Zheng Y., Pescatore N., Gogotsi Y. Rapid adsorption of proinflammatory cytokines by graphene nanoplatelets and their composites for extracorporeal detoxification. *Journal of Nanomaterials*. 2018. vol. 2018. Article ID 6274072. 8 pages.
- [3] Dimiev A.M., Ceriotti G., Metzger A., Kim N.D., Tour J.M. Chemical mass production of graphene nanoplatelets in~100% yield. *ACS Nano*. 2016. 10 [1]. 274-279.

Материал для водородных картриджей на основе коммерческих алюминиевых сплавов, активированных Ga-In эвтектикой

А.И. Низовский¹, А.В. Куликов¹, М.В. Тренихин², В.И. Бухтияров¹

¹ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090, Лаврентьева, 5

² ИППУ СО РАН, Омск, 644040, Нефтезаводская, 54

эл. почта: niz@catalysis.ru

В настоящее время ведется интенсивный поиск материалов способных аккумулировать водород для его дальнейшего использования в транспортных средствах и компактных источниках энергии. Одним из наиболее разрабатываемых направлений является использование боргидридов в качестве аккумуляторов водорода. По количеству выделяемого водорода на массу вещества боргидриды являются безусловными лидерами, но они имеют существенные недостатки, такие как токсичность и пожароопасность.

Использование реакции окисления алюминия водой с выделением водорода позволяет принципиально упростить вопросы, связанные с транспортировкой и использованием водорода в качестве потенциального энергоносителя. Целью данной работы является обсуждение возможности использования активированного алюминия, полученного обработкой коммерческих алюминиевых сплавов эвтектиками на основе Ga-In, для создания источника водорода. Существует мнение, что высокие скорости выделения водорода возможны только для реакции порошкообразного алюминия с водой. В настоящей работе получены результаты, показывающие, что можно получать достаточно высокие скорости выделения водорода и в случае взаимодействия массивного активированного материала с водой в нейтральной среде.

Ранее авторами было показано, что принципиальным отличием высокоактивного материала, полученного по данной методике, является то, что он представляет собой наноструктурированную систему, в которой компоненты эвтектического сплава Ga-In

распределены по границам зерен всей массы материала [1]. Учитывая это, выбранные для исследований образцы исходных коммерческих сплавов существенно отличались морфологией зернограничной области.

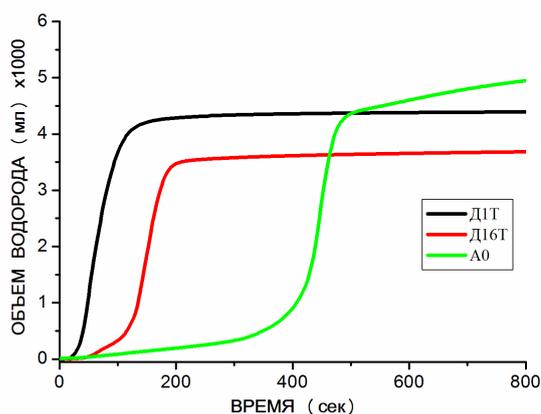
На рисунке приведены зависимости количества выделяемого водорода в реакции активированных материалов с водой, полученных из коммерческих сплавов с разной зернограничной структурой (Д1Т, Д16Т) и плавленного алюминия А0. Видно, что наибольшую

эффективность в реакции с водой имеют активированные продукты из коммерческих сплавов, имеющие регулярную зернограничную структуру, с равномерно распределенными компонентами галлумы по объему материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041110045-9)

Литература

[1] A.I. Nizovskii, V.I. Bukhtiyarov, A.A. Veligzhanin, Y.V. Zubavichus, V.Y. Murzin, A.A. Chernyshov, A.S. Khlebnikov, R.A. Senin, I.V. Kazakov, A.A. Vorobyov. *Crystallography Reports*. 2012. 57 [5]. 693–699.



Ионный транспорт в кислород-дефицитных перовскитах **$\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$**

А.В. Обрубова, Г.Р. Салихова, И.Е. Анимица

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россияэл. почта: anastasia.obrubova@urfu.ru

Сложные оксиды со структурой перовскита или родственными структурами в настоящее время представляют значительный интерес для исследования, связанный с возможностями их практического применения в качестве электродных материалов, катализаторов, ион-селективных мембран в различных электрохимических устройствах. Введение разного рода добавок в известные кристаллические матрицы позволяет расширить спектр практически важных свойств данных фаз.

Системы на основе LaAlO_3 могут проявлять как ионный, так и смешанный тип проводимости при замещении соответствующими допантами. Известно, что LaAlO_3 имеет ромбоэдрическую структуру при комнатной температуре и претерпевает фазовый переход в кубическую сингонию при температуре 450°C [1]. Электрические свойства этого соединения, а также некоторых замещенных систем описаны в литературе [2, 3].

В настоящей работе в качестве допанта используется цинк, который замещает часть позиции трехзарядного элемента (алюминия) в В-подрешетке, что может быть представлено формулой $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$. Акцепторное допирование создает разупорядочение в кислородной подрешетке и может приводить к росту электропроводности. Кроме того, с точки зрения химической устойчивости фаз, присутствие цинка, как 2-х зарядного допанта, в отличие от щелочноземельных, не приводит к карбонизации керамики. Также добавки цинка улучшают спекаемость материалов и позволяют получить плотную керамику.

В настоящей работе осуществлен твердофазный синтез образцов состава $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.33, 0.5, 0.66$). Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры от 700°C до 1200°C , после каждой стадии отжига проводили помол в шаровой мельнице в среде этилового спирта. Фазовый состав и ширина области гомогенности контролировали рентгеновским методом. Уточнение параметров проводилось методом полнопрофильного анализа Ритвелда. Установлено, что фазы $x \leq 0.1$ кристаллизуются в кубической симметрии с пространственной группой $Pm\bar{3}m$.

Методом электрохимического импеданса проведено исследование электрических свойств $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ при варьировании T , $p\text{H}_2\text{O}$, $p\text{O}_2$. Установлено, что допирование приводит к увеличению проводимости. Наибольшее значение проводимости наблюдалось для образца с 10% допанта. Доказано, что образцы проявляют кислород-ионный тип проводимости с некоторой долей электронного вклада (p-типа), который увеличивается с увеличением температуры.

Литература

- [1] D. Lybye, F.W. Poulsen, M. Mogensen. Conductivity of A- and B-site doped LaAlO_3 , LaGaO_3 , LaScO_3 and LaInO_3 perovskites. *Solid State Ionics*. 2000. 128. 91–103.
- [2] T.-Y. Chen, K.-Z. Fung. Comparison of dissolution behavior and ionic conduction between Sr and/or Mg doped LaGaO_3 and LaAlO_3 . *Journal of Power Sources*. 2004. 132. 1–10.
- [3] J.Y. Park, G.M. Choi. Electrical conductivity of Sr and Mg doped LaAlO_3 . *Solid State Ionics*. 2002. 154–155. 535–540.

Марганец-замещенный силикат цинка: причины разгорания и тушения люминесценции

Т.А. Онуфриева¹, Р.Ф. Самигуллина¹, Н.А. Зайцева^{1,2}, И.В. Бакланова¹, Т.И. Красненко¹,
И.В. Иванова¹

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

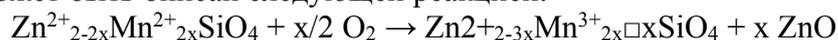
² УГГУ, Екатеринбург, 620144, Куйбышева, 30

эл. почта: onufrieva-t@mail.ru

Марганец-замещенный силикат цинка $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ со структурой виллемита, благодаря своей низкой стоимости, простоте получения, высокой эффективности свечения промышленно выпускается в качестве зеленого люминофора. В литературе нет единого мнения о том, какова оптимальная концентрация ионов допантов (Mn^{2+}) для достижения наибольшей интенсивности люминесценции. Принято считать, что такая концентрация составляет 1-3 ат%Mn, однако в недавних публикациях было показано, что интенсивность люминесценции возрастает с ростом концентрации ионов Mn^{2+} до 10 – 12.5 ат.%. Данное противоречие может быть связано с рядом причин: 1) с недосинтезом и присутствием примесной фазы гетеролита $ZnMn_2O_4$, в которой марганец находится в трехвалентном состоянии; 2) с взаимодействием между ионами Mn^{2+} ; 3) с изменением зарядового состояния ионов-допантов.

В настоящей работе образцы $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ($0 \leq x \leq 0.35$ с шагом 0.05) были синтезированы ступенчатым отжигом смеси оксидов ZnO, SiO₂ и Mn₂O₃ в интервале температур 800-1400°C и временем отжига 10 часов с промежуточными перетираниями. Фазовый состав образцов контролировали методом РФА.

Установлено, что изоморфная ёмкость ортосиликата цинка в твёрдом растворе замещения $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ограничена значением $x=0.3 \pm 0.01$. В образцах с содержанием $x \geq 0.3$ присутствует примесная фаза $ZnMn_2O_4$. Показано, что максимальное значение интенсивности люминесценции наблюдается для состава $x=0.13$. При дальнейшем росте концентрации ионов марганца в твердом растворе интенсивность люминесценции падает. Полученные нами результаты исследований магнитных свойств [1], вольтамперометрических измерений [2] образцов $Zn_{1.8}Mn_{0.2}SiO_4$ ($x=0.1$) и $Zn_{1.6}Mn_{0.4}SiO_4$ ($x=0.2$), а также сопоставление рентгеновской и пикнометрической плотности всех образцов [1] доказали, что гашение люминесценции при высоких концентрациях допанта связано со сменой механизма дефектообразования твердого раствора, в результате которого происходит частичный переход ионов Mn^{2+} в ионы Mn^{3+} с одновременным образованием вакансий в цинковой подрешетке. Процесс образования твердого раствора для $x \geq 0.13$ может быть описан следующей реакцией.



Таким образом, интенсивность люминесценции возрастает с увеличением концентрации ионов Mn^{2+} до состава $x=0.13$. Тушение люминесценции при $x \geq 0.13$ происходит за счет изменения зарядового состояния ионов марганца из Mn^{2+} в Mn^{3+} .

Выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-38-00568 мол_а.

Литература

- [1] N.A. Zaitseva, T.A. Onufrieva, Ju.A. Barykina, T.I. Krasnenko, E.V. Zabolotskaya, R.F. Samigullina Magnetic properties and oxidation states of manganese ions in doped phosphor $Zn_2SiO_4:Mn$ // Materials Chemistry and Physics. 2018. doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.01.071
[2] Т.А. Онуфриева, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, Н.А. Зайцева, Т.И. Красненко Кристаллохимическая и вольтамперометрическая характеристика люминофора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ // Журнал физической химии. 2018. №7.

Допирование $\text{TiO}_2(\text{B})$ как способ получения безопасного и мощного анодного материала для Li -ионного аккумулятора

Д.П. Опра, С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов

ИХ ДВО РАН, Владивосток, 690022, 100-летия Владивостока, 159д

эл. почта: dp.opra@gmail.com

В настоящее время Li -ионные аккумуляторы (ЛИА) широко применяются в качестве источников питания для портативной техники, медицинского оборудования, электроинструмента и др. В то же время, масштабное применение ЛИА в области электроавтотранспорта, робототехники и т.д. ограничено их недостаточной безопасностью в процессе заряда при повышенных плотностях тока (более 1C) из-за низкого потенциала интеркаляции ионов лития (менее 0.3 В отн. Li/Li^+) углеродного анодного материала.

Диоксид титана в кристаллографической модификации бронз $\text{TiO}_2(\text{B})$ (или β -фаза) в сравнении с традиционным углеродным материалом характеризуется повышенным потенциалом интеркаляции ионов лития (около 1.5 В отн. Li/Li^+), что определяет безопасную эксплуатацию ЛИА даже в условиях форсированного заряда. Кроме того, теоретическая удельная емкость TiO_2 достигает $335\text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$, что приблизительно в два раза выше по сравнению с $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($175\text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$). $\text{TiO}_2(\text{B})$ кристаллизуется в пространственной группе $C2/m$ моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 12.179\text{ \AA}$, $b = 3.741\text{ \AA}$, $c = 6.525\text{ \AA}$ и $\beta = 107.054^\circ$. Структура $\text{TiO}_2(\text{B})$ построена из связанных ребрами и вершинами TiO_6 октаэдров, что обеспечивает наличие пустот (вакансий) в направлении оси b . Такая открытая структура метастабильной β -фазы диоксида титана облегчает диффузию ионов лития, предотвращает необратимые структурные изменения в решетке и обеспечивает обратимую интеркаляцию вплоть до 1 иона Li^+ на структурную единицу $\text{TiO}_2(\text{B})$. Главным недостатком $\text{TiO}_2(\text{B})$, препятствующем его коммерциализации в качестве анода ЛИА, является низкая электропроводность (10^{-7} – $10^{-12}\text{ См}/\text{см}$).

Перспективным способом модифицирования $\text{TiO}_2(\text{B})$ является внедрение в его кристаллическую структуру ионов металлов. При этом частичное замещение Ti^{4+} в структуре диоксида титана ионами металлов более низкой степени окисления (например, Mn^{2+}) способствует образованию вакансий, что приводит к повышению ионной проводимости материала. В тоже время введение, например, Mo^{6+} вызывает перераспределение заряда в решетке в связи с частичным восстановлением Ti^{4+} до Ti^{3+} и, тем самым, способствует повышению электронной проводимости диоксида титана. Таким образом, тщательный подбор допантов (с учетом концентрации) с различной степенью окисления теоретически способен решить проблему низкой электропроводности, препятствующую коммерциализации β -фазы диоксида титана. В то же время, на сегодняшний день нет четкого понимания стратегии допирования $\text{TiO}_2(\text{B})$ с точки зрения ионного радиуса допанта. Действительно, разница в значениях радиусов ионов металлов, как например, в случае Ti^{4+} (0.604 \AA) и Zr^{4+} (0.72 \AA) вызывает изменение параметров кристаллической решетки допированного TiO_2 , что в свою очередь определяет (облегчает или замедляет) диффузию ионов Li^+ .

В рамках данной проблематики, в настоящей работе, гидротермальным способом синтезированы соединения $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2(\text{B})$ ($x = 0.02; 0.04; 0.06$). С использованием комплекса различных методов исследования (СЭМ, ЭДС, КР, РФА, ЭИС) изучены физико-химические особенности синтезированных материалов. Получены фундаментальные знания о проблеме замещения Ti^{4+} в структуре $\text{TiO}_2(\text{B})$ ионами металлов с точки зрения радиуса допирующего агента.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (№17-73-10131).

Синтетические подходы к регулированию морфологических параметров и функциональных свойств наночастиц различной химической природы

О.М. Осмоловская, Ю.В. Петухова, А.А. Кудинова, С.В. Котельникова, В.В. Сулонов,
Н.П. Бобрышева, М.Г. Осмоловский

СПбГУ, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26

эл. почта: o_osmolovskaya@mail.ru

В последнее время большое внимание как исследователей, так и представителей промышленности посвящено различным нанообъектам, что обусловлено их уникальными физическими и физико-химическими свойствами. Одним из перспективных представителей подобных материалов являются наночастицы благодаря широким возможностям их практического применения как в индивидуальном виде, так и в составе компактов, покрытий и т.п. С точки зрения возможности масштабирования синтетических процессов и регулирования размера и формы наночастиц оптимальным является их синтез из растворов. Однако, вопрос о возможной степени влияния на морфологию целевого продукта, а также разработки общих подходов при решении данной задачи все еще остается открытым.

В данной работе рассмотрены результаты варьирования морфологических параметров двух типов наночастиц, полученных двумя различными способами, максимально отличающимися друг от друга, если рассматривать их со стандартных позиций (растворитель, наличие давления, концентрации исходных реагентов, pH и т.п.). Первым является синтез в гидротермальных условиях (исходные вещества – пентаксид ванадия и щавелевая кислота, растворитель – вода, продукт – оксидные наночастицы VO_2), вторым – полиольный синтез (исходные вещества – нитрат кобальта и боргидрид натрия, растворитель – этиденгликоль, продукт – металлические наночастицы Co).

Проверенным в данных условиях общим подходом являлось использование регулирующих морфологию агентов (органических кислот различной структуры), механизм действия которых заключается во взаимодействии (как электростатическом, так и химическом) с поверхностью, что приводит к контролируемому изменению размера и формы частиц.

Было показано, что в случае обоих способов синтеза и типов частиц использованные агенты образуют один и тот же ряд, построенный от минимального (незначительное изменение размера) к максимальному (значительное изменение формы частиц и функциональных свойств) воздействию. Основными параметрами, определяющими степень влияния агента на морфологию частиц, является количество функциональных групп и их расположение.

Изучены функциональные свойства полученных наночастиц: магнитные и электрохимические для VO_2 , магнитные и каталитические для Co. Продемонстрировано влияние формы и размера частиц на их функциональные характеристики.

Таким образом, полученные результаты однозначно указывают на наличие общих закономерностей при использовании агентов, что позволяет контролируемо регулировать размер и форму наночастиц, и, следовательно, их свойства, при синтезе из растворов.

Авторы выражают благодарность научному парку СПбГУ, в частности, ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Геомодель» и «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-03-00167-а.

Сравнение методов экстраполяционного прогноза термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий

А.С. Павленко, Е.А. Пташкина, Е.Г. Кабанова, В.Н. Кузнецов

МГУ, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3

эл. почта: vnk@general.chem.msu.ru

Системы, содержащие благородные металлы (Au, Pd, Ag и др.), медь и легкоплавкие неперегородные металлы (Sn, In и др.) представляют интерес для разработки сплавов для стоматологии и других областей. Практически используемые сплавы содержат 4 и более компонентов. Один из наиболее эффективных способов исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах — термодинамическое моделирование, или CALPHAD-метод. Он основан на использовании полуэмпирических моделей термодинамических свойств, позволяющих делать приближенный предварительный прогноз с помощью экстраполяции данных по граничным подсистемам, после чего делается уточнение результатов с помощью дополнительного эксперимента. Эффективные модели позволяют свести это дополнительное уточнение к минимуму.

Обычно для предварительного прогноза используются формальные «геометрические» экстраполяционные модели Муггиану, Келера, Туа и др., причем считается, что все они, как правило, дают близкие результаты. Для описания термодинамики разбавленных растворов неперегородных элементов в «растворителях», содержащих два переходных металла Алкокком и Ричардсоном [1, 2] предложена модель на основе парных взаимодействий атомов. Она позволила количественно описать термодинамические свойства разбавленных растворов In и Sn в сплавах Au-Cu по данным о двойных системах [3, 4].

Нами показано, что модель Алкокка-Ричардсона [1,2] является предельным случаем экстраполяционной модели Туа. При описании термодинамических свойств ГЦК-твердых растворов в сплавах Au-Cu-In и Au-Cu-Sn модель Туа имеет существенное преимущество перед стандартной моделью Муггиану. Еще более значительным это преимущество оказалось при расчете фазовых границ между ГЦК-твердыми растворами, фазами ζ с гексагональной плотнейшей упаковкой и α_1 с четырехслойной упаковкой типа Nd в исследованных в настоящей работе системах Ag-Au-In и Au-Cu-In. Модель Туа описывает результаты эксперимента без использования дополнительных параметров тройных взаимодействий, в то время как модель Муггиану для достижения удовлетворительных результатов требует учета тройных параметров значительной величины. Для объяснения этих результатов проанализировано предельное поведение наиболее распространенных моделей Муггиану, Туа и Келера при стремлении концентрации неперегородного металла к нулю.

Литература

- [1] Alcock C.B., Richardson F.D. Dilute solutions in molten metals and alloys. *Acta Met.* 1958. 6 [6]. 385-395.
- [2] Alcock C.B., Richardson F.D. Dilute solutions in alloys. *Acta Met.* 1960. 8 [12]. 882-887.
- [3] Jacob S.T., Alcock C.B. Activity of In in α -solid solutions of Cu+In, Au+In and Cu+Au+In alloys. *Acta Met.* 1973. 21 [7]. 1011-1016.
- [4] Alcock C.B., Jacob S.T. Solute-solute and solvent-solute interactions in solid solutions of Cu+Sn, Au+Sn and Cu+Au+Sn alloys. *Acta Met.* 1974. 22 [5]. 539-544.

Классификация феноменологических моделей фазовых переходов с симметрией параметра порядка $L=O_h (m\bar{3}m)$ методами теории катастроф

С.В. Павлов

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, 1, стр. 5

эл. почта: swcuspa@mail.ru

Построить структурно устойчивую феноменологическую модель фазовых переходов (ФП), адекватно описывающую экспериментальные данные, простым разложением в ряд по степеням параметров порядка (ПП) можно только для одного однокомпонентного ПП. В случае многокомпонентного ПП или нескольких взаимодействующих ПП такой метод может привести к появлению на фазовой диаграмме модели структурно неустойчивых областей. Обычно эту неприятность устраняют, учитывая в разложении термодинамического потенциала члены более высоких степеней, увеличивая число феноменологических коэффициентов и повышая степень нелинейности модели. Это затрудняет исследование модели и сопоставление с экспериментальными результатами. Использование теории катастроф, в которой учитывается симметрия ПП, приводит к построению структурно устойчивых и компактных моделей, адекватно описывающих аномалии физических свойств веществ вблизи ФП. При этом исходными данными служат только знание симметрии ПП и число термодинамических управляющих параметров, варьируемых в эксперименте (температура, давление, химпотенциалы примесей и т.д.). Этот подход позволяет провести классификацию феноменологических моделей для данной симметрии ПП по числу управляющих параметров. Такая классификация проведена для двух взаимодействующих однокомпонентных ПП [1] и для двухкомпонентных ПП [2]. В данной работе представлены результаты классификации феноменологических моделей с трехкомпонентным ПП, с симметрией ПП, соответствующей группе $L=O_h$ ($J_1 = \sum_{i=1}^3 \eta_i^2, J_2 = \sum_{i,j=1}^3 \eta_i^2 \eta_j^2, J_3 = \prod_{i=1}^3 \eta_i^2$) (см. табл.). Модели с такой симметрией ПП описывают последовательности ФП в керамиках PZT и в монокристаллах PMN-PT и PZN-PT.

Таблица. Модели с $L=O_h (m\bar{3}m)$

c	F	μ
1	$a_1 J_1 + J_1^2 + b_1 J_2 + b_2 J_3 + b_3 J_1^3$	5
2	$a_1 J_1 + a_2 J_2 + J_1^2 + b_1 J_2^2 + b_2 J_3 + b_3 J_1^3 + b_4 J_2 J_3$	7
3	$a_1 J_1 + a_2 J_2 + a_3 J_1^2 + J_1^3 + b_1 J_3 + b_2 J_1 J_2 + b_3 J_1^4 +$ $+ b_4 J_1 J_3 + b_5 J_1^5 + b_6 J_2 J_3 + b_7 J_1^6 + b_8 J_1^4 J_2 + b_9 J_2^3 + b_{10} J_3^2$	14

В первом столбце таблицы указано число управляющих параметров, во втором столбце – феноменологические модели в безразмерной математической форме, третий столбец – кратность критических точек, то есть число невырожденных критических точек, на которые распадается мультикритическая вырожденная точка при изменении управляющих параметров. Анализ фазовых диаграмм показывает, что модель с двумя управляющими параметрами описывает все возможные низкосимметричные фазы.

Литература

- [1] С.В. Павлов. Классификация феноменологических моделей фазовых переходов методами эквивариантной теории катастроф: модели с $L=C_{nv}$ ($n=3, 4, 6$). *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон.* 2016. № 5. С. 37-42.
- [2] Т.М. Изотова, А.П. Шамшин, Э.В. Матюшкин. Анализ свойств сегнетоэлектриков с помощью теории бифуркаций. www.ivtn.ru/2004/physmath/enter/r_pdf/dp04_30.pdf. 2004.

Создание и исследование нанокристаллических материалов TiO₂ методом импульсной лазерной абляции

А.В. Палатова, Е.Д. Фахрутдинова, В.А. Светличный

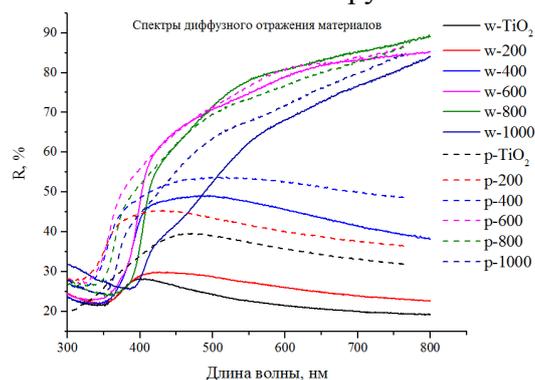
НИ ТГУ, Томск, 634050, пр. Ленина, 36

эл. почта: palatova@spti.tsu.ru

Нанодисперсный диоксид титана является одним из наиболее перспективных материалов, применяемых в фотовольтаических устройствах, медицине, косметологии и «зеленых технологиях» [1]. Варьируя методы синтеза, можно получить нанопорошки TiO₂ разного размера, структуры, фазового состава и формы. Все эти свойства влияют как на оптические свойства, так и на фотокаталитическую активность материала.

Методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) в жидкости нами был получен высокодефектный нанокристаллический TiO₂. Средой для проведения абляции была дистиллированная вода и 1%-й раствор перекиси водорода. Синтез проводился в два этапа. На первом этапе методом ИЛА объемной мишени Ti (99,9 % чистоты, размеры 10×25×1 мм) в воде был получен коллоидный раствор. На втором этапе коллоидный раствор подвергался сушке. Для ИЛА использовалось излучение основной гармоники (1064 нм) Nd:YAG лазера (LOTIS III, модель LS2131M-20), энергия импульса до 180 мДж. Длительность импульсов и частота составляли 7 нс и 20 Гц соответственно. Часть образцов подвергалась прокаливанию в муфельном шкафу при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °С. Для полученных материалов приняты следующие условные обозначения: w-TiO₂, w-200, w-400, w-600, w-800, w-1000 для TiO₂, полученного в воде и p-TiO₂, p-200, p-400, p-600, p-800, p-1000 для TiO₂, полученного в растворе перекиси.

Полученные порошковые материалы имеют тёмно-синий (вода) и темно-серый (перекись водорода) цвет и состоят из частиц со средним размером 5-10 нм, и незначительного числа крупных частиц с размером до 80 нм.



Были исследованы оптические свойства и структура полученных нанопорошков. На рисунке приведены спектры диффузного отражения исходных материалов до и после проведения термообработки. Из представленных спектров видно, что образцы полученные, как в воде, так и в перекиси, обладают интенсивным поглощением в видимой области спектра, которое уменьшается с увеличением температуры прокаливания. Данное дополнительное поглощение связано с различными типами дефектов в структуре диоксида титана.

Формирование большого числа дефектов можно объяснить быстрым нагреванием и охлаждением вещества при данном способе синтеза.

По данным рентгенофазового анализа и Раман спектроскопии установлено, что материал является нанокристаллическим и состоит из фаз анатаза и рутила. Также следует отметить, что данный метод синтеза позволяет получать наночастицы с фазой анатаза, более устойчивой к температурным воздействиям.

Таким образом, в работе представлен способ получения нанокристаллического диоксида титана, имеющего интенсивное поглощение в видимой области, который может успешно применяться для фотокаталитических приложений с использованием солнца в качестве источника энергии.

Литература

[1] Fujishima, A. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Phys. Chem. A*. 2001. 1. 1–21.

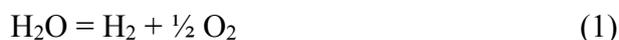
Оксидные мембранные материалы для получения водорода расщеплением воды

М.В. Патракеев, А.А. Марков, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: *patrakeev@ihim.uran.ru*

Возрастающая роль водорода как энергоносителя и химического реагента стимулирует разработку новых методов его получения. Концепция получения водорода расщеплением воды:



в реакторе с использованием кислород-селективных мембран на основе оксидов со смешанной проводимостью впервые появилась в литературе в 1982 году [1]. При 950°C константа равновесия реакции (1) составляет $\sim 2 \cdot 10^{-8}$. Тем не менее, постоянное удаление кислорода из реакционной зоны с помощью кислородной мембраны приводит к смещению равновесия вправо и интенсифицирует процесс получения водорода.

В докладе представлены экспериментальные результаты получения водорода и синтез газа в сопряженных процессах, протекающих в мембранном реакторе. На питающей стороне мембраны из смешанного проводника происходит получение водорода по реакции (1). Освободившийся кислород в виде ионов под действием градиента активности транспортируется на проникающую сторону мембраны, где обеспечивает парциальное окисление метана в синтез газ:



Показано, что использование трубчатых керамических мембран из ферритов лантана-стронция толщиной 1 мм позволяет достичь при 900°C продуктивности 2.3 мл·см⁻²·мин⁻¹ по водороду и около 6 мл·см⁻²·мин⁻¹ по синтез газу. Рассматриваются подходы к разработке новых материалов, ориентированных на использование в качестве мембран, работающих в специфических условиях получения водорода. Согласно предварительным исследованиям термодинамических и транспортных характеристик, ферриты, частично замещенные марганцем и молибденом, демонстрируют благоприятное сочетание свойств для использования в мембранных реакторах получения водорода. Обсуждаются особенности данных материалов и проблемы, связанные с их использованием.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-08-01029).

Литература

[1] J. Lede, F. Lopicque, J. Villiermaux, B. Cales, A. Ounalli, J.F. Baumard, A.M. Anthony. Production of hydrogen by direct thermal decomposition of water: preliminary investigations. *Int. J. Hydrogen Energy* 1982. 7. 939-950.

Физикохимия нанодисперсных оксидов p, d – металлов полученных с использованием электрогенерированных реагентов

Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, А.И. Хайруллина

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
420015, г. Казань, ул. К.Маркса, д.68

эл. почта: katrin-vv@mail.ru

Получение высокодисперсных оксидов p, d – металлов с характеристиками, удовлетворяющими ряду требований по морфологии, степени агломерации, химическому и фазовому составу является важным в технике и химической технологии при создании функциональных и конструкционных материалов. Значительными преимуществами при этом обладают жидкофазные способы получения прекурсоров, позволяющие уже на стадии синтеза регулировать дисперсность и фазовый состав [1-2].

Целью работы является изучение физико-химических закономерностей формирования наноструктурированных оксидов p, d – металлов (на примере, алюминия, цинка, марганца, железа, циркония), в том числе бинарных оксидных систем ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} - \text{MnO}_2$), в водных растворах с использованием электрогенерированных реагентов в условиях воздействия постоянного электрического поля в коаксиальном бездиафрагменном электрохимическом реакторе с существенно различающимися площадями электродов. Основой предлагаемого подхода является анодное растворение алюминия и введение соединения второго металла в электролит непосредственно в процессе осаждения ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$) или применение комбинированного биметаллического электрода ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$).

В результате экспериментальных исследований показано, что характеристики полученных гидроксидов и оксидов металлов в значительной степени зависят от условий получения: состава электролита, плотности тока, продолжительности электролиза, времени выдержки осажденной формы в маточном растворе, температуры и способа термической обработки. Методами термического и рентгенофазового анализов установлены закономерности фазовых превращений предшественников простых и бинарных оксидов, синтезированных предложенными способами, как в процессе старения осадков, так и в условиях высокотемпературного воздействия. Предшественники, синтезированные электрохимическим методом, позволяют получать керамику на алюмооксидной основе с улучшенными механическими и эксплуатационными свойствами, что обусловлено широкими возможностями регулирования химического, фазового состава, дисперсности и морфологии исходных порошков в процессе их получения.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета в рамках государственного задания № 4.5784.2017/8.9 на 2017-2019 гг.

Литература

- [1] Dresvyannikov A.F., Petrova E.V., Ahmadi Daryakenari M., Khairullina A.I. Physicochemical properties of precursors of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ oxide ceramics prepared by electrochemical method // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2016. - Vol.90, №5. - P. 1021–1026.
- [2] Grigor'eva I.O., Dresvyannikov A.F., Khairullina L.R., Nazipov R.A., Petrova E.V. Electrochemical synthesis and the physicochemical properties of a nanodispersed system based on iron and aluminum oxides // Glass physics and chemistry, 2016. - Vol.42, № 6. - P. 602-608.

Механохимия для получения эффективных модификаторов для чугуна и стали

В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.А. Жданок

¹ ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18

эл. почта: v.a.poluboyarov@ngs.ru

Несмотря на большое количество модификаторов, предлагаемых на рынке, проблема получения модификаторов на основе тугоплавких ультрадисперсных частиц, смачиваемых расплавом, равномерно распределенных в металлической матрице и проблема получения стабильных результатов модифицирования являются объектом пристального внимания многих исследователей. Механохимия (МХ) может существенно облегчить путь к достижению положительного результата. Обработка в высокоэнергетических активаторах планетарного типа позволяет не только измельчать материал, но и активировать частицы порошков, а дополнительное плакирование частиц позволяет получать модификаторы, хорошо смачиваемые расплавами. Кроме этого механохимия может оказывать влияние на различные процессы синтеза. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), комбинированным с МХ были синтезированы смеси нанодисперсных карбидов вольфрама и титана, а затем с использованием МХ – модификаторы состава (W_2C , WC , TiC): Me (где Me – Co , Cr , Cu , Fe , Ni , Zr или их смесь). Для проведения комплексного сравнительного анализа некоторых модификаторов на основе тугоплавких керамических частиц и металлов-протекторов для внепечной обработки чугунов и сталей использовались модификаторы, полученные различными методами (плазмохимическим, углетермическим, механохимическим, СВС, комбинированными методами, а также модификаторы, имеющиеся в продаже).

Результаты модифицирования

В экспериментах по внепечному модифицированию серого чугуна и стали 110Г13Л составы на основе нанодисперсных карбидов вольфрама и титана, полученных комбинированным методом, показали наибольшую эффективность по сравнению с другими исследованными модификаторами. Для серого чугуна микроструктурными исследованиями было установлено, что модификаторы влияют на соотношение фаз (феррит÷перлит) – увеличивают перлитную составляющую; меняют форму, длину и распределение графитовых включений (меняют пластинчатый графит на более компактный) (рис.1); в пределах концентраций керамической фазы 0,01-0,2 % увеличение прочности при растяжении составило до 30%, твердости – до 13 %, износостойкости – до 69 %, коррозионной стойкости – в 2,6 раз; для стали (концентрация керамической фазы – 0,033%) увеличение временного сопротивления разрыву – до 18,0%, относительного удлинения – до 40%,

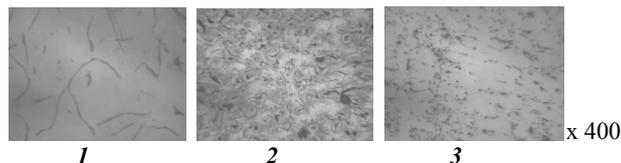


Рис. 1. Микрофотографии образцов чугуна: 1) немодифицированный; 2) модифицированный в форме (WC , W_2C , TiC – 0,013%); 3) модифицированный в ковше (WC , W_2C , TiC – 0,062%)

уменьшение размера зерна – в 6,8 раз (рис. 2). Показано, что при исследовании процессов внепечного модифицирования необходимо учитывать не только концентрации и состав модификаторов, но и различные технологические параметры (конструкция, объем литейной формы, способ введения модификаторов и др.).

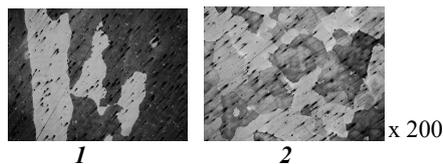


Рис. 2. Микроструктура образцов стали 110Г13Л: 1) немодифицированный; 2) модифицированный в форме (WC , W_2C , TiC – 0,033%)

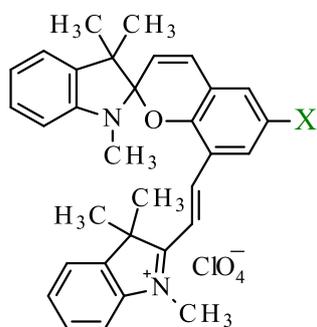
Синтез и исследование новых солевых спиропиранов с σ -акцепторными заместителями в 2Н-хроеновой части

А.Д. Пугачев¹, М.Б. Лукьянова¹, Б.С. Лукьянов¹, А.С. Козленко¹, И.В. Ожогин¹,
О.А. Комиссарова¹, В.И. Малай¹

¹ НИИ Физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, 344090, Стачки, 194/2
эл. почта: lab.811@ipoc.sfedu.ru

Спиропираны – типичные представители класса органических фотохромных соединений. Введение спиропиранов в структуру материалов позволяет управлять их свойствами с помощью УФ и видимого излучения. Спиропираны используются для доставки лекарственных препаратов в ткани, маркировки белков и органелл клеток. Самое известное применение – фотохромные линзы. Большое количество работ посвящено созданию молекулярных транзисторов и других элементов молекулярной фотоники. Для создания носителей информации используются фотохромные соединения с близким к ИК диапазону максимумом поглощения фотоиндуцируемого изомера и высоким временем жизни.

Введение катионного заместителя в молекулу спиропирана позволяет также создавать молекулярные фотомагнетики путем введения в молекулу магнитоактивных комплексных анионов с d-металлами [1]. В данном исследовании были синтезированы новые катионные спиропираны **1–3**. Структура соединений была подтверждена методами ЯМР и ИК спектроскопии, а также рентгеноструктурным анализом.



- 1** X = F
2 X = Cl
3 X = Br

№	Форма	λ_{\max} , нм	$\tau_{1/2}$, с
1.	A	204; 246; 270*; 296; 379 ; 445.	27.8
	B	738	
2.	A	204; 252; 275*; 301; 394; 457*.	–
	B	–	
3.	A	205; 245; 276*; 296; 379; 444.	238.7
	B	708	

Табл. 1. Данные фотохимических исследований соединений 1–3 в CH_3CN при 293K (* – плечо).

В ходе фотохимических исследований (табл. 1) выявлено, что введение катионного заместителя в структуру спиропиранов **1** и **3** вызывает батохромный сдвиг длинноволнового максимума поглощения фотоиндуцированного изомера. Интересно, что соединение с атомом хлора в 6'-положении не проявляет фотохромизма, а с атомами брома и фтора в тех же положениях наблюдается высокое значение времени жизни мероцианинового изомера. Также важно, что соединения **1** и **3** поглощают в близкой к ИК диапазону области, причем **1** в этом показателе превзошел известный ранее солевой спиропиран [2].

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-439.2017.3

Литература

- [1] Benard S., E. Reviere, P. Yu Chem. Mater., 2001, 13, № 1, . 159-162.
[2] Патент РФ № 2627358. Перхлораты 1,3,3-триметилспиро[хромен-2,2'-индолина], обладающие фотохромными свойствами// Патент России № 2627358. 2017. Бюл. № 22. / Минкин В.И., Лукьянова М.Б., Лукьянов Б.С. [и др.].

Оценка реакционной способности стеклогерметиков ТОТЭ методами химической термодинамики

А.А. Расковалов¹, Д.А. Крайнова^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}, М.В. Дяденко³

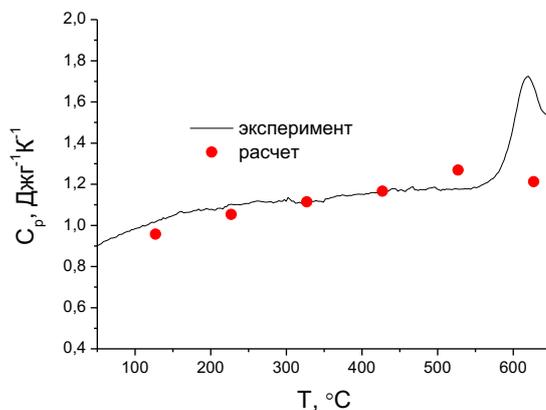
¹ ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, 620137, Академическая, 20

² УрФУ, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

³ БГТУ, Минск, Беларусь, 220006, Свердлова, 13а

эл. почта: other@el.ru

Алюмосиликатные стекла зарекомендовали себя как один из наиболее подходящих материалов для герметизации соединений в твердооксидном топливном элементе (ТОТЭ) [1]. Они выдерживают высокие температуры, окислительную и восстановительные атмосферы, обладают хорошей адгезией к керамическим материалам, а при температурах склейки находятся в вязкотекучем состоянии, что способствует снятию механических напряжений в конструкции ТОТЭ. Кроме того, варьируя состав стекла можно добиться наиболее подходящих значений коэффициента термического расширения. Однако существует проблема образования хроматов щелочных и щелочноземельных металлов за счет взаимодействия стекол с хромсодержащими сталями в окислительной атмосфере [2]. Образование хроматов является нежелательным процессом, диффузия оксида хрома в объем стекла может привести к его деградации и выходу из строя топливного элемента. Целью данной работы является демонстрация возможностей термодинамического подхода для оценки реакционной способности стекол по отношению к различным материалам интерконнекторов в различных атмосферах.



Для термодинамических вычислений реакционной способности при температурах, отличных от комнатной, необходимо знать температурную зависимость теплоемкости. Теплоемкость стекол в интервале температур от 100 °С до температуры стеклования измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что теплоемкость алюмосиликатных стекол подчиняется аддитивному правилу Неймана-Коппа [3] в широком диапазоне температур, сравнение расчетных

величин с экспериментом представлено на рисунке. Результаты вычислений с использованием полученных термодинамических характеристик показывают возможность образования хроматов на границе стекло / хромированная сталь для ряда стекольных составов в присутствии кислорода.

Работа выполнена при поддержке совместного проекта РФФИ и БРФФИ, грант № 17-58-04116 Бел_мол_а (№ гранта с Белорусской стороны - X17PM-033).

Литература

- [1] N. Mahato, A. Banerjee, A Gupta. et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review // *Prog. Mater. Sci.* 2015. 72 [7]. 141-337.
- [2] P.H. Larsen, P.F. James. Chemical stability of MgO/CaO/Cr₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-phosphate glasses in solid oxide fuel cell environment // *J. Mater. Sc.* 1998. 33 [10]. 2499-2507.
- [3] S.A. Khalimovskaya-Churkina, A.I. Priven. Calculation of the Heat Capacity of Oxide Glasses at Temperatures from 100 K to the Lower Boundary of Glass Transition Range // *Glass Phys. and Chem.* 2000. 26 [6]. 531-540.

Извлечение марганца из водных растворов сорбентом на основе природного цеолита

А.Б. Рахым¹, А.Н. Имангалиева¹, Г.А. Сейлханова¹

¹ КазНУ им. Аль-Фараби, Алматы, 050040, проспект аль-Фараби, 71

эл. почта: lovefee@bk.ru

В связи с развитием технологий освоения природных ресурсов планеты очистка сточных вод от различных загрязнителей стала одним из наиболее актуальных направлений для исследований. В число самых опасных загрязнителей входят тяжелые металлы, существующие в водных растворах в виде ионов. Исследование качества природных вод Казахстана показало, что практически в 90% водоемов наблюдается превышение ПДК марганца и фенолов, которые оказывают пагубное влияние на работу легких, сердечно-сосудистой системы, ЦНС, могут вызвать аллергический или мутагенный эффект [1]-[2].

Цеолиты являются отличными адсорбентами для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, а также несмотря на небольшое сродство к органическим загрязнителям наличие постоянного отрицательного заряда в кристаллической структуре делает возможным их модифицирование катионными ПАВ. В свою очередь, такие модифицированные цеолиты показали высокую эффективность в извлечении фенолов [3].

Целью данного исследования является изучение сорбционной активности природного цеолита месторождения Шанканай (Восточно-Казахстанская область), модифицированного катионным ПАВ дидодецилдиметилбромидом аммония (ДДАБ) по отношению к перманганат анионам. Были получены три серии сорбентов, обработанных ПАВ: природный цеолит + ДДАБ, природный цеолит + HCl + ДДАБ, природный цеолит + NaCl + ДДАБ. Результаты анализа методом БЭТ показали, что предварительная обработка цеолита соляной кислотой с последующим модифицированием ПАВ значительно увеличило удельную поверхность сорбента. Однако, обработка хлоридом натрия показала обратный результат. Также было изучено влияние различных концентраций ДДАБ на процесс сорбции металла, концентрации HCl в процессе выщелачивания положительных ионов с поверхности цеолита; pH, температуры, массы сорбента и др. Определены оптимальные условия модифицирования сорбента и процесса проведения сорбции, рассчитаны адсорбционные и кинетические характеристики процесса, различные модели изотерм и механизм сорбции, изучены физико-химические и структурные характеристики сорбента методами СЭМ, БЭТ, рентгено-дифрактометрии, энергодисперсионной спектроскопии, ИК- спектроскопии и др.

Литература

- [1] Т.П. Белова. Адсорбция марганца и свинца натуральным цеолитом из водных растворов. Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 5. 630-635
- [2] РГП «Казгидромет», Департамент экологического мониторинга. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды Казахстана за 2016 год. 2016. 421.
- [3] Qiang Xie, Jie Xie, Zhe Wang, Deyi Wu, Zhenjia Zhang, Hainan Kong. Adsorption of organic pollutants by surfactant modified zeolite as controlled by surfactant chain length. Microporous and Mesoporous Materials. 179. 2013. 144–150

Формирование самоорганизованных наногетероструктур в системе InAs(Sb, P) методом МОГФЭ

В.В. Романов, К.Д. Моисеев, П.А. Дементьев, Э.В. Иванов, В.Н. Неведомский
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26
эл. почта: romanovvv@mail.ioffe.ru

Система твердых растворов In-As-Sb-P является наиболее привлекательной для создания оптоэлектронных приборов, работающих в среднем ИК-диапазоне 3-5 мкм. Характерная особенность данной системы заключается в том, что многокомпонентные твердые растворы InAs(Sb,P) формируются путем замещения анионной части кристаллической решетки эпитаксиального слоя, тогда как катионная часть остается неизменной. На основе разработанной нами оригинальной методики были получены методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОГФЭ) твердые растворы $\text{InAs}_{1-y-x}\text{Sb}_y\text{P}_x$ во всем диапазоне составов ($0 < x < 0.72$) [1,2]. Было обнаружено, что при использовании металлоорганических источников V группы (TMSb, TBAs) наблюдалось модулированное изменение состава твердого раствора вдоль направления эпитаксиального роста вблизи гетерограницы подложка/слой [1]. Установлено, что колебания составов обусловлено наличием гомогенных реакций пиролиза данных соединений в условиях атмосферного давления и различной скоростью формирования диффузионных потоков адатомов через приповерхностный слой. Экспериментально было показано, что изменение концентрации фосфора и сурьмы происходило синхронно, и было обусловлено эффектом самоорганизации изоморфных твердых растворов InAsSbP, обогащенных арсенидом индия, что приводило к формированию квантовых ям [2,3]. Кроме того, в данной системе возможно формирование гетероструктур с самоорганизованными объектами пониженной размерности (квантовыми штрихами (КШ), квантовыми точками (КТ), нанопроволоками и др.) [4,5]. Наногетероструктуры с КТ и КШ InSb были получены методом МОГФЭ как на бинарной матрице InAs, так и на матричном слое InAsSbP, изоморфным с подложкой InAs. Установлено, что управление поверхностными диффузионными процессами при эпитаксиальном осаждении и изменение химии поверхности матрицы играют основную роль в формировании данных нанобъектов.

Литература

- [1] К.Д. Моисеев, В.В. Романов, Ю.А. Кудрявцев. Особенности формирования эпитаксиальных слоев InAsSbP на подложке InAs методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. *ФТТ*. 2016. 58 [11]. 2203-2207.
- [2] В.В. Романов, М.В. Байдакова, К.Д. Моисеев. Эпитаксиальные слои InAsSbP с предельным содержанием фосфора, изоморфные с подложкой InAs. *ФТП*. 2014. 48 [6]. 753-758.
- [3] В.В. Романов, Э.В. Иванов, К.Д. Моисеев. Перестройка спектров электролюминесценции в гетероструктурах II типа n-InAs/n-InAsSbP. *ФТТ*. 2018. 60 [3]. 585-790.
- [4] В.В. Романов, П.А. Дементьев, К.Д. Моисеев. Особенности формирования наноразмерных объектов в системе InSb/InAs методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. *ФТП*. 2013. 47 [3]. 420-425.
- [5] В.В. Романов, П.А. Дементьев, К.Д. Моисеев. Влияние поверхности многокомпонентной матрицы InAsSbP на формирование квантовых точек InSb при наращивании методом МОГФЭ. *ФТП*. 2016. 50 [7]. 927-931.

Появление нестационарных парных дефектов Френкеля при импульсном нагреве твердого тела

А.И. Савватимский^{1,2}

¹ ОИВТ РАН, Москва, 125412; ² Физический институт РАН им. П.Н.Лебедева, Москва
эл.почта: savva@iht.mpei.ac.ru

У всех исследованных нами веществ при импульсном микросекундном нагреве током наблюдается повышенная теплоемкость еще до плавления. Некоторое превышение введенной энергии к моменту начала плавления – идет не в рост температуры, а в рост теплоемкости, то есть в увеличение энергии решетки [1]. Решетка на короткое время становится нестационарной.

В данной работе представлены экспериментальные данные, подтверждающие образование вблизи плавления парных дефектов Френкеля при импульсном нагреве графита [2], карбидов и металлов. Это приводит к незначительному увеличению введенной энергии (около 6-7 % к началу плавления), однако на величине теплоемкости вблизи плавления сказывается существенно, – рост теплоемкости происходит в разы еще до начала плавления.

В качестве примера приведем теплоемкость углерода (рис.1) при импульсном (микросекундном) нагреве анизотропного графита высокой начальной плотности марки HAPG [3]. Еще до плавления (4900 К) теплоемкость круто растет, начиная от $T = 4600$ К.

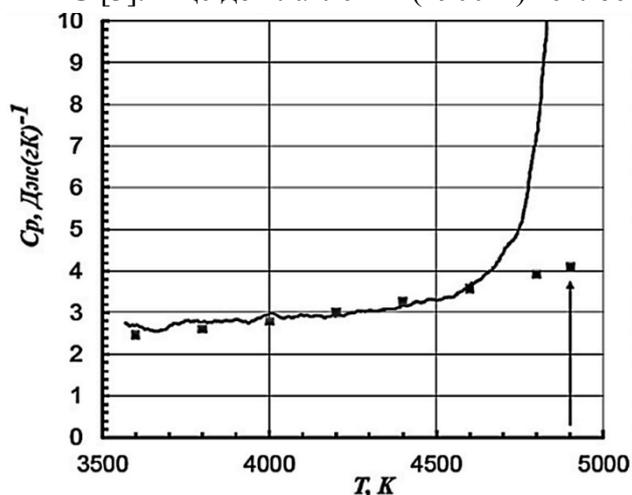


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры для графита HAPG. Сплошная кривая – импульсный эксперимент вплоть до температуры плавления 4900 К. Квадраты – стационарные данные [4] для графита УПВ-1Т; эксперимент только до 3818 К, выше – расчет. Стрелкой отмечена измеренная температура плавления графита HAPG (4900 К); расчетное значение в [4] также равно 4900 К.

Можно предположить, что возникновение нестационарных дефектов возможно во всех быстрых процессах, в том числе и в ударно-волновых экспериментах, сопровождаемых ростом температуры. В этой связи представляет интерес привлечение к прогнозированию свойств металлов и углерода специалистов расчетных работ. Использование идей Я.И. Френкеля в таких расчетах могло бы открыть новую главу в теплофизике нестационарных явлений при высокой температуре.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 14-22-00273-П).

Литература

- [1] Onufriev S.V., Savvatimskiy A.I., Kondratyev A.M. Tantalum melting temperature under fast (microseconds) heating: overheating is not found // High Temperatures-High Pressures, 2014. V. 43, pp. 217–226
- [2] Савватимский А.И. // Плавление графита и свойства жидкого углерода, Москва. Физматкнига (издано по гранту РФФИ). 2014. 257 страниц.
- [3] Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Kondratyev A.M. Capabilities of pulse current heating to study the properties of graphite at elevated pressures and at high temperatures (up to 5000 K) // Carbon, 2016. V. 98. P. 534.
- [4] Бучнев Л.М., Смыслов А.И., Дмитриев И.А., Кутейников А.Ф., Костиков В.И. //
- [5] Теплофизика высоких температур, 1987. Т.25. № 6. С. 1120.

Термическая стабильность наночастиц сульфида серебра как материала микроэлектроники

С.И. Садовников

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: sadovnikov@ihim.uran.ru

Наноструктурированные полупроводниковые сульфиды являются перспективными материалами микроэлектроники. Повышение производительности интегральных схем путем наращивания рабочей тактовой частоты приводит к росту тепловыделения транзисторов. Поэтому важной задачей является определение областей термической стабильности полупроводниковых материалов, потенциально пригодных для работы при повышенной температуре. Одним из таких материалов является наноструктурированный сульфид серебра [1]. Он является полупроводником при температуре ниже 450 К и суперионным проводником при температуре больше 452 К.

Применение наноструктурированного сульфида серебра наиболее перспективно в энергонезависимых устройствах памяти и резистивных переключателях, в которых используются гетеронаноструктуры $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ [2, 3].

Микроэлектронные устройства, элементом которых служит наноструктурированный сульфид серебра, действуют на воздухе в условиях повышенных (до ~400–450 К) температур, при которых может происходить рост наночастиц Ag_2S и изменение их фазового состава и, следовательно, деградация их функциональных электрических и оптических свойств.

В настоящей работе методами высокотемпературной рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света впервые изучено влияние температуры на размер и фазовый состав наночастиц Ag_2S .

Нанопорошки Ag_2S с размером частиц 45–50 нм получены химическим осаждением из водных растворов AgNO_3 , Na_2S и $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ [1]. Синтезированные нанопорошки Ag_2S предварительно в течение 2 час отжигали в вакууме 0.013 Па при температуре 393 К для удаления адсорбированной влаги. Для изучения термической стабильности наночастиц Ag_2S отожженные нанопорошки нагревали на воздухе от комнатной температуры до 453 К, контролируя размер и фазовый состав наночастиц. Отжиг вплоть до температуры 453 К не приводит к росту наночастиц и изменению их фазового состава, что позволяет считать этот диапазон температур областью термической стабильности наносостояния сульфида серебра. Благодаря термической стабильности размера наночастиц электронные устройства на основе наноструктурированного сульфида серебра могут стабильно работать в интервале температур 300–450 К. Рост и рекристаллизация наночастиц Ag_2S и термическое разложение сульфида серебра происходят при температуре выше 470 К/

Исследование выполнено в ИХТТ УрО РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 14-23-00025). Автор благодарит Э.Г. Вовкотруб и А.П. Тютюнника за помощь в работе.

Литература

- [1] S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, A.I. Gusev. Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties. Cham-Heidelberg: Springer Intern. Publ. AG, 2018. 317 pp.
- [2] Z. Xu, Y. Bando, W. Wang, X. Bai, D. Golberg. Real-time *in situ* HRTEM-resolved resistance switching of Ag_2S nanoscale ionic conductor. *ACS Nano* 2010. 4 [5], 2515–2522.
- [3] A.I. Gusev, S.I. Sadovnikov. Structure and properties of nanoscale $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ heterostructures. *Mater. Lett.* 2017. 188, 351–354.

Обработка данных импеданс-спектроскопии методом преобразования эквивалентных схем

Н.А. Секушин

¹ ФГБУН ФИЦ «Коми НЦ УрО РАН» Сыктывкар, 167000, Первомайская, 48

эл. почта: sekushin-na@chemi.komisc.ru

Импеданс-спектроскопия (ИС) широко используется в материаловедении, электрохимии и биологии (биоимпедансная спектроскопия). Важным этапом при обработке получаемых данных является построение эквивалентных схем (ЭС), так как это позволяет перейти от частотных зависимостей (импеданса, емкости, проводимости и др.) к небольшому количеству параметров, не зависящих от частоты. Эта процедура осуществляется с помощью компьютерных программ «EquivCrt» (B.A.Boukamp), «LEVM» (J.R.Macdonald) и ZView (Scribner Associates Inc.). Поскольку структура ЭС заранее не известна, то сначала можно построить «формальную ЭС» (ФЭС), обращая внимание исключительно на точность модели. В ZView имеется два критерия точности: Weighted Sum of Squares (WSS) и Chi-Squared (χ^2). Следует отметить, что на приведенные критерии влияет не только точность модели, но и аппаратная часть установки, шумы и человеческий фактор. ФЭС можно считать построенной, если $\chi^2 < 0.0002$ (при 6 точках на декаду частоты). Недостаток ФЭС заключается в том, что часть параметров имеет не ясный физический смысл. Поэтому далее необходимо преобразовать ФЭС в «структурную ЭС», которая должна быть согласована с физико-химической моделью образца. Это означает, что ЭС должна состоять из электродной и объемной частей, все параметры должны иметь ясный физический смысл (диэлектрическая проницаемость, диэлектрические и омические потери в объеме, электродная емкость и т. д.). Для разделения электродной и объемной частей импеданса необходимо приготовить и исследовать несколько образцов разной толщины. Не зависящие от толщины образца элементы следует отнести к электродной части ЭС. Физически понятные параметры образца, вероятно, можно получить аналитическим методом. Однако, возникают трудности с пространственно-распределенными элементами. Метод преобразования ЭС упрощает анализ экспериментальных данных. Прежде всего, мы составили библиотеку математически эквивалентных двухполюсников (МЭД), которые имеют одинаковые частотные характеристики во всем диапазоне частот. Доказательством математической эквивалентности являются формулы, позволяющие пересчитывать параметры одного двухполюсника из параметров другого [1]. С помощью МЭД осуществляются точные преобразования ЭС. Если присутствуют в ЭС пространственно-распределенные элементы, то полезны также преобразования с понижением точности. Кроме этого, сформулированы признаки некорректных ЭС, параметры которых не могут быть определены из данных ИС.

Эффективность предлагаемой методики продемонстрирована при анализе импеданс-спектров керамики $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\delta}$, имеющей структуру пирохлора, синтез и свойства которой приведены в работе [2]. Для определения объемных характеристик потребовалось 4 преобразования ЭС. Было также установлено, что электродная часть имеет нелинейное сопротивление, типичное для барьера Шотки.

Литература

- [1] Н.А. Секушина. Исправление хаотических искажений в спектрах электрохимического импеданса. Электрохимия. 2016. 52 [4]. 362-368.
[2] Н.А. Секушин, И.В. Пийр. Синтез, структура и релаксационные процессы в ионнопроводящей керамике $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$. Электрохимия. 2011. 47 [6]. 757-765.

Физико-химические свойства водных растворов C_{70} -L-лизин

Е.Б. Серебряков¹, Е.В. Андрусенко¹, К.Н. Семенов¹, Н.А. Чарыков²

¹ СПбГУ, Санкт-Петербург, 198504, Университетский пр, 26

² СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр, 26

эл. почта: e.serebryakov@spbu.ru

Изучение физико-химических свойств производных легких фуллеренов с аминокислотами и пептидами лежат в основе применения в нанобиотехнологии и наномедицине из-за широкого спектра биологической активности: противовирусной, противомикробной, антиоксидантной, нейропротективной, противоопухолевой и мембранотропной [1-7].

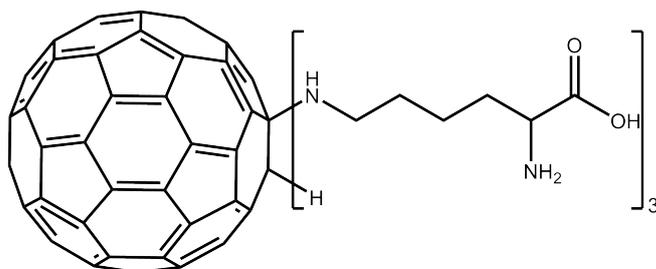


Рис. 1. Структура C_{70} -L-лизин ($C_{70}(C_6H_{14}N_2O_2)_3$)

В рамках данной работы исследованы физико-химические свойства бинарной системы C_{70} -L-лизин ($C_{70}(C_6H_{14}N_2O_2)_3$) (рис. 1), а именно: концентрационные зависимости плотности, вязкости, показатель преломления, удельная электропроводность, размеры ассоциатов, электрофоретические подвижности. Кроме того, нами была использована полуэмперическая модель VD-AS (Virial Decomposition Asymmetric Model), основанная на вириальном разложении избыточной энергии Гиббса по числу молей компонентов. Используя экспериментальные данные о понижении температуры кристаллизации льда, были вычислены концентрационные зависимости избыточных термодинамических функций (активность и коэффициенты активности) компонентов раствора, избыточная энергия Гиббса раствора, а также границы диффузионной устойчивости растворов нанокластеров.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ (16-08-01206). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Методы анализа состава вещества».

Литература

- [1] F. Cataldo, T. Da Ros. Carbon materials: Chemistry and Physics. Medical Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotube. 2008. 1. 411.
- [2] L.B. Piotrovskii, O.I. Kiselev, Fullerenes in biology, Rostok, Saint-Petersburg, 2006.
- [3] K.N. Semenov, N.A. Charykov, V.N. Postnov, V.V. Sharoyko, I.V. Vorotyntsev, M.M. Galagudza, I.V. Murin. Fullerenols: Physicochemical properties and applications. *Progress in Solid State Chemistry*. 2016. 44. 59-74.
- [4] K.N. Semenov, E.V. Andrusenko, N.A. Charykov, E.V. Litasova, G.G. Panova, A.V. Penkova, I.V. Murin, L.B. Piotrovskiy. Carboxylated fullerenes: Physico-chemical properties and potential applications. *Progress in Solid State Chemistry*, 2017. 47-48. 19-36.
- [5] N.O. McHedlov-Petrossyan. Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry. *Chem Rev*. 2013. 113. 5149-5193.
- [6] A.W. Jensen, S.R. Wilson, D.I. Schuster. Biological Applications of Fullerenes. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 1996. 4. 767-779.
- [7] K.N. Semenov, A.A. Meshcheriakov, N.A. Charykov, M.E. Dmitrenko, V.A. Keskinov, I.V. Murin, G.G. Panova, V.V. Sharoyko, E.V. Kanash, Yu.V. Khomyakov. Physico-chemical and biological properties of C_{60} -L-hydroxyproline water solutions. *RSC Advances*. 2017. 7. 15189-15200.

Микроструктура и термоэлектрические свойства несоразмерных слоистых соединений $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_{1.2}\text{NbS}_2$

А.В. Сотников, В.В. Баковец, Н.Г. Наумов, И.Ю. Филатова

ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева, Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева, 3
эл. почта: alevs@inbox.ru

Значительное увеличение спроса на потребление электрической, механической и тепловой энергии стимулирует исследователей разрабатывать новые эффективные преобразователи природного и техногенного тепла в электрическую энергию [1-2]. В частности, большое внимание уделяется производству термоэлектрических композиционных материалов, обеспечивающих низкую теплопроводность (κ) при оптимальной электропроводности (σ) и повышенном коэффициенте термо-ЭДС (S) [3, 4]. Как правило, таким требованиям отвечают полупроводниковые материалы, например, соединения на основе сульфидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и их твердые растворы.

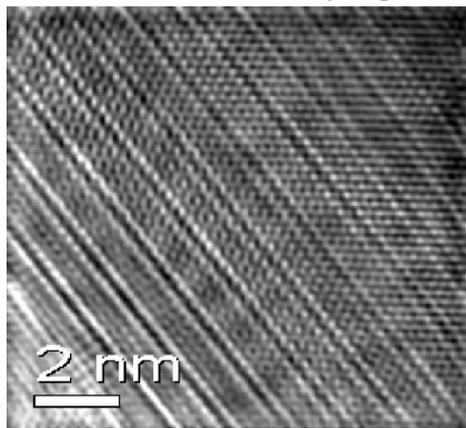


Рис. 1. HRTEM
поликристалла $(\text{GdS})_{1.2}\text{NbS}_2$

Несоразмерные слоистые соединения уже давно рассматриваются как потенциальные кандидаты для термоэлектрических приложений в интервалах средних и высоких температур [5]. В данной работе исследованы поликристаллические материалы на основе сульфидов Gd, Dy и Nb составов $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_{1.2}\text{NbS}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.5, 1$) с несоразмерно слоистой структурой. Получены температурные зависимости трех основных термоэлектрических параметров (S, σ, κ) в интервалах температур 25–600 °С. Из известного выражения добротности материала $ZT = (S^2\sigma/\kappa)T$, рассчитан параметр ZT в диапазоне температур 25-600 °С.

Проведено исследование набором физико-химических методов: РФА, EXAFS, HRTEM, SEM, ИК-, КР-спектроскопии для характеристики полученных соединений. Установлены особенности дальнего и ближнего порядков, дефектности и деформации решетки. Кроме того, проведена оценка перспектив повышения термоэлектрической эффективности несоразмерно слоистых соединений составов $(\text{Gd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{S})_{1.2}\text{NbS}_2$. Для синтезированных твердых растворов полученное значение фактора мощности выше в среднем на $\approx 12-15\%$, а коэффициент теплопроводности ниже на $\approx 8-10\%$ при температуре 600 °С.

Литература

- [1] G.J. Snyder, E.S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature materials*. 2008. 7. 105-114.
- [2] L.E. Bell. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*. 2008. 321. 1457-1461.
- [3] L.D. Zhao, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis. The panoramic approach to high performance thermoelectrics. *Energy and environmental science*. 2014. 6. 251-268.
- [4] F.J. DiSalvo. Thermoelectric cooling and power generation. *Science*. 1999. 285. 703-706.
- [5] P. Jood, M. Ohta, H. Nishiate, A. Yamamoto, O.I. Lebedev, D. Berthebaud, K. Suekuni, M. Kunii. Microstructural control and thermoelectric properties of misfit layered sulfides $(\text{LaS})_{1+m}\text{TS}_2$ ($T=\text{Cr, Nb}$): the natural superlattice systems. *Chemistry of materials*. 2014. 26. 2684-2692

Роль тиолов в жидкофазном синтезе коллоидных квантовых точек InP@ZnS

М.Г. Спирин

ИПХФ РАН, Московская обл., Черноголовка, 142432, Академика Семенова, 1

эл. почта: mx2004@icp.ac.ru

Одним из главных достоинств коллоидных квантовых точек (ККТ) InP является их более низкая токсичность по сравнению с широко распространенными и детально изученными ККТ CdSe. Такие частицы часто получают жидкофазным коллоидным синтезом в присутствии органометаллических прекурсоров [1]. Однако при образовании ККТ InP на их поверхности формируется большое количество поверхностных дефектов, служащих центрами безызлучательной рекомбинации для электронов и дырок. Эти дефекты можно пассивировать наращиванием вокруг InP-ядер дополнительной оболочки из более широкозонного полупроводника типа ZnS. Кроме того, на люминесцентные свойства частиц большое влияние оказывает природа исходных реагентов, используемых в синтезе. В данной работе исследовались ККТ InP@ZnS с интенсивной полосой люминесценции, перестраиваемой в области 500–620 нм, стабилизированные длинноцепочечными аминами. Источником ионов In и Zn служили соответствующие хлориды, а фосфора – трис(диметиламино)фосфин. В качестве прекурсоров серы применяли 1-октантиол (ОТ), 1-додекантиол (ДДТ), 1,6-гександитиол (ГДТ) и их смеси. Такие прекурсоры хорошо растворяются в аминах, а прочная C-S связь обеспечивает медленное выделение серы, способствуя образованию сплошной однородной оболочки вокруг InP-ядер. В то же время было обнаружено, что роль тиолов в жидкофазном синтезе ККТ более многозначна и зависит от длины углеводородной цепи и количества тиольных групп. Тиолы влияют на распределение частиц по размеру, скорость роста оболочки и служат дополнительными стабилизирующими лигандами, что отражается на спектрально-люминесцентных свойствах ККТ. Использование смеси тиолов в оптимальном мольном соотношении позволяет более эффективно влиять на эти свойства. Так, в присутствии монотиолов можно синтезировать ККТ с узкой полосой люминесценции, например, при [ДДТ]:[ОТ]=7:1 ширина полосы уменьшается до величины < 46 нм на полувысоте, что сопоставимо с лучшими результатами, известными в мировой литературе, полученными при использовании трис(триметилсилил)фосфина [2], но квантовый выход люминесценции таких частиц около 0.6. При замене монотиола на дитиол при [ДДТ]:[ГДТ]=7:1 ширина полосы люминесценции ≥ 50 нм, однако их квантовый выход превышает 0.8. Таким образом, используя тиолы различной природы, можно управлять спектрально-люминесцентными свойствами ККТ, что расширяет возможности их применения в различных функциональных материалах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00756).

Литература

- [1] W.-S. Song, H.-S. Lee, J.C. Lee, D.S. Jang, Y. Choi, M. Choi, H. Yang. Amine-derived synthetic approach to color-tunable InP/ZnS quantum dots with high fluorescent qualities. *J. Nanopart. Research*. 2013. 15 [6]. 1750-1759.
- [2] L. Li, P. Reiss. One-pot synthesis of highly luminescent InP/ZnS nanocrystals without precursor injection. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. 130 [35]. 11588-11589.

Равновесие дефектов и транспортные свойства слоистых перовскитоподобных кобальтитов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{6-\delta}$

А.Ю. Сунцов¹, С.Н. Маршеня¹, Б.В. Политов¹, С.А. Петрова², И.А. Леонидов¹,
М.В. Патракеев¹, В.Л. Кожевников¹

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

² ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, 620016, Амундсена, 101

эл. почта: suntsov@ihim.uran.ru

Введение

Изучению свойств сложных оксидов с перовскитоподобной кристаллической структурой в настоящее время уделено большое внимание, поскольку материалы на их основе могут использоваться в качестве функциональных компонентов различных электрохимических устройств. В частности соединения из семейства нестехиометричных по кислороду кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ рассматриваются в качестве мембран для получения чистого кислорода и катодов твердооксидных топливных элементов [1,2]. Однако недостаточная термобарическая стабильность и высокие значения коэффициента термического расширения (КТР) ограничивают их практическое применение в настоящее время, поэтому модификация катионного состава таких оксидов является актуальным направлением исследований. В настоящей работе изучено влияние частичного замещения кобальта алюминием на структуру, равновесие дефектов и электротранспортные свойства.

Эксперимент и результаты

Оксиды из области твердых растворов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{6-\delta}$ получены сжиганием металл-органических прекурсоров. Анализ спектров рентгеновской порошковой дифракции позволил установить предел растворимости алюминия в кобальтите, определить тип кристаллической структуры и рассчитать параметры элементарной ячейки. Дифрактограммы однофазного тетрагонального оксида с наибольшим содержанием допанта $\text{PrBaCo}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$, полученные в интервале температур 25–1000 °С, обработаны методом Ле-Бейля в рамках пространственной группы $P4/mmm$. Методами термогравиметрии и кулонометрического титрования получены температурные зависимости равновесного содержания кислорода в оксидах от его парциального давления в газовой фазе. Установлено, что введение алюминия способствует увеличению термобарической стабильности кобальтитов и удержанию кислорода в кристаллической структуре. В рамках номенклатуры Крегера-Винка разработана теоретическая модель образования и равновесия дефектов, адекватно описывающая сложные изотермические зависимости $\delta = f(p_{\text{O}_2})$, полученные экспериментально. Проведенный анализ показал, что ионы Al^{3+} образуют жесткие кислородные октаэдры в структуре двойного перовскита, препятствующие обмену кислородом между кобальтитами и газовой фазой. Кроме того, это приводит к заметному уменьшению КТР и увеличению электропроводности за счет увеличения концентрации дырочных носителей заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №16–33–60202.

Литература

- [1] R. Pelosato, G. Cordaro, D. Strucchi, C. Cristiani, G. Dotelli. Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells: A brief review. *J. Power Sources*. 2015. 298. 46–67.
- [2] T. Chen, H. Zhao, Z. Xie, N. Xu, Y. Lu. Oxygen permeability of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ – $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{and Y}$) dual-phase ceramic membranes. 2015. 21. 1683–1692.

Формирование металлических кластеров в ромбоэдрических шпинелях

М.В. Таланов

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090, Стачки, 194

эл. почта: tmikle-man@mail.ru

В докладе представлены результаты теоретико-группового исследования механизмов формирования изосимметричных ромбоэдрических фаз шпинелей AlV_2O_4 и $CuZr_{1.86(1)}S_4$ с одинаковым атомным распределением по позициям Уайкоффа. Показано, что различия в кристаллических структурах этих соединений определяются критическим влиянием величины параметра порядка, описывающего реальный (в случае AlV_2O_4) и виртуальный (в случае $CuZr_{1.86(1)}S_4$) фазовые переходы. В результате малых значений собственного параметра порядка, переход из кубической фазы в ромбоэдрическую в AlV_2O_4 связан с относительно небольшими атомными смещениями и формированием гептамеров в В-подрешетке. Виртуальный фазовый переход из кубической фазы в ромбоэдрическую в $CuZr_{1.86(1)}S_4$ индуцируется аналогичным параметром порядка, но со значительно большим его значением, что отражается в гигантских атомных смещениях. Как следствие, в ромбоэдрической структуре $CuZr_{1.86(1)}S_4$ формируются необычные металлические кластеры – “грозди” димеров, которые впервые были нами обнаружены в изоструктурном соединении $CuTi_2S_4$ [1]. Особенностью этого типа металлических кластеров является то, что в их состав входят атомы сразу двух различных геометрически фрустрированных подрешеток структуры шпинели.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16_32_60025 мол_а_дк).

Литература

[1] M.V. Talanov, V.B. Shirokov, V.M. Talanov. Phenomenological thermodynamics and the structure formation mechanism of the $CuTi_2S_4$ rhombohedral phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. 18. 10600-10606.

Анионное допирование протонпроводящих перовскитоподобных сложных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки

Н.А. Тарасова

УрФУ, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

эл. почта: Natalia.Tarasova@urfu.ru

В качестве перспективных материалов, пригодных для использования в качестве электролитического материала твердооксидных топливных элементов и устойчивых в широкой области парциальных давлений кислорода и температур, успешно зарекомендовали себя сложные оксиды с перовскитоподобной структурой. Оптимизация их транспортных свойств достигается путем различного рода замещений. На сегодняшний день наиболее полно изучено катионное допирование. Новым перспективным методом является анионное допирование, которое позволяет открыть принципиально новые пути для модификации структуры и свойств соединений.

Для понимания эффектов влияния аниона-допанта на транспортные свойства и выявление общих закономерностей протонного переноса в работе были исследованы фтор- и хлорзамещенные твердые растворы на основе перовскита $Ba_2CaNbO_{5.5}$ и браунмиллерита $Ba_2In_2O_5$. Исследования проводились с использованием комплекса современных экспериментальных методик, включающего керамический и растворный методы синтеза, методы рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, ИК-, КР-ЯМР- спектроскопии, термического анализа (термогравиметрический, дифференциально-сканирующая калориметрия), метод электрохимического импеданса при вариации температуры, парциального давления кислорода и паров воды.

Установлено, что галогенид-ионы изоморфно замещают ионы O^{2-} и участвуют в тетраэдрической координации металла (индия/ниобия). Показано, что введение фторид-ионов в кислородную подрешетку приводит к сокращению расстояния металл-кислород в экваториальной плоскости. Доказано, что исследованные в работе галогензамещенные сложные оксиды способны к обратимому поглощению паров воды, увеличение концентрации фтора приводит к уменьшению степени гидратации. Определен состав протонсодержащих групп и места их локализации в структуре гидратированных фаз. Установлено, что основной формой нахождения протонов являются кристаллографически неэквивалентные гидроксо-группы.

На основе комплексного исследования транспортных свойств проведен анализ величин и вкладов парциальных проводимостей в зависимости от условий внешней среды и состава твердого раствора. Установлена стабильность галогензамещенных сложных оксидов в широком интервале температур и парциального давления кислорода. Доказано, что они являются протонными проводниками при $p_{H_2O}=2 \cdot 10^{-2}$ атм и $T < 500^\circ C$. Впервые обнаружено, что введение в анионную подрешетку малых концентраций ионов фтора способствует увеличению подвижности как кислорода, так и протонов, и, соответственно, росту протонной проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №16-33-60018

Твёрдый коллоидный раствор в системе TiS_2 - TiSe_2

А.Н. Титов^{1,2}, А.С. Шкварин², А.И. Меренцов¹, Е.А. Сулов², А.А. Титов²

¹ УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

² ИФМ УрО РАН им. М.Н.Михеева, Екатеринбург, 620990, С.Ковалевской, 18

эл. почта: antitov@mail.ru

Слоистые дихалькогениды переходных металлов образуют обширную группу изоструктурных материалов, в пределах которой естественно ожидать возможности формирования твёрдых растворов. Действительно, для многих квазибинарных систем такие растворы были обнаружены, например ZrS_2 - ZrSe_2 [1], HfS_2 - ZrS_2 [2], TiSe_2 - HfSe_2 [3] TiS_2 - TiSe_2 [4] и т.п. Концентрационные зависимости параметров решётки таких растворов подчиняются или близки к закону Вегарда, см. Рис.1 а, что дало основание считать, что они образованы перемешиванием атомов отдельных систем. В то же время никаких термодинамических исследований, способных подтвердить такую точку зрения не проводилось.

Выполненный нами тщательный анализ системы $\text{Ti}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ показал, что в ней наблюдается переход от режима "истинного" твёрдого раствора в диапазоне $0 < x < 0,25$ и $0,75 < x < 1$ к режиму раствора, в котором перемешаны слои TiS_2 и TiSe_2 . Последнее состояние мы назвали "коллоидным твёрдым раствором" - КТР.

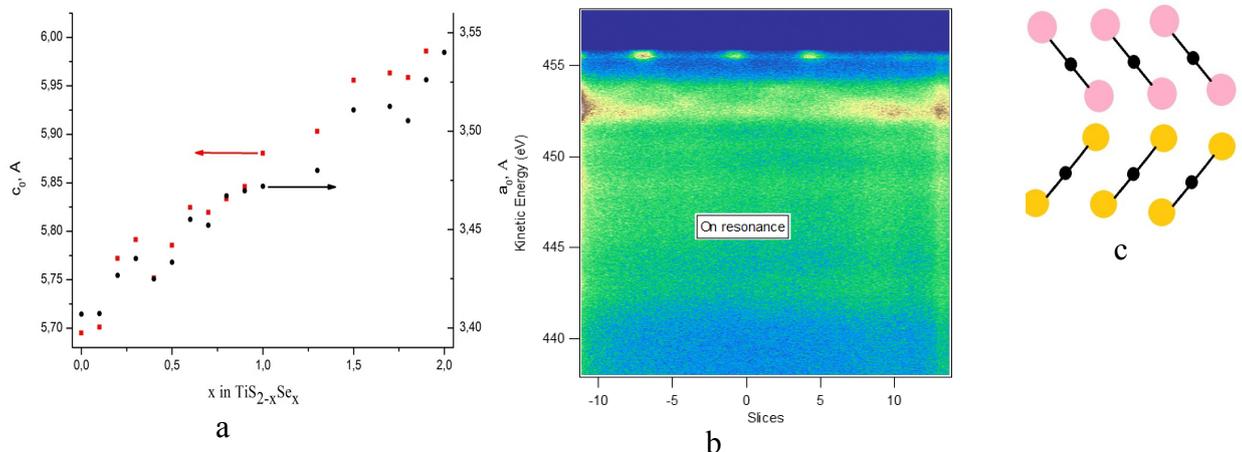


Рисунок 1. а – концентрационная зависимость параметров решётки в системе $\text{Ti}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$; б – ARPES в резонансном $\text{Ti}2p$ - $3d$ режиме для $\text{TiSe}_{0,82}\text{S}_{1,13}$, на уровне Ферми видны сигналы от включений TiSe_2 . с – схема сопряжения слоёв TiSe_2 и TiS_2 в области «коллоидного твёрдого раствора».

Анализ ARPES-спектров, в том числе и с резонансным $\text{Ti}2p$ - $3d$ возбуждением, Рис.1б, позволил оценить размер индивидуальных структурных фрагментов как ~ 100 Å и показал, что они сопряжены когерентно, как показано на Рис.1 с. Интеркаляция благородных металлов приводит к неравномерному их распределению между компонентами такого КТР.

Литература

- [1] H. Wiedemeier, H. Goldman. Mass transport and crystal growth in mixed ZrS_2 - ZrSe_2 system. *J. Less Comm. Met.* 1986. 116 [2]. 389-399.
- [2] J.M. Karanikas et al., Elastic properties of trigonal laminar systems: Brillouin scattering study of $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{S}_2$. *Phys. Rev. B.* 1990. 4 [3]. 1516-1520.
- [3] I. Taguchi Electrical resistivity and Hall effect in the mixed system $\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Se}_2$. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1981. 14. 3221-3229.
- [4] J.A. Wilson Modelling the Contrasting Semimetallic Characters of TiS_2 and TiSe_2 . *Phys. stat. sol. (b).* 1978. 86 [11]. 11-36.

Температурная зависимость кристаллической и электронной структуры купратов

С.Г. Титова¹, А.В. Лукоянов², С.В. Пряничников¹, Л.А. Черепанова¹

¹ ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, 620016, Амундсена, 101

² ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН, 620108, С. Ковалевской, 18

эл. почта: sgitova@mail.ru

По данным структурного анализа с использованием дифракции рентгеновского и нейтронного излучения для порошковых материалов установлено, что для сверхпроводящих купратов высота CuO_5 -пирамид (d_{apical}) имеет минимум температурной зависимости в интервале между $T_1 \sim 150 \text{ K}$ и $T_2 \sim 250 \text{ K}$, см. рисунок 1. Электронная структура рассчитана *ab initio* на основе данных о кристаллической структуре для двух семейств сверхпроводящих купратов, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и $\text{Tl}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Показано, что сжатие апикальной длины связи d_{apical} сопровождается появлением в электронной структуре пика при 0.3 - 0.4 эВ под уровнем Ферми из-за локализации электронных состояний бария и апикального кислорода в вершине CuO_5 - пирамиды [1]. Эти локализованные состояния распадаются при охлаждении ниже $T_1 \sim 150 \text{ K}$. Для антиферромагнитных купратов Y_2BaCuO_5 и BaCuO_2 апикальное расстояние демонстрирует аналогичное поведение. Общие особенности кристаллической и электронной структуры сверхпроводящих и антиферромагнитных купратов обсуждаются.

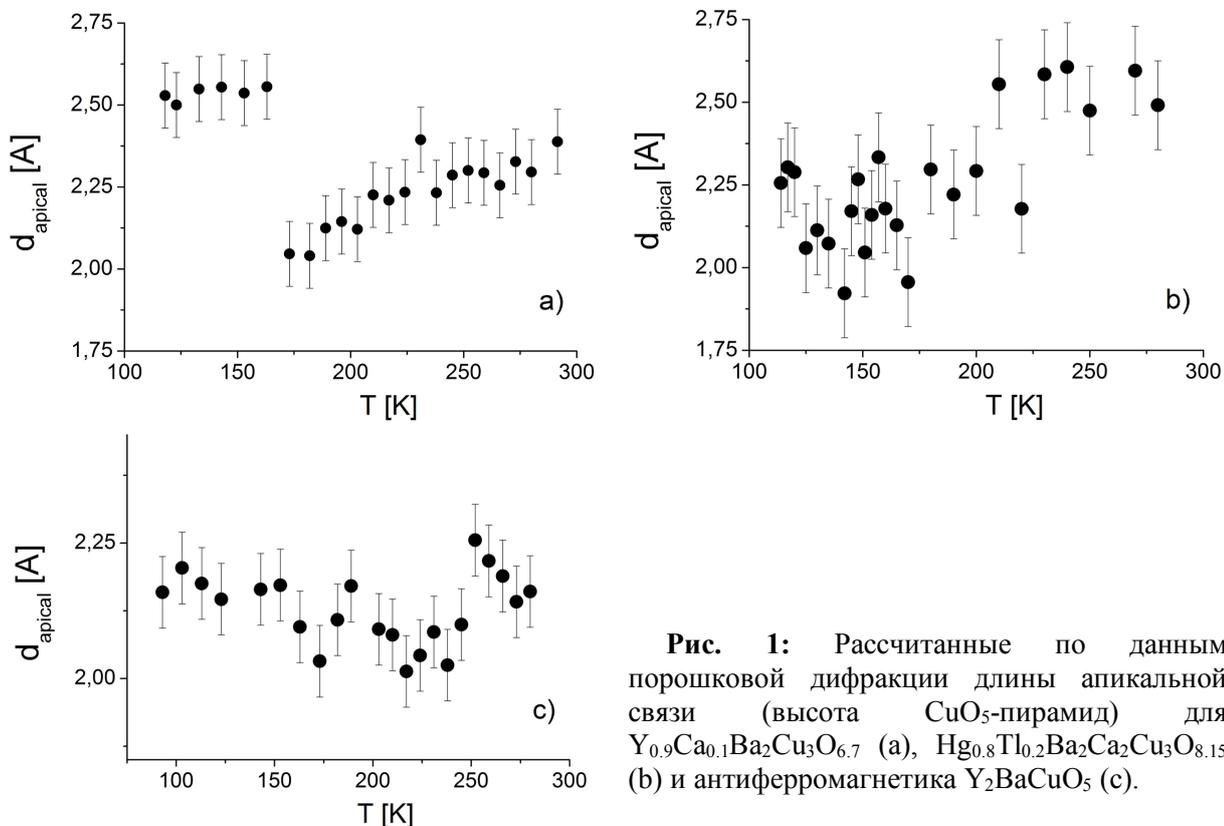


Рис. 1: Рассчитанные по данным порошковой дифракции длины апикальной связи (высота CuO_5 -пирамид) для $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ (a), $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.15}$ (b) и антиферромагнетика Y_2BaCuO_5 (c).

Работа выполнена по государственному заданию № 0396-2015-0075.

Литература

[1] S. G. Titova, A.V. Lukoyanov, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. doi: 10.1007/s10948-017-4455-0.

Термодинамическое моделирование массопереноса через диффузионные мембраны

А.М. Тойкка

Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра химической термодинамики и кинетики, Санкт-Петербург, 198504, Петергоф, Университетский проспект, 26

эл. почта: a.toikka@spbu.ru

Моделирование трансмембранного переноса является одной из классических физико-химических задач. Соответственно, внимание и усилия исследователей всегда были направлены на поиск адекватных решений, обеспечивающих корректное описание данного процесса. Предложенные ранее феноменологические методы описания и моделирования включали элементы теории диффузии, а также другие подходы, например, элементы механики сплошной среды. Развитие методов физико-химических исследований позволило привлечь к анализу трансмембранного переноса некоторые результаты статистической термодинамики или, в последние годы, методы молекулярной динамики. В первой части доклада рассматриваются избранные аспекты феноменологических теорий трансмембранного переноса, связанные с термодинамическими подходами к моделированию процесса. Вторая часть доклада включает обзор существующих теорий массопереноса через мембраны диффузионного типа, то есть через непористые мембраны. Соответствующие мембранные процессы, в первую очередь, первапорация и газоразделение, имеют известную и большую практическую значимость. Существенно, что такой процесс, как первапорация (испарение через мембрану), в наиболее распространенном и принятом в промышленности вакуумном режиме проводится в условиях значительного градиента давления. Это ограничивает возможности применения аппарата равновесной термодинамики, и, соответственно, обусловило развитие эмпирических теорий для описания переноса через диффузионные мембраны. Существенным недостатком этих подходов является, как правило, пренебрежение взаимным влиянием потоков разных компонентов при разделении многокомпонентных смесей.

Наш подход к моделированию и описанию трансмембранного переноса основывается на аппарате неравновесной термодинамики. В докладе представлен один из вариантов развиваемых методов, включающем классические феноменологические уравнения для неравновесных прерывных систем [1]. Основные результаты практических расчетов представлены для первапорации через диффузионные мембраны на основе полимеров гетероароматической структуры. Рассматриваются варианты определения кинетических коэффициентов указанных уравнений и некоторые дополнительные возможности адаптации строгих термодинамических подходов для практических расчетов, в частности, для оценки и вычисления движущих сил трансмембранного переноса. Феноменологические уравнения неравновесной термодинамики, в силу их структуры, позволяют учесть перекрестные явления, взаимное влияние потоков разных веществ в ходе трансмембранного переноса. Результаты работы являются развитием практических аспектов неравновесной термодинамики для исследования свойств мембранных материалов и моделирования трансмембранного переноса.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 16-13-10164).

Литература

[1] A. Toikka. On non-equilibrium thermodynamics approach for the analysis of membrane processes: a case study of pervaporation. Monatshefte fur Chemie. 2018.149. 467-473.

Оптические свойства сплошных слоев и наночастиц Ag на Si

В.А. Толмачев, Ю.А. Жарова

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: tva@mail.ioffe.ru

Исследовано формирование диэлектрической функции ϵ нанослоев Ag на поверхности кремния и выявлены особенности на спектре, связанные с поверхностным плазмонным резонансом. Расчеты реальной ϵ_1 и мнимой функций ϵ_2 , эллипсометрических углов и поляризационных спектров отражения R_p и R_s проведены с использованием основного уравнения эллипсометрии, формул Френеля, метода матриц переноса и модели осциллятора Лоренца. Для композитного слоя (Ag-воздух) использованы приближения эффективной среды Бруггемана и Максвелла-Гарнетта.

Полученный в расчете пик (рис.1а) наблюдается в экспериментальных эллипсометрических данных и спектрах отражения как для слоев Ag в диапазоне толщин 30-80 нм, полученных с помощью магнетронного распыления, так и для слоев наночастиц, осажденных на кремнии химическим способом [1] (рис.1б).

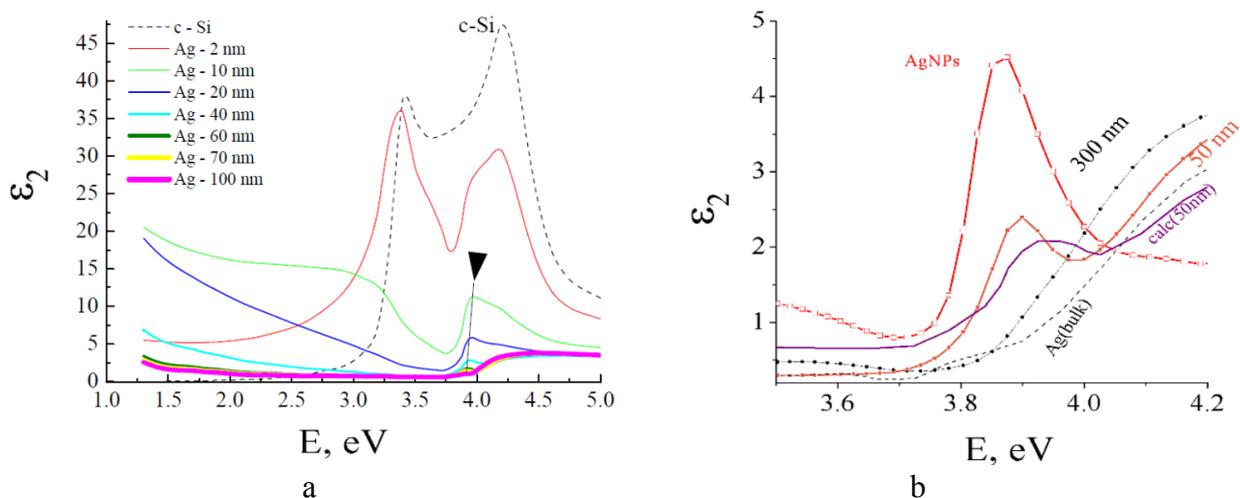


Рис. 1. Спектральная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_2 : а) при модельном росте сплошного слоя Ag различной толщины на подложке из c-Si, б) для экспериментальных пленок Ag (50 и 300 нм) и слоя наночастиц, а также их сравнение с расчетной пленкой (50 нм) и объемным Ag из справочника.

На спектрах ϵ , а также R_p и R_s (полученных из ϵ_1 и ϵ_2), пик с максимумом для $E = 3.87$ эВ ($\lambda = 318$ нм) существенно отличается по форме от спектральных особенностей, связанных с межзонными переходами в Ag для области $E = 4.1$ эВ, что свидетельствует о другой природе оптического отклика. Увеличение в эксперименте амплитуды наблюдаемого резонансного пика для слоя наночастиц по сравнению с расчетами для тонкослойной структуры объясняется дополнительным вкладом плазмонов, локализованных на боковых стенках, которые увеличивают суммарный плазмонный эффект.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-02-01116 А.

Литература

[1] Ю.А. Жарова, В.А. Толмачев, А.И. Бедная, С.И. Павлов. *ФТП*.2018. 52 [3] 333-336.

Особенности получения диэлектрических керамических материалов на основе системы $\text{CaTiO}_3 - \text{LaAlO}_3$

А.В. Травицков¹, Е.А. Тугова², К.А. Ухов¹, Е.А. Ненашева¹

¹ ООО “Керамика”, Санкт-Петербург, 194223, ул. Курчатова, 10

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: travickov@gmail.com

Новые электронные устройства, такие как микроволновые диэлектрические резонаторы, фильтры, антенны требуют применения керамических материалов с оптимальной диэлектрической проницаемостью, определяющей объем устройства и возможность его миниатюризации, а также низкими диэлектрическими потерями в диапазоне СВЧ, высокой стабильностью электрических характеристик в области рабочих температур и частот. Соответствующими диэлектрическими свойствами в микроволновом диапазоне обладают материалы со структурой перовскита на основе системы $\text{CaTiO}_3 - \text{LaAlO}_3$. Получение данных материалов связано со сложностью фазообразования [1-2]. Поэтому важной практической задачей является исследование влияния компонентного состава и технологических факторов на фазовый состав, структуру и свойства микроволновых керамических материалов и изделий.

Данная работа направлена на изучение влияния условий синтеза на формирование и диэлектрические характеристики керамики на основе твердого раствора $(\text{Ca}, \text{La})(\text{Al}, \text{Ti})\text{O}_3$. В работе описаны три варианта твердофазного синтеза материалов на основе фаз со структурой перовскита $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_3$. По первому способу синтез проводили из простых оксидов, по второму способу синтезировали из смеси CaTiO_3 и LaAlO_3 , третий способ синтеза отличался от способа №2 введением избытка Al_2O_3 (2 мас.%) сверх стехиометрии LaAlO_3 при его получении из простых оксидов лантана и алюминия. В качестве методов исследования использованы методы рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеноспектрального элементного микроанализа, определения плотности и диэлектрических характеристик материалов на основе системы $\text{CaTiO}_3 - \text{LaAlO}_3$.

Выявлено, что во всех рассмотренных случаях формирование фазы $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Ti}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{O}_3$ происходит через образование индивидуальных соединений LaAlO_3 и CaTiO_3 путем гетеровалентного замещения без изменения общего числа атомов в элементарной ячейке CaTiO_3 . Определены электрические свойства керамических материалов в СВЧ диапазоне.

Показано, что предложенный в работе новый подход получения керамических материалов на основе системы $\text{CaTiO}_3 - \text{LaAlO}_3$ путем введения избытка Al_2O_3 сверх стехиометрии $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Ti}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{O}_3$ приводит к формированию мелкозернистого материала с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 45$, тангенсом диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4}$, добротностью $Q = 4700$ на частоте $f = 9$ ГГц.

Функциональные характеристики полученных материалов свидетельствуют о перспективности использования их в элементах СВЧ электроники.

Литература.

- [1] Е.А. Тугова, А.В. Травицков, М.В. Томкович, В.В. Соколов, Е.А. Ненашева. Твердофазный синтез и диэлектрические свойства материалов на основе системы $\text{LaAlO}_3 - \text{CaTiO}_3$ // *Журн. прикладной химии*. 2017. 90. 11. 1429-1436.
- [2] Е.А. Nenasheva, L.P. Mudroliubova, N.F. Kartenko. Microwave dielectric properties of ceramics based on $\text{CaTiO}_3 - \text{LnMO}_3$ system (Ln–La, Nd; M–Al, Ga) // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. P. 2443-2448.

Фазовые равновесия, реализующиеся в оксидных системах, включающих ферриты бария

Е.А. Трофимов, Д.А. Винник, О.В. Зайцева, В.Е. Живулин, Д.П. Галкина, А.Ю. Стариков, А.С. Чернуха, С.А. Гудкова, Д.А. Жеребцов, Г.Г. Михайлов
ФГАОУ ВО ЮУрГУ (НИУ), Челябинск, 454080, пр. им. В.И. Ленина, 76
эл. почта: tea7510@gmail.com

Интерес к оксидным системам, включающим ферриты различных металлов (в частности, гексаферрит бария, стронция, свинца), связан, помимо прочего, с тем, что они являются основой технологии получения из оксидных расплавов магнитных материалов, перспективных с точки зрения науки и промышленных приложений. В настоящее время ферриты востребованы в таких отраслях, как информационно-телекоммуникационные системы (связь наземная и космическая, радиолокация, радионавигация); разработка новой электронной компонентной базы для миллиметрового и терагерцового диапазонов; разработка устройств радиофотоники; элементы приборов общего и специального назначения для СВЧ, миллиметрового и терагерцового диапазонов (фильтры, фазовращатели, вентили, генераторы, шумоподавители и др.); устройства магнитной записи и хранения информации и др.

Применение оксидов-растворителей при выращивании кристаллов гексаферритов из оксидного расплава дает возможность существенно снизить температуру процесса выращивания (по нашим данным до величин ниже 1300°C), что сильно упрощает условия проведения этого процесса. При этом многокомпонентные оксидные системы вида $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{R}_n\text{O}-\dots$, которые лежат в основе этой технологии, слабо изучены и включают в себя малоисследованные фазовые равновесия, изучение которых представляет и самостоятельный научный интерес, и практическую ценность.

Недостаток имеющейся к настоящему времени информации по интересующим нас системам диктует необходимость определения и уточнения значений ряда модельных параметров, необходимых для расчёта фазовых диаграмм, что вызвало необходимость проведения экспериментальных работ по изучению фазовых равновесий в исследуемых системах. Экспериментальное изучение проводили методами дифференциального термического анализа, методами рентгеноспектрального и рентгенофазового исследования закалённых образцов, отобранных из расплавов различных составов при различных температурах.

Анализ собственных и литературных экспериментальных данных позволил сформировать базу согласованных термодинамических данных, позволяющую адекватно описывать фазовые равновесия в изученных системах. Используя полученные результаты, рассчитаны координаты линий фазовых равновесий для фазовых диаграмм систем $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{FeO}$, $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$, $\text{BaO}-\text{PbO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{PbO}$, $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$, $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{PbO}$, $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и др. В процессе расчёта использованы возможности программного пакета «FactSage» производства «Thermfact» (Канада) и «GTT Technologies» (Германия). Рассчитанные в процессе работы фазовые диаграммы представлены как в виде $T-x$ диаграмм, так и в форме поверхностей ликвидуса, связывающих состав оксидного расплава с составом равновесных твёрдых оксидных фаз.

Результаты работы могут быть использованы для последующего анализа более сложных систем и выработки рекомендаций по совершенствованию процесса выращивания кристаллов гексаферрита бария из оксидного расплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-08-01043, а также при поддержке Министерства науки и образования России в рамках выполнения государственного задания (код проекта 4.1346.2017/4.6).

Развитие квантово-механического подхода для расчетов энергий связи и модулей упругости σ - и C14 Лавес - фаз в системах Fe-(Cr, V, Mo, W)

А.Л. Удовский

ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва, 119991, Ленинский проспект, 49

эл. почта: udovsky@imet.ac.ru

Разработан метод применения квантово-механического подхода для расчетов полной энергии связи, полного давления, объемного модуля упругости и его производной по давлению для фаз с 2 внешними степенями свободы, на примере C14 Лавес - и Sigma – фаз бинарных систем на основе железа.

Наличие дисперсных Лавес-фаз в матрице подавляет рост зерен в Fe-Cr-(Mo,W) ОЦК сплавах, что позволяет обеспечить высокотемпературную прочность материалов при условиях их эксплуатации препятствующих коагуляции дисперсных фаз Fe₂Mo и/или Fe₂W.

Принимая во внимание тетрагональную симметрию Лавес-фазы (λ) со структурой C14 химического соединения Fe₂Mo мы разработали новую методику расчета энергии связи, давления, объемного модуля упругости и его производной по давлению в зависимости от двух внешних степеней свободы (“a” и отношения $\eta=c/a$, где a и c – параметры решетки λ или Sigma-фазы) для использования пакета квантово-механических расчетов WIEN2k.

Учитывая, что объем кристаллической решетки λ -фазы равен

$$V(\lambda) = (\sqrt{3} / 2)a^2c = (\sqrt{3} / 2)a^3\eta,$$

тогда согласно определению полное давление равно

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} = -(1/V) * \left\{ 3 \left(\frac{\partial \ln a}{\partial E} \right)_\eta + \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial E} \right)_a \right\}^{-1}$$

Аналогичные формулы получены для объемного модуля упругости и полной производной от объемного модуля по двум переменным. Поскольку численный коэффициент в выражении для объема после дифференцирования логарифма объема выпадает, поэтому полученные соотношения справедливы как для C14 Лавес-, так и для Sigma-фаз. Вообще говоря, разработанный метод справедлив для фаз, объемы кристаллических решеток которых описываются несколькими внешними степенями свободы (параметрами кристаллических решеток). Разработанная методика была успешно апробирована в нашей работе [1].

Исследования были поддержаны грантом ОХНМ Президиума РАН III.5.2.

Литература

[1] А.Л.Удовский, Д.А.Васильев. Квантово-механические расчеты энергии образования и модуля упругости ферромагнитной C14 Лавес-фазы Fe₂Mo. Тезисы докладов “XII симпозиума «ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ», 2018. (21 -27 мая, г. Санкт-Петербург).

Квантово-механические расчеты энергии образования и модуля упругости ферромагнитной C14 Лавес-фазы Fe₂Mo

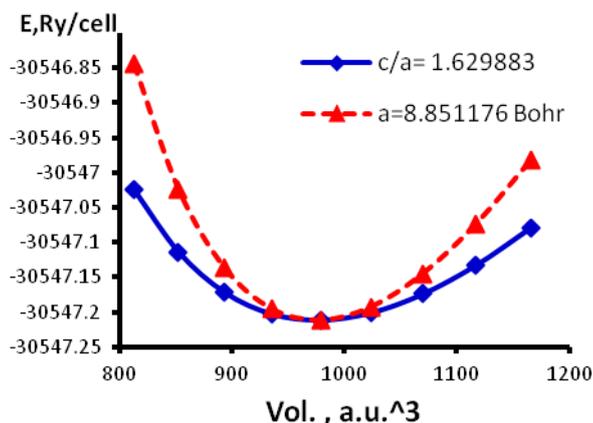
А.Л. Удовский, Д.А. Васильев

ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва, 119991, Ленинский проспект, 49

эл. почта: vasilyev-d@yandex.ru

Проведены квантово-механические расчеты энергий связи и объемных модулей упругости как ферромагнитной Лавес-фазы Fe₂Mo со структурой C14, так и ферромагнитных ОЦК и C14-фаз Fe и парамагнитных ОЦК и C14-фаз Mo. Учет магнетизма позволил получить отрицательную величину энтальпии образования C14-фазы Fe₂Mo в качественном согласии с экспериментальными данными.

Принимая во внимание тетрагональную симметрию Лавес-фазы (λ) со структурой C14 химического соединения Fe₂Mo применили разработанную в [1] новую методику расчета энергии связи, давление и модулей упругости в зависимости от двух аргументов (“a” и отношения $\eta=c/a$, где a и c – параметры решетки λ -фазы) с использованием пакета



квантово-механических расчетов WIEN2k. Использовали радиусы muffin-tin 1,97 и 2,06 для атомов в чистом Fe и Fe в соединении Fe₂Mo, 2,15 и 2,37 в чистом Mo и Mo в соединении Fe₂Mo соответственно. Оптимизацию энергии связи проводили по разным “координатам”: по параметру a при условии $\eta=const$, затем по η при условии $a=const$ до практически полного совпадения минимальных значений энергии связи, вычисленным по разным направлениям. На рис. представлены результаты расчетов для

ферро-магнитной (ФМ) виртуальной C14 фазы чистого Fe. Рисунок демонстрирует зависимости энергий связи от объема, вычисленные по разным направлениям и, следовательно, разные значения объемных модулей упругости (разные кривизны). Провели успешное тестирование по расчетам разностей структурных энергий между парамагнитной (ПМ) C14 и ФМ ОЦК Fe и между ПМ C14 и ПМ ОЦК Mo согласно [2]. Аналогичные расчеты провели для энергии связи и объемных модулей упругости для ФМ λ -фазы Fe₂Mo. Учет магнетизма позволил рассчитать энтальпию образования $\Delta H_f(Fe_2Mo) < 0$ для основного состояния ФМ λ -фазы Fe₂Mo относительно ФМ ОЦК Fe и ПМ ОЦК Mo, что соответствует термодинамической стабильности ФМ λ -фазы Fe₂Mo в согласии с фазовой диаграммой системы Fe-Mo в отличие от результатов работы [3], в которой получено $\Delta H_f(Fe_2Mo) > 0$, что противоречит экспериментальным данным.

Исследования были поддержаны грантом ОХНМ Президиума РАН III.5.2.

Литература

- [1] А.Л. Удовский. Развитие квантово-механического подхода для расчетов энергий связи и модулей упругости sigma- и C14 Лавес-фаз в системах Fe-(Cr,V,Mo,W). Тезисы XII симпозиума «ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ», 21-27 мая 2018г. Санкт-Петербург.
- [2] M. Sluter. Ab initio lattice stabilities of some elemental complex structures. *CALPHAD* 30 (2006) 357–366
- [3] J. Pavlu, M. Sob. Ab initio Study of C14 Laves phases in Fe-based systems. *J. Min. Metall. Sect. B –Metall.* 48 (3) B (2012) 395-401.

Гидротермальный синтез наностержней MoO_3

З.А. Фаттахова^{1,2}, Г.С. Захарова²

¹ УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620062, Мира, 28

² ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: fattahova.zilara@yandex.ru

Внимание к триоксиду молибдена значительно возросло за последние несколько лет ввиду его широкого применения в различных областях. Триоксид молибдена предложен для использования в качестве катализаторов, полевых транзисторов, газовых датчиков и электродов литий-ионных батарей. Существует несколько полиморфных модификаций MoO_3 : термодинамически стабильная α -форма и метастабильная h -форма.

Целью настоящей работы является синтез, аттестация, исследование ионоселективных свойств наноразмерного MoO_3 . Триоксид молибдена синтезировали гидротермальной обработкой реакционной массы, представляющей собой раствор пероксомолибденовых кислот и щавелевой кислоты, при температуре 160°C в течении 24 часов. Структура, морфология, текстурные и термические свойства MoO_3 были изучены с использованием рентгенофазового, ИК-, КР-спектроскопического методов анализа, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрии, а также метода адсорбции азота.

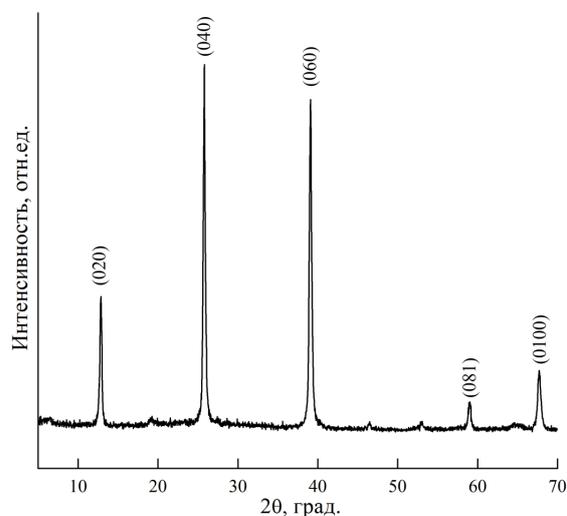


Рис. Рентгенограмма MoO_3

По данным РФА соединение кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой $Pbnm$ и параметрами элементарной ячейки $a = 3.989(8) \text{ \AA}$, $b = 13.834(2) \text{ \AA}$, $c = 3.698(1) \text{ \AA}$, $V = 204.126 \text{ \AA}^3$ (рис.). Интенсивные дифракционные пики, относящиеся к плоскостям $(0k0)$, указывают на преимущественный рост MoO_3 -стержней в данном направлении. Коэффициент преимущественной ориентации составляет 70 %. Согласно СЭМ частицы триоксида молибдена имеют стержневую морфологию и склонны к агломерации. Диаметр стержней составляет 90 - 480 нм, а длина - несколько мкм. На спектре КР наблюдаются полосы 994, 818, 666, 378 337 и 337, которые соответствуют орторомбической модификации MoO_3 . На ИК-

спектре MoO_3 наблюдаются пики валентных колебаний характерных для молибден-кислородных связей. Интенсивная полоса при 991 см^{-1} относится к валентным колебаниям кратной $\text{Mo}=\text{O}$ -связи. Поглощение ИК-излучения при 870 см^{-1} характеризует валентные колебания мостиковых OMo_2 связей, а при 559 см^{-1} - колебания OMo_3 . Площадь удельной поверхности и преимущественный размер пор для MoO_3 составляет $17.62 \text{ м}^2/\text{г}$, $\sim 40 \text{ нм}$, соответственно. Полученное соединение исследовали в качестве ионоселективного материала для определения pH и ионов щелочных металлов в растворе. Установлено, что электрод проявляет катионную функцию в интервале $1 \leq \text{pH} \leq 5$ с угловым коэффициентом близким к теоретическому значению. Твердофазный электрод на основе MoO_3 достаточно селективен к ионам калия в присутствии двухзарядных катионов.

Работа выполнена при поддержке проекта Президиума УрО РАН № 18-10-3-32.

Экспериментальное и теоретическое исследование твердых растворов замещения в системе $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{S}_2$ ($0 < x < 0.20$)

В.Е. Федоров¹, А.Ю. Леднева¹, А.Н. Еняшин², С.А. Далматова¹, А.Д. Федоренко¹,
Л.Н. Мазалов¹, И.П. Асанов¹

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, просп. акад. Лаврентьева, 3

² ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, ул. Первомайская, 91

эл. почта: fed@niic.nsc.ru

Дисульфид молибдена MoS_2 является наиболее типичным представителем широко известного семейства слоистых дихалькогенидов переходных металлов MQ_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Материалы на основе MoS_2 перспективны для разнообразных применений. Электронные свойства таких материалов можно подстраивать под конкретные задачи допированием, замещая как атомы металла $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{Q}_2$, так и халькогена $\text{MQ}_{2-y}\text{Q}'_y$. Подобная модификация свойств открывает широкие возможности по получению материалов с требуемыми характеристиками. В данной работе нами исследованы свойства образцов на основе дисульфида молибдена, допированных рением $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{S}_2$ или ниобием $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$ ($0 < x < 0.20$). Установлено, что допирование неизовалентными атомами из другой группы - замещение Mo^{4+} (d^2) на Re^{4+} (d^3) или Nb^{4+} (d^1) - приводит к сильному изменению электронных свойств твердых растворов $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Re}$).

Серия образцов с общей формулой $\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Nb}$, $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20) синтезирована методом высокотемпературного ампульного синтеза с выдержкой продуктов при температуре 850°C в течение шести суток. Фазовый и химический состав подтвержден методами рентгенофазового анализа, энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, методами ИК-, КР-спектроскопии и магнетохимии. Рентгеновские фотоэлектронные спектры $\text{Mo}3d$, $\text{S}2p$ и $\text{Re}4f$ для MoS_2 , NbS_2 , ReS_2 и допированных образцов разложены на компоненты гауссово-лоренцевой формы с использованием литературных и справочных данных. Квантово-химические расчеты относительной стабильности твердых растворов $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{S}_2$ и $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$ проведены методом DFTB.

Строение и свойства полученных твердых растворов обсуждены на основе совокупности экспериментальных данных и теоретических расчетов. Для системы $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{S}_2$ важным аргументом являются их диамагнитные свойства, которые свидетельствуют о том, что в данных твердых растворах атомы рения не изолированы даже при низких концентрациях допанда, а взаимодействуют друг с другом через систему металл-металл связей. Именно такое взаимодействие и приводит к диамагнетизму допированных фаз. Причина данного эффекта связана с высокой склонностью рения к кластерообразованию, которое проявляется и в твердых растворах $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{S}_2$. Наши квантово-химические расчеты подтверждают такую возможность.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 14-13-00674).

Халькогениды молибдена и ниобия со стехиометрией M_2Q_3 : от объемных образцов к наноструктурированным материалам

В.Е. Федоров^{1,2}, М.Н. Козлова¹, А.Н. Еняшин³, Е.Д. Грайфер¹, В.А. Кузнецов¹

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, просп. акад. Лаврентьева, 3

² НГУ, Новосибирск, 630090, ул. Пирогова, 2

³ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, ул. Первомайская 91

эл. почта: fed@niic.nsc.ru

Халькогениды переходных металлов со слоистой и цепочечной структурой, такие как ди-, три- и тетрахалькогениды, в последнее время активно исследуются. Повышенное внимание к этим материалам обусловлено их электронными, сенсорными, каталитическими и другими интересными свойствами. Значительно меньшее внимание в научной литературе уделено некоторым другим халькогенидам, например, соединениям со структурой типа Mo_2S_3 . Целью данной работы является систематическое исследование свойств халькогенидов переходных металлов со стехиометрией металл:халькоген, равной 2:3, в объемном и наноразмерном состоянии.

В бинарных системах M-Q (M = Mo, Nb; Q = S, Se) кристаллизуются соединения двух принципиально различных структурных типов, но отвечающих одинаковой стехиометрии – структуры M_2Q_3 (пространственная группа P21/m), содержащие бесконечные зигзагообразные металлоцепочки, и $Mo_{0,33}MQ_2$ (P63/mmc), которые представляют собой интеркалированные соединения, в которых «избыточные» атомы металла $Mo_{0,33}$ располагаются между слоями MQ_2 в структурах дихалькогенидов. В структурном типе M_2Q_3 кристаллизуются только два соединения: Mo_2S_3 и Nb_2Se_3 , в то время как структуры интеркалятов формируются в системах Mo-Se, Nb-Se и Nb-S. В данной работе с привлечением квантово-химических расчетов проведено исследование структурных и электронных свойств как известных, так и гипотетических фаз, отвечающих стехиометрии 2:3.

Особое внимание уделено изучению процессов переведения объемных образцов соединений со структурой M_2Q_3 (на примере Mo_2S_3) в наноразмерное состояние в виде ультратонких пленок. Кристаллохимический анализ показал, что структуру Mo_2S_3 можно рассматривать как квазислоистую с предпочтительным направлением расщепления кристалла вдоль плоскостей (-101). Квантово-химические расчеты показали возможность взаимодействия образующейся поверхности с молекулами растворителей (ДМСО, вода) посредством хемосорбции. Эксперименты по диспергированию образцов Mo_2S_3 ультразвуком в органических растворителях подтверждают, что этот материал способен образовывать коллоидные дисперсии, содержащие наноразмерные листы Mo_2S_3 толщиной 5 – 30 нм с латеральными размерами 100 – 400 нм. В качестве примера потенциального применения коллоидов Mo_2S_3 , пленки, полученные фильтрованием дисперсий, изучены в качестве газовых сенсоров по отношению к влажности и летучим органическим веществам [1].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 17-03-00074 А) и ФАНО России.

Литература

[1] M.N. Kozlova, A.N. Enyashin, E.D. Grayfer, V.A. Kuznetsov, P.E. Plyusnin, N.A. Nebogatikova, V.I. Zaikovskii, V.E. Fedorov. DFT study and experimental evidence for the sonication-induced cleavage of molybdenum sulfide Mo_2S_3 in liquids. *J. Mater. Chem. C*. 2017. 5. 6601-6610.

Синтез мезопористых кремнезёмов, модифицированных переходными металлами, и исследование их адсорбционных свойств

Е.О. Филиппова, Р.В. Шафигулин, А.В. Буланова

Самарский национальный исследовательский университет имени академика

С.П.Королева, Самара, 443086, Московское шоссе, 34

эл.почта: fileona@mail.ru

За последние годы возрос интерес к мезоструктурированным материалам кремния. Эти материалы имеют регулярные цилиндрические поры с перестраиваемым диапазоном диаметра пор от 2 до 50 нм и, следовательно, большую площадь поверхности (700-1500 м²/г), а также высокую химическую и термическую стабильность, что делает их пригодными для использования в адсорбции, катализе, химическом разделении и использовании в сфере биотехнологий. Широко известными мезопористыми материалами кремнезёма являются SBA, SBA-15, SBA-16, MSU и FDU-12, а также MCM-41, MCM-48 и MCM-50. Эти мезопористые силикагели являются высокоупорядоченными, имеют большую удельную площадь поверхности и гексагональную решетку. Для придания MCM каталитических свойств их модифицируют наночастицами металлов.

Целью настоящей работы явилось синтезирование темплатным методом мезопористых структурированных материалов типа MCM и исследование методом обращенной газовой хроматографии их адсорбционных свойств.

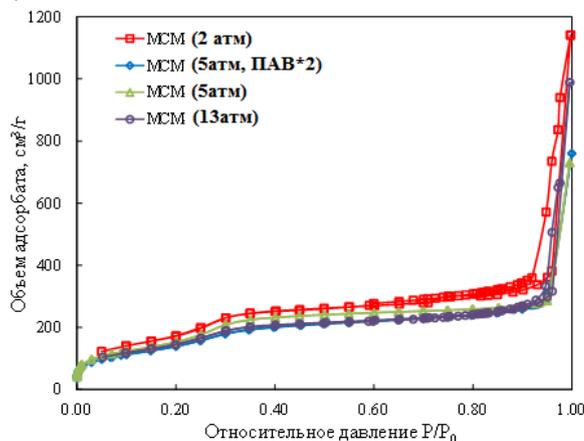


Рисунок 1. Изотермы адсорбции и десорбции для четырех образцов синтезированных MCM.

Композиты сегнетоэлектрик-ферромагнетик - новые твердотельные хладагенты

И.Н. Флёрв^{1,2}, Е.А. Михалева¹, А.В. Карташев^{1,3}, М.В. Горев^{1,2}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН., Красноярск, 660036, Академгородок, 50 стр.38

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660041, пр. Свободный, 79

³ Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева, Красноярск, 660049, Ады Лебедевой, 89

эл. почта: flerov@iph.krasn.ru

Калорические эффекты (КЭ) в ферроидных твердых телах (ферромагнетиках, сегнетоэлектриках, сегнетоэластиках), связанные с изменением энтропии и/или температуры при варьировании напряженности внешних полей (электрического, магнитного, механических напряжений), наиболее ярко выражены в области фазовых переходов. Возрастающий в последнее время интерес к исследованию электро-(ЭКЭ), магнето(МКЭ)- и баро(БКЭ)-калорического эффектов обусловлен, с одной стороны, тем, что они являются высокоинформативным инструментом при исследовании природы и фундаментальных свойств материалов, с другой – ферроики, обладающие большой калорической эффективностью, рассматриваются в качестве перспективных твердотельных хладагентов для использования в микро- и макрорефрижераторах [1]

Результаты исследований парных КЭ в ферромагнетике $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (МКЭ и БКЭ) [2] и сегнетоэлектрике PbTiO_3 (ЭКЭ и БКЭ) [3] показали, что одновременное использование двух полей разной природы приводит к увеличению калорической эффективности ферроидных материалов. С этой точки зрения, мультиферроики, в частности композитные, представляют особый интерес, так как характеризуются, как минимум, двумя параметрами порядка из трех (поляризация намагниченность, деформация), между которыми возможно прямое и/или опосредованное взаимодействие.

В настоящей работе представлены результаты исследования ЭКЭ, МКЭ и БКЭ в керамических мультиферроидных композитах $(x)\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3 - (1-x)\text{PbTiO}_3$. Установлено оптимальное соотношение между концентрациями компонентов, приводящее к росту интенсивных КЭ. Анализ калорической и мультикалорической эффективности, а также относительной мощности охлаждения композитов в сравнении с исходными соединениями и другими композитными структурами показал, что композиты ферромагнетик-сегнетоэлектрик являются перспективными твердотельными хладагентами для использования в моно- и мультикалорических циклах охлаждения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта N 17-42-240076 p_a.

Литература

- [1] N.A. Zarkevich, D.D. Johnson, V K Pecharsky. High-throughput search for caloric materials: the CaloriCool approach. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. 51. 024002 (11pp).
- [2] A.V. Kartashev, E.A. Mikhaleva M.V. Gorev, E.V. Bogdanov, A.V. Cherepakhin, K.A. Sablina, N.V. Mikhashonok, I.N. Flerov, V.N. Volkov. Thermal properties, magneto- and barocaloric effects in $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ single crystal. *J.Appl. Phys.* 2013. 113. 073901 (1-6),
- [3] Е.А. Михалева, И.Н. Флёрв, М.В. Горев, М.С. Молокеев, А.В. Черепяхин, А.В. Карташев, Н.В. Михашенок, К.А. Саблина. Калорические характеристики PbTiO_3 в области сегнетоэлектрического фазового перехода. *Физика Твёрдого Тела.* 2012. 54 [9]. 1719–1726.

Физико-химические свойства наноструктурированной оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{MgO}$, полученной электрохимическим методом

А.И. Хайруллина, Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
420015, г. Казань, ул. К.Маркса, д.68

эл. почта: alina17xaj@mail.ru

Высокодисперсные алюмоксидные системы, являются основой при создании современных керамических материалов с улучшенными механическими и эксплуатационными свойствами [1]. Для регулирования пористости и размеров зерен в таких системах применяют добавки в виде оксидов Zr, Mg и Y, которые за счет контролируемых фазовых превращений позволяют снизить температуру спекания [2].

Электрохимический метод, основанный на процессах анодного растворения Al и введения в электролит ионов Zr и Mg позволяет получать оксидную систему $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$ из частиц с размерами в диапазоне 20-80 нм пластинчатой формы с закругленными углами. Установлено, что в результате термообработки полученной системы протекают сложные фазовые превращения, которые способствуют формированию шпинели (Al_2MgO_4) и стабилизации фазы t- ZrO_2 (рис. 1).

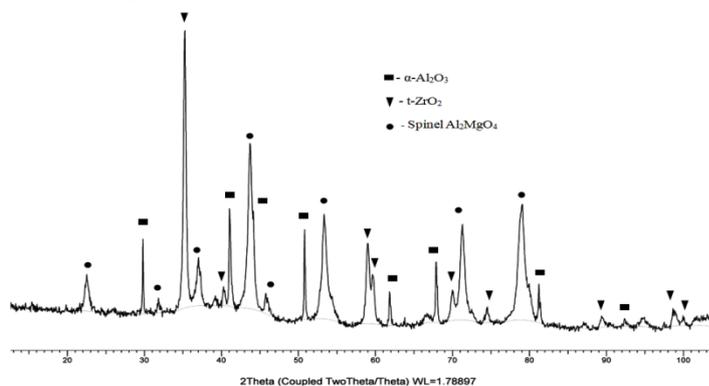


Рисунок 1 – Дифрактограмма тройной оксидной системы ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$) при температуре 1100 °С

Таким образом, в результате проведенных исследований электрохимическим методом получены предшественники алюмоксидных систем. Показана возможность их модификации ионами Zr(IV) и Mg(II) в процессе электрохимического соосаждения в условиях воздействия постоянного электрического поля. Установлено, что варьирование условий электролиза позволяет управлять размерами частиц и фазовым составом.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01274)

Литература

[1] Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В., Хайруллина А.И. Технология получения бинарных оксидных систем алюминия и циркония // Химическая технология. – 2017. – Т.18. – №.8. – С. 367-376.

[2] Подзорова Л.И., Шворнева Л.И., Ильичева А.А., Аладьев А.А., Пенькова О.И. Микроструктура и фазовый состав образцов системы $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированных MgO и Y_2O_3 // Неорганические материалы. – 2013. – Т.49. – № 4. – С.389–394.

***In situ* исследование восстановления железо-медных оксидных катализаторов методами XANES и EXAFS**

А.М. Цапина¹, А.А. Сараев¹, А.В. Федоров¹, А.Л. Тригуб², Я.В. Зубавичус², В.В. Каичев¹

¹ Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 5

² НИЦ «Курчатовский институт», Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, 1

эл. почта: amtsapina@catalysis.ru

Газификация твердых топлив и последующее каталитическое окисление продуктов газификации позволяет перерабатывать низкосортные виды топлива, такие как бурый уголь, торф, а также различные промышленные отходы (осадки очистных сооружений, отходы деревообработки и т.п.). При каталитическом сжигании образуется значительно меньшее количество вредных веществ, в отличие от традиционного сжигания топлив. Композитные катализаторы CuFeAl являются наиболее перспективными для данного процесса, поскольку демонстрируют высокую активность и селективность в каталитическом окислении продуктов газификации твердых топлив. Более того, композиты на основе оксидов CuO, Fe₂O₃ и Al₂O₃ обладают высокой механической прочностью, что позволяет увеличивать срок службы катализатора и использовать их в установках с «кипящим» слоем катализатора. Использование в составе дешевых нетоксичных компонентов делает такие катализаторы недорогими и привлекательными с точки зрения экологии. Поскольку монооксид углерода является основным продуктом газификации твердых топлив, для успешной разработки и улучшения катализаторов CuFeAl необходимо понимание механизма протекания реакции окисления СО на их поверхности.

Целью данной работы было *in situ* исследование структуры и химического состава композитов на основе оксидов CuO, Fe₂O₃ и Al₂O₃. Исследования проводились в потоке чистого СО в широком диапазоне температур с помощью методов спектроскопии рентгеновского поглощения XANES/EXAFS. Отличительной особенностью методов XANES/EXAFS является возможность их применения для анализа химического состояния и строения наночастиц и аморфных фаз. XANES в режиме *in situ* позволяет определять химическое состояние меди и железа в объеме катализатора непосредственно в реакционных условиях. Метод EXAFS позволяет определить структуру локального окружения атомов меди и железа даже при низких концентрациях.

Измерения рентгеновских спектров поглощения XANES/EXAFS К-краев меди и железа были проведены на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований (НИЦ «Курчатовский институт», Москва). Спектрометр оснащен высокотемпературной камерой, которая позволяет получать *in situ* спектры рентгеновского поглощения при атмосферном давлении в диапазоне температур от комнатной до 600 °С. По данным XANES/EXAFS установлено, что железо в катализаторе на основе Fe₂O₃-Al₂O₃ начинает восстанавливаться уже при 400 °С, в то время как массивный оксид железа α-Fe₂O₃ начинает частично восстанавливаться только при температуре 500-600 °С. Добавление оксида меди CuO в катализатор приводит к уменьшению температуры начала восстановления железа. Восстановление меди в композитных CuFeAl катализаторах в потоке СО начинается при температуре около 200 °С, при 600 °С медь находится в основном в металлическом состоянии. Таким образом, использование методов XANES/EXAFS позволило определить химическое состояние меди и железа в процессе восстановления CuFeAl катализатора в потоке СО. Полученные данные позволят в дальнейшем прояснить механизм окисления СО на композитных CuFeAl катализаторах.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант 17-73-20157.

Многофункциональные материалы на основе нанодисперсного политетрафторэтилена различного молекулярного веса

А.К. Цветников, Л.А. Матвеевко, В.Г. Курявый, А.В. Пузь, В.С. Егоркин, Д.В. Машталяр,
А.В. Голуб, А.Д. Павлов, С.В. Гнеденков

ИХ ДВО РАН, Владивосток, 690022, пр-т 100-летия Владивостока, 159

эл. почта: tsvetnikov@ich.dvo.ru

В Институте химии ДВО РАН впервые в мире открыт термогазодинамический способ получения [1], создана технология [2] и налажено производство нанодисперсного политетрафторэтилена (НПТФЭ), имеющего высокую пластичность и адгезию к твердой поверхности [3]. Полученный продукт имеет зарегистрированный в РФ товарный знак ФОРУМ®. В качестве исходного сырья могут быть использованы все виды фторопласта-4, включая композиты и отходы. НПТФЭ стал объектом многочисленных научных исследований и широкого применения в сфере транспорта, производства, медицины, спорта и быта. [4].

Методом хроматомасс-спектрометрии установлено, что НПТФЭ ФОРУМ® состоит из молекул с молекулярным весом от 338 до 3000 а.е.м. Разработан метод извлечения различных температурных фракций из НПТФЭ, проведен анализ их физико-химических свойств. Низкомолекулярные фракции НПТФЭ были успешно использованы в качестве смазки для лыж, а высокомолекулярные для защиты металлических поверхностей от шлама и накипи. Разработаны методы создания многофункциональных композиционных слоев на титане, алюминии, магниевых сплавах и стали, в том числе на конструкционных и функциональных материалах, широко используемых в авиации, судостроении, судоремонте и судостроении, посредством плазменного электролитического окисления с последующим применением НПТФЭ. Исследованы свойства покрытий металлов на основе НПТФЭ в чистом виде, а также в виде компонента композиционных полимерных композиций. Показано, что краевой угол смачивания покрытий увеличивается до 130°, коэффициент трения уменьшается в 3-5 раз, накипеобразование уменьшается в 5-7 раз, химическая стойкость, а также антиобледенительные и противообрастающие характеристики покрытий надводной и подводной части морских судов улучшаются в несколько раз. Исследования влияния масляных композиций НПТФЭ на двигатели внутреннего сгорания и различные типы механизмов доказали снижение вибрации, износа трущихся деталей и расхода топлива, а также увеличение срока службы моторного масла.

Работа выполнена при финансовой поддержке по Программе фундаментальных исследований «ДАЛЬНИЙ ВОСТОК» проект 18-3-039.

Литература

- [1] А.К. Цветников. Термоградиентный метод синтеза нано- и микродисперсных фторуглеродных материалов. Свойства и применение //Вестник ДВО РАН. 2009. - №2. – С. 18-22.
- [2] Цветников А.К., Уминский А.А. Способ переработки политетрафторэтилена: П. 1775419 РФ, 1993 г.
- [3] Цветников А.К. Установка для переработки политетрафторэтилена: П., 2035308 РФ, 1995 г.
- [4] Цветников А.К., Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. Ультрадисперсные порошки политетрафторэтилена. Глава 9 в кн. Фторполимерные материалы. С. 394-448 / Коллектив авторов. Отв. ред. академик В.М. Бузник. – Томск: Изд-во НТЛ, 2017. – 600 с.

Синтез и исследование электронно-ионных проводников на основе титаната стронция

Н.В. Чежина, А.В. Падерина

СПбГУ, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб. 7/9

эл. почта: *chezhina.natalia@gmail.com*

В настоящее время среди материалов для SOFC широко исследуется титанат стронция, допированный переходными элементами. Исследуются главным образом концентрированные растворы. Проблеме электронного строения этих систем не уделяется достаточного внимания. Настоящая работа посвящена исследованию электронного строения твердых растворов $\text{SrM}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.01 < x < 0.10$).

Для синтезированных керамическим методом образцов исследована структура, магнитная восприимчивость в интервале температур 77-400 К, электрофизические свойства методом импедансной спектроскопии в интервале температур 20-900°C. Проанализированы зависимости парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента от состава и температуры для систем, содержащих железо и хром.

На зависимости $1/\chi_{\text{Fe}}-T$ наблюдается отчетливый перегиб в области температур ~200-220 К. Рентгеноструктурное исследование в области температур 180-300 К не выявило структурных фазовых переходов в этой области, что позволяет предположить изменение характера обменных взаимодействий между атомами железа. Зависимости χ_{Fe} от содержания железа в твердом растворе характеризуются двумя особенностями. При низких концентрациях ($x=0.0085, 0.0120, 0.0145$) парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости не зависит от содержания железа. Увеличение концентрации атомов железа приводит к резкому росту χ_{Fe} , что свидетельствует о сильных взаимодействиях ферромагнитного типа. Значения эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эф}}$), полученные путем экстраполяции χ_{Fe} на бесконечное разбавление твердого раствора ($x \rightarrow 0$), в интервале температур 77-220 К несколько возрастают, оставаясь ниже чисто спинового значения для Fe(III) (5.92 МБ, ${}^6A_{1g}$), что характерно для наличия антиферромагнитного обмена между атомами железа. С повышением температуры эффективный магнитный момент начинает резко возрастать, что связано с ферромагнитным обменом в кластерах. Очевидно, изменение характера обмена связано с переходом электрона, находящегося в потенциальном ящике в пределах кислородной вакансии, на более высокие энергетические уровни, допускающие участие в ферромагнитном обмене [1].

Исследование электропроводности образцов методом импедансной спектроскопии в интервале температур 20-900°C показало, что на зависимости электропроводности от обратной температуры наблюдается излом при ~700°C с изменением энергии активации. Доказано наличие ионной проводимости при высоких температурах. Для изучения влияния природы допирующего элемента на электронное строение и электрофизические характеристики титаната стронция синтезированы и исследованы твердые растворы, содержащие хром.

Литература

[1] Coey J.M.D., Douvalis A. P., Fitzgerald C. B. et al. Ferromagnetism in Fe-doped SnO_2 thin films // Appl, Phys. Lett., 2004. V. 84. Issue 8, P.1332, DOI: 10.1063/1.1650041

Синтез и термические превращения нанослоистой системы гамма-оксида алюминия - фосфороксидные структуры

Н.В. Чернякова, А.А. Малков, А.А. Малыгин

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский просп., 26

эл. почта: *nch4500@gmail.com*

Дисперсные фосфаты алюминия и покрытия на их основе находят широкое применение в качестве высокоактивных адсорбентов, огнезащитных добавок, катализаторов, как связующее в керамических материалах и др. [1]. Традиционно их получают осаждением из растворов соединений, содержащих фосфор и алюминий в определенных соотношениях, с последующей термообработкой полученных композиций. Характер термических превращений, протекающих в системе Al_2O_3/P_2O_5 , определяется в значительной степени химическим составом и соотношением компонентов в двухфазной системе [2].

В настоящем сообщении рассмотрены закономерности синтеза по методу молекулярного наслаивания фосфороксидных наноструктур на поверхности пористого гамма оксида алюминия и последующих термических превращений полученной нанослоистой композиции.

С помощью контроля процесса в режиме «in situ» установлен самоограничивающийся характер протекания всех стадий многоступенчатого синтеза и возможность регулирования содержания фосфора в образцах числом циклов последовательной обработки исходной алюмооксидной матрицы парами $POCl_3$ и H_2O . На основании результатов химического анализа, ИК-спектроскопии, РФА и адсорбционных измерений показано, что в ходе синтеза формируется двухфазная система вида «ядро (оксид алюминия) – оболочка (аморфный фосфороксидный слой) с заданным химическим составом и структурой, свойства которой зависят от числа проводимых циклов молекулярного наслаивания. Нарастивание фосфатных поверхностных структур подтверждено появлением, а затем увеличением интенсивности полосы поглощения 1150см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям $P=O$ [3].

В интервале $200\text{--}1200^\circ\text{C}$ изучены закономерности структурно-химических превращений нанокompозита алюмооксидное ядро - фосфороксидная оболочка сопровождающиеся активным твердофазным взаимодействием. Показано влияние соотношения Al/P (5,9; 8,1; 9,9; 21,3) на последовательность образования продуктов твердофазного превращения в композите, влияющих на образование алюмофосфатов различных структурных форм, обеспечивающих стабилизацию низкотемпературных фаз оксида алюминия.

Выявленные эффекты стабилизации низкотемпературных форм Al_2O_3 , содержащих на поверхности кристаллический алюмофосфатный слой, могут быть использованы при разработке новых высокотемпературных неорганических вяжущих, клеевых композиций, наполнителей для композиционных материалов, а также термостабильных матриц для создания нанесенных каталитических систем.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание 16.1798.2017/ПЧ) и РФФИ (16-03-00214)

Литература

- [1] Eshghi H., Hassankhani A. // Iranian Chem. Soc. 2012. V. 9. P. 467–482.
- [2] Yaripour F., Mollavali M., Mohammadi Jam Sh., Atashi H.// Energy & Fuels. 2009. V. 23. P. 1896–1900.
- [3] Devamani H. P., Alagar M.// Int. J. of Appl. Sci. and Eng. Research, 2012. –V.1. – I.6. – P. 769-775.

Гигантская диэлектрическая проницаемость сложных оксидов со структурой типа K_2NiF_4

Т.И. Чупахина¹, Н.В. Мельникова², Н.И. Кадырова¹

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Перовомайская, 91

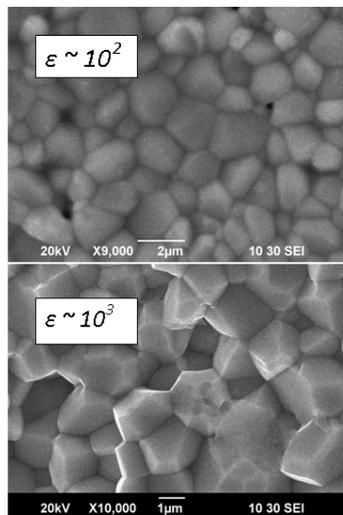
² Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

эл. почта: *chupakhina@yandex.ru*

Диэлектрическая проницаемость является одним из основных параметров вещества, используемого при разработке радиотехнических устройств. Актуальной задачей является поиск материалов с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon > 10^3$), не зависящей от частоты электрического поля и температуры.

Таким требованиям удовлетворяют известные слоистые перовскитоподобные оксиды со структурой типа K_2NiF_4 , в частности, $Ln_{2-x}Sr_xNi_{1-y}M_yO_4$ ($Ln = La, Nd, Pr, Sm$; $M = Mg, Al$), $LaSrCo_{1-x}Al_xO_4$, $La_2CuO_{4+\delta}$ [1,2].

В настоящей работе приводятся данные, свидетельствующие о гигантской диэлектрической проницаемости (ГДП) в никелатах $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}M_yO_4$, ($M = Cu, Co$) а также манганите-титанате стронция $Sr_2Mn_{0,5}Ti_{0,5}O_4$. Совокупность полученных и литературных данных свидетельствует о принципиальной возможности наличия ГДП в оксидах со структурой типа K_2NiF_4 . Проведенные исследования рассматривают влияние структурной анизотропии, морфологии и размера частиц в керамических образцах на диэлектрические характеристики. На примере $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Cu_yO_4$ (см. рисунок) показано, что термобарическая обработка керамических образцов изменяет морфологию и размер кристаллитов, уменьшая величину межзеренных границ и на порядок увеличивая ϵ . Аналогичный эффект наблюдается при термобарической обработке всех исследованных оксидов со структурой типа K_2NiF_4 .



Предполагается, что основные возможные причины проявления ГДП в сложных оксидах со структурой типа K_2NiF_4 следующие: а) особенности слоистой структуры и связанная с ними зарядовая поляризация, б) наличие проводимости по механизму модели поляронных носителей малого радиуса, в) Максвелл-Вагнеровская поляризация на границах зерен и неоднородностей или модель IBLC (Internal barrier layer

capacitors - модель емкости внутреннего барьерного слоя).

Взаимосвязь кристаллохимических параметров, микроструктуры и электрофизических свойств сложных оксидов со структурой типа K_2NiF_4 дает возможность выявить принципы реализации структурно-химического механизма гигантской диэлектрической проницаемости среди данного класса слоистых перовскитоподобных оксидов, прогнозировать составы новых соединений и оценить возможность их практического использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 16-02-00857 и УрО РАН №18-10-3-32.

Литература

- [1] S. Krohns, P. Lunkenheimer, Ch. Kant et al. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature, *Applied Phys. Lett.* 2009. 94. 122903(1-3).
- [2] K. Meeporn, N. Chanlek, P. Thongbai. Effects of DC bias on non-ohmic sample-electrode contact and grain boundary responses in giant-permittivity $La_{1.7}Sr_{0.3}Ni_{1-x}Mg_xO_4$ ceramics, *RSC Adv.* 2016. 6. 91377-91385.

Изменение энтальпии и энергии мартенситного превращения в ультрамелкозернистом и нанокристаллическом состояниях сплава TiNi с большим содержанием Ni

А.А. Чуракова¹, Д.В. Гундеров²

¹ Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, 450075, Проспект Октября, 151

² Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, 450008, Карла Маркса, 12

эл. почта: churakova_a@mail.ru

Сплавы никелида титана (TiNi) относятся к классу функциональных материалов с эффектами памяти формы (ЭПФ), обусловленными термоупругими мартенситными превращениями [1,2]. В качестве объекта исследования был выбран сплав Ti_{49,15}Ni_{50,85} (в ат. %) застехиометрического состава. В исходном состоянии после закалки сплав Ti_{49,15}Ni_{50,85} при комнатной температуре имеет преимущественно равноосную структуру В2-аустенита с размером зерна около 20±5 мкм. Калориметрические исследования проводили на образцах сплава Ti_{49,15}Ni_{50,85} в различных структурных состояниях в диапазоне температур от -120°C до 100°C, т.е. несколько ниже и выше интервала температур фазового превращения. На кривых ДСК в КЗ состоянии наблюдаются пики, соответствующие прямому и обратному мартенситному превращению (рисунок 1). В результате ТЦ с увеличением количества термоциклов от 0 до 100 происходит смещение температур мартенситных превращений (M_n, M_к, A_n, A_к) в область более высоких температур. Наиболее значительное изменение наблюдается для температур обратного мартенситного превращения, при n=100 циклах температуры становятся положительными. Кроме этого, начиная с 50 циклов на кривых идентифицируются пики от промежуточной R-фазы, образующейся при мартенситном превращении B19'→B2. Температуры обратного превращения при аналогичном количестве циклов также возрастают. В то же время температуры превращения R→B2 остаются относительно стабильными при увеличении количества циклов. Такая смена переходов в сплавах с большей концентрацией Ni относительно стехиометрии наблюдалась также ранее в работах [3-5].

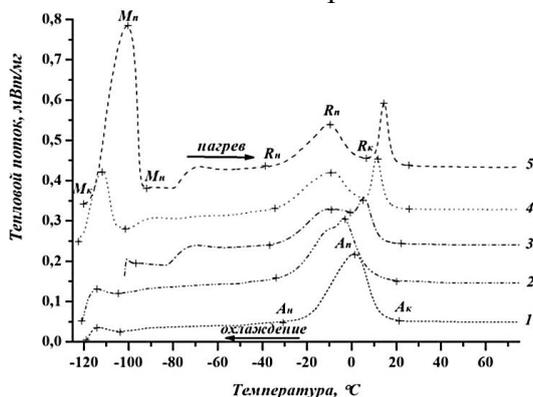


Рисунок 1 – Калориметрические кривые, полученные для образцов сплава Ti_{49,15}Ni_{50,85} в КЗ состоянии, подвергнутых термоциклированию через интервал мартенситных превращений с различным количеством циклов: 1 – n=0, 2 – n=20, 3 – n=50, 4 – n=80, 5 – n=100

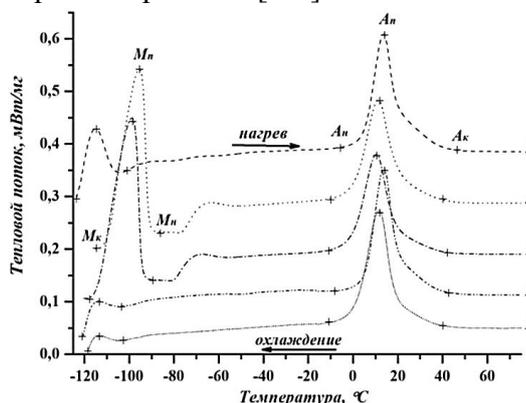


Рисунок 2 – Калориметрические кривые сплава Ti_{49,15}Ni_{50,85} в УМЗ состоянии после различного количества циклов термоциклирования: 1 – n=0, 2 – n=20, 3 – n=50, 4 – n=80, 5 – n=100

Для УМЗ состояния методом ДСК регистрируются только превращения B19'→B2 и B2→B19' (рисунок 2). Характеристические температуры переходов немонотонно меняются в зависимости от количества циклов, однако при максимальном количестве теплосмен (n=100) их значения становятся близки значениям до термоциклирования.

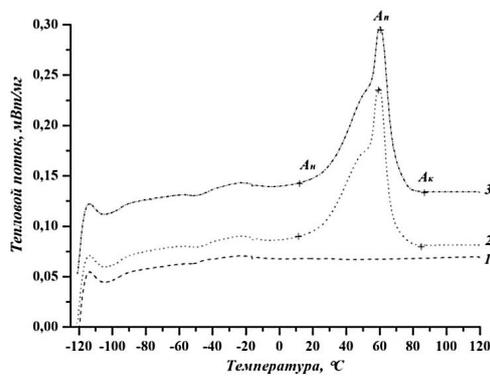


Рисунок 3 – Калориметрические кривые при нагреве образцов сплава $Ti_{49,15}Ni_{50,85}$ в состоянии после ИПДК (1), НК (2), НК+n=100 (3)

В состоянии после ИПДК на кривых калориметрии пиков не наблюдается (рисунок 3, кривая 1), что согласуется со структурными данными и аморфным характером материала. Сформированная с помощью отжига НК структура претерпевает мартенситное превращение, на кривых ДСК при нагреве регистрируется один эндотермический пик (рисунок 3, кривая 2), соответствующий, вероятно, либо обратному мартенситному превращению $B19' \rightarrow B2$, либо R-превращению. После термоциклирования с максимальным количеством теплосмен все характеристические температуры смещаются в область более низких температур, пиковые температуры также понижаются (рисунок 3,

кривая 3). На основании этого можно сделать вывод, что в НК состоянии, аналогично крупнозернистому материалу, происходит некоторое накопление дефектов. Анализ представленных результатов говорит о том, что в результате термоциклирования с максимальным количеством циклов по сравнению с исходным состоянием наблюдается рост энергии прямого превращения и в КЗ, и в УМЗ сплаве с одновременным падением энергии обратного, что также влияет на изменение энтропии. Упругая энергия, накопленная при прямом превращении и связанная с образованием мартенсита, при термоциклировании сплава в КЗ состоянии выше, чем в УМЗ (рост практически в 2 раза больше).

Литература

- [1] Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. // М.: Наука. 1992. 161 с.
- [2] V.Brailovski, S. Prokoshkin, P. Terriault, F.Trochu // Montreal: Ecole de technologie superieure (ETS). Universite du Quebec. Canada. 2003. - 851 p.
- [3] Ерофеев, В. Я. Фазовый наклеп при мартенситном превращении никелида титана / В. Я. Ерофеев, Л. А. Монасевич, В. А. Павская, Ю. И. Паскаль // *ФММ*. – 1982. – Т.53, № 5. – С. 963–965.
- [4] Хачин, В.Н. Структурные превращения, физические свойства и эффекты памяти в никелиде титана / В.Н. Хачин, Ю.И. Паскаль, В.Э. Гюнтер и др. // *Физика металлов и металловедение*. – 1978. – Т.46, №3. – С.511–520.
- [5] Монасевич, Л.А. Мартенситные превращения и эффекты памяти формы в сплавах на основе $TiNi$. I. Структурные превращения – мартенситные превращения / Л.А. Монасевич, В.Э. Гюнтер, Ю.И. Паскаль, В.Н. Хачин // *Доклады Международной конференции «ISOMAT-77»*. – Киев: Наукова думка, 1978. – С. 165–168.

Машиннообучаемые межатомные потенциалы

А.В. Шапеев, Е.В. Подрябинкин, К.В. Губаев, И.С. Новиков

Сколковский институт науки и технологий, Москва, 121205, Нобеля, 3

эл. почта: a.shapeev@skoltech.ru

Атомистическое моделирование – одна из самых важных областей в высокопроизводительных вычислениях. По статистике, на эту область исследований расходуется почти половина всего суперкомпьютерного времени. Как правило, задачах атомистического моделирования (например, в молекулярной динамике) используется один из двух классов моделей: квантово-механические модели или полуэмпирические межатомные потенциалы (или силовые поля). Полуэмпирические потенциалы постулируют определенную функциональную форму энергии взаимодействия атомов с небольшим числом параметров, которые находятся либо из экспериментальных данных, либо из квантово-механических. Такие модели очень вычислительно экономичны, но воспроизводят поведение системы, как правило, только качественно. Квантово-механические модели, напротив, на 3-6 порядков более затратны, но имеют достаточно высокую точность.

В последнее время, вместе с «революцией больших данных» появился третий подход, который сочетает высокую точность квантово-механических моделей и вычислительную эффективность полуэмпирических моделей. Этот подход основан на постулировании такой функциональной формы межатомных потенциалов, чтобы аппроксимировать выбранную квантово-механическую модель с любой наперед заданной точностью за счет увеличения числа подгоночных параметров. Эти подгоночные параметры находятся из данных, полученных на основе квантово-механических расчётов, на основе подходов машинного обучения.

В докладе будет сделан обзор различных подходов к построению моделей межатомного взаимодействия на основе машинного обучения, а также будет рассказано про машиннообучаемые потенциалы [1-2], разрабатываемые в научной группе авторов этого доклада, их возможности и ограничения. Помимо этого, будет продемонстрировано применение данного подхода к приложениям в молекулярной динамике, компьютерному дизайну новых материалов, разработке сплавов и автоматическом построении фазовых диаграмм.

Литература

[1] A.V. Shapeev. Moment tensor potentials: a class of systematically improvable interatomic potentials. *Multiscale Model. Simul.* 2016. 14(3), pp. 1153-1173.

[2] E.V. Podryabinkin and A.V. Shapeev. Active learning of linearly parametrizing interatomic potentials. *Computational Materials Science.* 2017. 140, pp. 171-180.

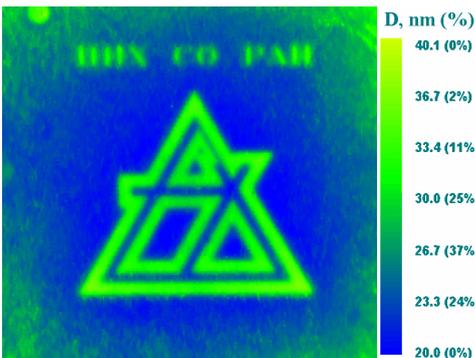
Формирование 3D тонких рельефных пленок в дискретном МOCVD процессе в квазистационарных условиях осаждения слоев.

Ю.В. Шевцов, Б.М. Кучумов, С.В. Трубин, И.К. Игуменов

ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, просп. Акад. Лаврентьева, 3

эл. почта: shev@niic.nsc.ru

Методом химического осаждения из газовой фазы с дискретной дозировкой летучих прекурсоров и газов-реактантов (DP MOCVD) сформированы наноразмерные рельефные оксидные покрытия с заданной топологией. Эксперименты проводились с использованием летучих металлоорганических соединений $\text{Hf}(\text{thd})_4$, $\text{Mg}(\text{thd})_2$ [1], $\text{Mg}(\text{thd})_2(\text{TMEDA})$, $\text{Mg}(\text{tfac})_2(\text{TMEDA})$, $\text{Ru}(\text{acac})_3$ в различных температурных условиях осаждения слоев. Показаны результаты экспериментов по осаждению тонких рельефных пленок в щелевых конструкциях с эффектом переноса изображения возникающего в результате дифракции света от толщины пленки (на рисунке пример изображения рельефной пленки HfO_2 на стеклянной пластине с металлизированной поверхностью). Топология осажденных пленок анализировалась методом лазерной сканирующей эллипсометрии (на рисунке приведена шкала с толщиной пленки и процентным содержанием данной толщины на поверхности сканирования). В качестве газов-реактантов при осаждении оксидных пленок использовались кислород и пары воды. Эффект переноса изображения [2] регистрировался на поверхностях кремния и металла [3], осаждались пленки оксидов, фторидов и металла. Исследовался процесс формирования рельефного покрытия с минимальными геометрическими размерами – получены структуры с геометрическим размером 25 мкм при величине зазора в щелевой конструкции 250 мкм.



На многоярусной конструкции модельных дисковых щелевых структур проведено экспериментальное исследование временных зависимостей изменения температуры в процессе осаждения слоев. Экспериментально установлено, что осаждение слоев на подложках в горизонтальных щелевых конструкциях при дискретной дозировке прекурсоров и газов-реактантов происходит в условиях интенсивного конвективного теплообмена. Оценен вклад конвективного теплообмена в процессе напуска в реакционную камеру порций паров прекурсора и газа-реактанта. Проведены температурные измерения при различных порциях дозировки газов-реактантов и соответственно при различных давлениях газовой среды в реакционной камере в пределах одного цикла осаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00831а).

Литература

- [1] Yuri V. Shevtsov, Boris M. Kuchumov et al. // Physics Procedia, 2013, V.46, p. 27 – 32.
 [2] Шевцов Ю.В., Кучумов Б.М. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40, № 18. С. 8-15.
 [3] Yu.V. Shevtsov, B.M. Kuchumov et al.// J. of Crystal Growth. 2015. Vol.414. P. 135-142.

Окисление дисперсного Al, модифицированного формиатами Mn, Fe, Co, Ni

В.Г. Шевченко, В.Н. Красильников, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: shevchenko@ihim.uran.ru

Порошки алюминия, благодаря высокой удельной теплоте сгорания, находят широкое применение в области взрывотехники, производстве высокоэнергетических горючих смесей и твердых топлив ракетных двигателей [1-5], оптимизация параметров горения которых является важной и актуальной задачей. Однако высокие защитные свойства оксидной пленки на поверхности частиц металла не позволяют полностью реализовать его потенциальные возможности.

Для решения этой исследовано влияние малых добавок оксидов марганца, железа, кобальта и никеля на окисление порошка алюминия марки АСД-4 при нагревании в воздушной среде.

Приготовление композитов Al/MO_x осуществляли путем пропитки порошка металла насыщенными растворами формиатов M(HCOO)₂·2H₂O (M = Mn, Fe, Co, Ni) и термообработки полученных смесей на воздухе с максимальной температурой отжига 375 °С.

Установлено, термитные реакции алюминия с оксидами металлов инициируют начало активного взаимодействия алюминия с кислородом воздуха. Значительное ускорение окисления алюминия установлено при модификации поверхности оксидом железа, что

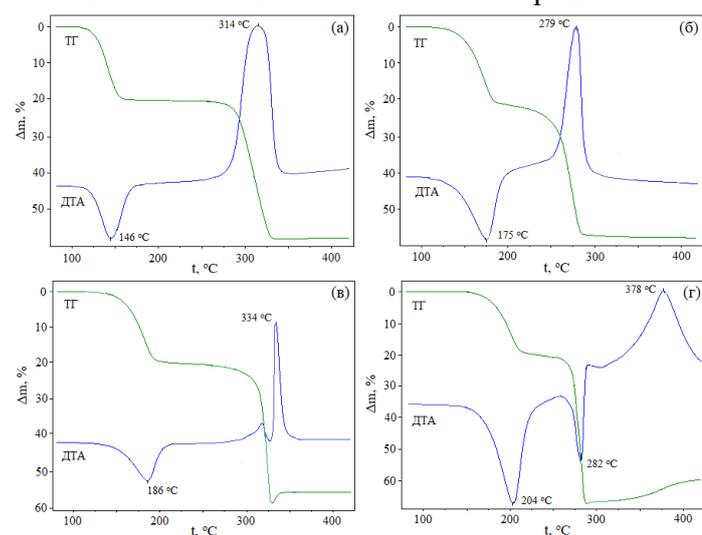


Рис 1. Кривые ТГ и ДТА M(HCOO)₂·2H₂O, где M = Mn (а), Fe (б), Co (в), Ni (г)

связано с образованием в барьерном слое продуктов окисления жидкой фазы двойного оксида FeAlO₃.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН, тема № ААА-А16-116122810219-4.

Работа частично поддержана РФФИ № 16-32-00061 мол_а.

Литература

- [1] Kwon Y.S., Gromov A.A., Ilyin A.P. [et all]. The mechanism of combustion of superfine aluminum powders // *Combustion and Flame*. – 2003. – V. 133. – P. 385-391.
- [2] DesJardin P.E., Felske J.D., Carrara M.D. Mechanistic Model for Aluminum Particle Ignition and Combustion in Air // *J. Propulsion and Powder*. – 2005. – V. 21. – P. 478-485.
- [3] Ягодников Д.А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2009. – 432 С.
- [4] Zang F., Keith G. Reaction mechanism of aluminum-particle-air detonation // *J. Propulsion and Powder*. – 2009. – V. 25. – P. 845-858.
- [5] Gan Y., Qiao L. Combustion characteristics of fuel droplets with addition of nano and micron-sized aluminum particles // *Combustion and Flame*. – 2011. – V. 158. – P. 354-368.

Наносплавы несмешивающихся металлов: синтез, термическая стабильность, каталитические свойства

Ю.В. Шубин^{1,2}, П.Е. Плюснин^{1,2}, А.А. Ведягин^{3,4}, В.О. Стояновский³, С.В. Корнев^{1,2}

¹ ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, Лаврентьева 3

² НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова 2

³ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Лаврентьева 5

⁴ ТПУ, Томск, 634050, Ленина 30

эл. почта: shubin@niic.nsc.ru

В докладе освещается синтетический подход к получению материалов на основе наноразмерных сплавных частиц (наносплавов) и композитных структур металлов, несмешивающихся в термодинамически равновесном состоянии. Разработанный подход основан на термическом разложении специально синтезированных многокомпонентных соединений-предшественников, содержащих необходимые компоненты получаемого наносплава в требуемом соотношении. Примерами таких предшественников являются комплексные соединения: $[\text{AuEn}_2][\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Pd}(\text{Py})_4][\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$, $[\text{RhEn}_3]_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{AuCl}_4]\text{Cl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]_x[\text{PtCl}_6]_{1-x}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]_x[\text{ReCl}_6]_{1-x}$. Изначально близкое расположение ионов различных металлов в кристаллической решетке таких предшественников и сравнительно низкие (100–300 °С) температуры их термолитического разложения позволяют синтезировать наноразмерные биметаллические и металлсодержащие системы, получать которые при использовании традиционных методов не удается.

Объектами исследования являются метастабильные наносплавы несмешивающихся или ограниченно смешивающихся в термодинамически равновесном состоянии металлов: Au-Ir, Au-Rh – нет взаимной растворимости в твердом состоянии; Au-Pt, Pd-Rh, Ir-Pt, Pd-Ru – ограниченная область существования твердых растворов, Pd-Re, Ir-Re – фазовая диаграмма перитектического типа, с ограниченными областями существования твердых растворов.

В условиях эксперимента *in situ* изучены стадии формирования наносплавов при термолитическом разложении предшественников в различных условиях. Исследована термическая устойчивость ряда синтезированных метастабильных наносплавов.

Предложенный подход позволяет синтезировать сплавные наночастицы на носителях с развитой поверхностью (Al_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 , TiO_2 , сибунит, активированный уголь). В докладе представлены результаты изучения активности образцов катализаторов, отличающихся содержанием металлов, размером и структурным состоянием активных биметаллических частиц, условиями предобработки, в реакции окисления СО.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10192).

Извлечение ионов Co^{2+} сорбентом на основе производного инозитгексафосфорной кислоты

С.Б. Ярусова^{1,2}, Н.В. Макаренко¹, П.С. Гордиенко¹, Е.С. Новикова²

¹ ИХ ДВО РАН, Владивосток, 690022, пр. 100-летия Владивостока, 159

² ВГУЭС, Владивосток, 690014, ул. Гоголя, 41

эл. почта: yarusova_10@mail.ru

Инозитгексафосфорная (ИГФК, фитиновая) кислота является продуктом растительного происхождения, но ее состав и структура могут различаться от сырья и способа его переработки [1]. Способность ИГФК и её солей эффективно хелатировать катионы металлов позволяет рассматривать их в качестве сорбента ионов тяжелых металлов из водных растворов. Целью данной работы является изучение процесса извлечения ионов Co^{2+} сорбентом на основе инозитгексафосфорной кислоты (далее – фитиновый сорбент).

Для получения фитинового сорбента рисовую мучку подвергали кислотному гидролизу 0.27 М соляной кислотой, раствор направляли на ультрафильтрацию. Из очищенного экстракта производное ИГФК осаждали 2.75 М гидроксидом натрия как описано в работе [2].

Опыты по сорбции проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:400 и температуре 20 °С из водных растворов хлорида кобальта с различными начальными концентрациями ионов Co^{2+} в диапазоне от 0.4 до 9.7 ммоль·л⁻¹ при перемешивании на магнитной мешалке в течение 3 ч. Для оценки кинетики сорбции ионов Co^{2+} в серию пробирок помещали навески сорбента, заливали их водным раствором хлорида кобальта с начальной концентрацией ионов Co^{2+} 3.8 ммоль·л⁻¹ и перемешивали при 20, 40 и 60 °С и различных временных интервалах – от 1 до 180 мин. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и устанавливали в нем концентрацию ионов Co^{2+} .

Количественное определение элементного состава показало, что соотношение элементов в выделенном фосфорсодержащем продукте из рисовой мучки: Р:С = 5.3–5.1:6, что свидетельствует о присутствии в изучаемых веществах фрагментов C_6P_5 , входящих в состав пентофосфоинозотида. Удельная поверхность полученного образца составляет 10.8 м²·г⁻¹.

Показано, что для описания сорбции ионов Co^{2+} фитиновым сорбентом подходит как модель Ленгмюра, так и модель Фрейндлиха, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции. Установлено, что максимальная сорбционная емкость исследуемого сорбента составляет 2.6 ммоль·г⁻¹. Показано, что при повышении температуры от 20 до 60 °С сорбционная емкость фитинового сорбента увеличивается во всем временном интервале, достигая через 180 мин значений 1.4 ммоль·г⁻¹. Установлено, что наибольшие значения коэффициента распределения K_d Co^{2+} наблюдаются при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:100 (5800 мл/г). Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных параметров процесса извлечения ионов тяжелых металлов с применением сорбента на основе производного фитиновой кислоты, а также материалов на его основе.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-2884.2017.3.

Литература

[1] К.А. Saburov, Kh.M. Kamilov Structure of phytic acid and phytates. *Chem. Nat. Compd.* 1989. 25 [6]. 695-698.

[2] Л.Г. Колзунова, Л.А. Земнухова, Г.А. Федорищева и др. Использование ультрафильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса. *ЖИХ.* 2000. 73 [10]. 1644-1651.

Электронные свойства спироида C₃₀₀

С.Г. Ястребов, М.С. Чекулаев

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: yastrebov@mail.ioffe.ru

Углеродные наночастицы, включая наноспироиды, перспективны для их применения в качестве абсорберов света УФ диапазона и при фотокатализе. Более того, они могут вносить вклад в полосу поглощения света 217.5 нм, известную в астрофизике. Поэтому в данной работе представлен расчет электронного спектра углеродного наноспироида C₃₀₀. Расчет π -электронной структуры спироида выполнен с использованием метода сильной, в котором энергия взаимодействия соседних орбиталей π -электронов считалась зависимой от локальной кривизны поверхности спироида. В модели Тауца проведен расчет спектральной зависимости оптического коэффициента поглощения и выполнено его сравнение с экспериментальными и астрофизическими наблюдательными данными. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает их хорошее согласие.

В рассматриваемом нами случае будет использоваться наночастица из 300 атомов - спироид C₃₀₀. Основу этого спироида составляют фуллерены C₆₀ и C₂₄₀, геометрические модели этих фуллеренов были взяты из онлайн базы [1]. Для определения координат атомов углерода в спироиде был использован метод, описанный в работе [2].

Для расчета электронной структуры спироида используем метод сильной связи в приближении Хюккеля [3]. Обычно, используемые в данном методе значения энергии взаимодействия соседних орбиталей π -электронов равны для всех связанных атомов и не учитывается флуктуация длин связей и кривизна поверхности [3]. Так как длины связей в спироиде изменяются в интервале 1.2 – 1.6 Å, а сама поверхность искривлена, то эти два фактора важно учитывать в расчетах.

Для расчета энергии взаимодействия соседних орбиталей π -электронов β с учетом сказанного выше, нами применялся подход, описанный в работе [4], авторы с успехом использовали его для расчета фуллерена C₆₀.

Решение векового уравнения дало набор уровней π -электронов. В спектре π -электронов кластера есть четко выраженная валентная зона и зона проводимости, запрещенная зона в спироиде C₃₀₀ $E_g = 0.86$ эВ (HOMO-LUMO gap).

Поскольку спироид имеет некоторую степень разупорядоченности межатомных и межслоевых расстояний, мы, вслед за Тауцем [5], можем предположить значительное смягчение правил отбора для оптических переходов.

Получено хорошее соответствие с экспериментальными и наблюдательными данными.

Литература:

- [1] Structural information about fullerene isomers. URL: <http://www.nanotube.msu.edu/fullerene/fullerene-isomers.html>
- [2] Ozawa M., Goto H., Kusunoki M. and Ōsawa E., J. Phys. Chem. B. 106 (2002) 7135
- [3] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Том 1. Москва «Мир» 1983г. 383 стр.
- [4] Cooper D. L. Valence Bond Theory, Theoretical and Computational Chemistry 2002, V 10, Ps 1-816
- [5] Davis E.A. and Mott N.F. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. Philosophical Magazine, 1970. 22: p. 903.

The Role of Phase Diagrams in NPP Severe Accident Analysis

V.I. Almjashev^{1,2}

¹ Alexandrov Research Institute of Technology (NITI), Russia, Sosnovy Bor LR, 188540, Koporskoye Sh., 72

² ETU “LETI”, Russia, St. Petersburg, 197376, Prof. Popov, 5
e-mail: vac@mail.ru

The current overview presents status and trends of implementation of phase diagrams knowledge for solving the issues associated with the analysis of NPP severe accidents.

Phase diagrams are fundamental basis of materials science allowing to develop new materials and to explain material interaction including nuclear power application. The materials science issues for NPP development come to the fore because of increase of the reactor facilities specific capacity, fuel campaign duration and tightening of requirements for energy efficiency and NPP safety.

Obviously, in order to satisfy new requirements, jump from the evolutionary path of nuclear power development to the principally new ways is needed. New reactor materials including new types of fuel and cladding as well as their technology should be developed [1]. It is also necessary to study the physicochemical features of materials behavior during normal operation reactor mode and severe accident conditions [2].

The need of phase equilibria information increases due to appear of new materials and material science issues. Analysis of the available information (handbooks, databases, articles, etc.) shows that either phase diagrams are often absent or there are several significantly different versions. One of the main purposes of NPP research activity should be refining and supplementing studies of phase equilibria (for example, the U-Si system study in INL for ATF development [1]). Several international projects such as CORPHAD and PRECOS ISTC projects realized in NITI at the RASPLAV platform [3] were performed to obtain experimental information on phase equilibria in the corium system for NPP severe accidents analysis.

Phase equilibria information is also needed for analysis of transient processes [4] and stationary states [5, 6] arising in such energy-stressed systems as an accident reactor with a molten core. Use of phase diagram data in NPP severe accident analysis is not limited just by obtain experimental data on phase equilibria, but also includes assessment of their reliability and integration into the calculation codes to predict behavior of corium systems. As an example of such approach we can indicate problem-oriented systems and projects: NUCLEA / GEMINI2 [7], TAF-ID [8] and TCOFF [9].

References

- [1] <https://www.oecd-nea.org/science/egatfl>
- [2] <https://www.oecd-nea.org/jointproj/masca>
- [3] S.V. Bechta, V.S. Granovsky, V.B. Khabensky et al. Corium phase equilibria based on MASCA, METCOR and CORPHAD results. *Nucl. Eng. Des.* 2008. 238 [10]. 2761-2771.
- [4] V.I. Almjashev, V.S. Granovsky, V.B. Khabensky et al. Experimental study of transient phenomena in the three-liquid oxidic-metallic corium pool. *Nucl. Eng. Des.* 2018. 332. 31-37.
- [5] V.V. Gusarov, V.I. Almjashev, V.B. Khabensky et al. Distribution of components between immiscible melts of a system under nonisothermal conditions. *Glass Phys. Chem.* 2006. 32 [6]. 638-642.
- [6] V.B. Khabensky, V.S. Granovsky, V.I. Almjashev et al. Effect of temperature gradient on chemical element partitioning in corium pool during in-vessel retention. *Nucl. Eng. Des.* 2018. 327. 82-91.
- [7] <http://thermodata.online.fr/nuclea/Nuclea03-1.htm>
- [8] <https://www.oecd-nea.org/science/taf-id>
- [9] <https://www.oecd-nea.org/science/tcoff>

Microstructure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films obtained by sulfurization in melted sulfur

S.A. Bashkirov¹, U.S. Hekkel¹, M.S. Tivanov², A.M. Saad³

¹ Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, 220072, Belarus

² Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

³ Al-Balqa Applied University, PO Box 4545, Amman 11953, Jordan

e-mail: bashkirov@physics.by

Recently, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) has attracted an increasing interest as a promising light absorbing material for thin film solar cells [1]. CZTS possesses *p*-type conductivity, a high absorption coefficient of about 10^4 cm^{-1} in the visible spectral region, the band gap of 1.5 eV and it contains only low-cost earth abundant components. The current photovoltaic conversion efficiency record for the CZTS-based solar cells is 11 % [2].

The most commonly used way to obtain CZTS thin films is sulfurization of Cu-Sn-Zn metallic precursors in sulfur vapor or sulfur-containing chemically passive gas (Ar, N_2 etc.) that require special technical facilities. On contrary, sulfurization via the annealing in melted sulfur does not require special equipment for working with gas media and can proceed on air. Moreover, the liquid media may inhibit the tin loss caused by evaporation of SnS. Despite the obvious advantages of the liquid phase sulfurization to form CZTS thin films, this process has not been described in literature yet. In this work, we report on the practical ability to obtain CZTS thin films by sulfurization of the metal precursors in melted sulfur on air.

CZTS thin films were synthesized by sulfurization of subsequently electrochemically deposited Cu/Sn/Zn metal precursors on Mo foil substrates in melted sulfur on air at the temperature of 440 °C close to the sulfur boiling point for 1 hour. The phase composition of the materials was studied by XRD using Ultima IV (Rigaku). To confirm the phase analysis of the materials, room-temperature Raman measurements using Nanofinder HE (LOTIS TII) were proceeded with a spectral resolution better than 3 cm^{-1} . The surface morphology of CZTS films was studied by scanning electron microscopy (SEM) using LEO-1455VP Electron Microscope (Carl Zeiss) with Ronteg Spectrometer to determine the chemical composition of the films by energy dispersive X-ray microanalysis (EDX).

The results showed that sulfurization of subsequently deposited Cu/Sn/Zn metal precursors on Mo foil substrate in liquid sulfur on air near the boiling point leads to the formation of the single-phase CZTS thin films confirmed by XRD and Raman measurements. The CZTS crystallized in tetragonal structure with lattice parameters $a = 5.422 \pm 0.002 \text{ \AA}$ and $c = 10.811 \pm 0.006 \text{ \AA}$. The films show component at. % ratio $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Zn}) = 1.05$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.22$, $(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})/\text{S} = 0.93$. According to SEM, the films are densely packed without cracks or pinholes.

The further research will focus on optimization of the process parameters in order to produce high-efficient solar cells basing on low cost and technically simple liquid-processing methods.

This study was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (F17RM-089) and by the Belarusian State Programme for Research «Physical material science, new materials and technologies» (MATTECH 1.06).

References

[1] S.A. Bashkirov, R. Kondrotas, V.F. Gremenok, R. Juškėnas, I.I. Tyukhov. $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin films for application in third generation solar cells, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology* 2016. 15-18. 31-53.

[2] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J.A. Stride, M. Green, X. Hao, Over 9% efficient kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell fabricated by using $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ buffer layer, *Adv. Energy Mater.* 2016. 6. 1600049.

The effect of manganese oxidation state on the structural, magnetic and electronic properties of perovskite-type solid solutions

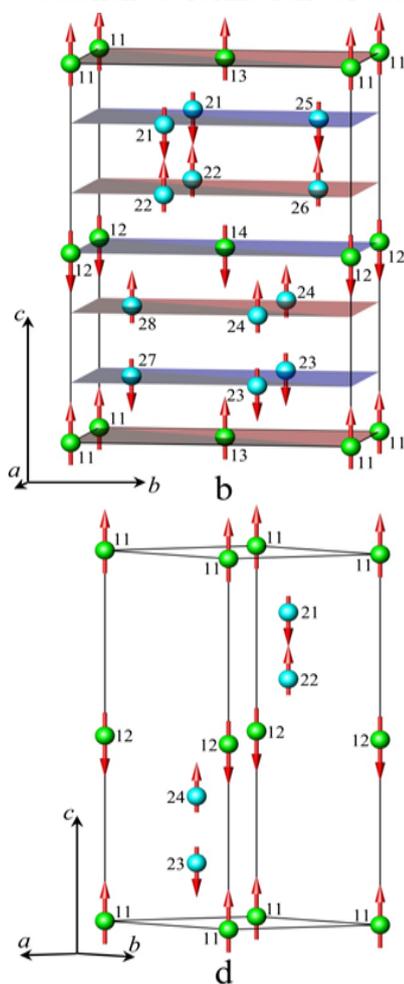
$\text{Sr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_6$ ($0.05 \leq x \leq 0.18$ and $0.34 \leq x \leq 1$)

G.V. Bazuev, A.P. Tyutyunnik, N.V. Tarakina

Institute of Solid State Chemistry UB RAS, Pervomayskaya str., 91, 620990, Ekaterinburg

e-mail: bazuev@ihim.uran.ru

Solid solutions (SS) of system SrMnO_3 - $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$ with perovskite structure and mixed-manganese valence $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ were prepared at first time by conventional solid state synthesis. It is established formation of SS $\text{SrMn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($0.025 \leq x \leq 0.09$) with monoclinic 6H- SrMnO_3



polytype (space group $C/2c$) and $\text{Sr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_6$ ($0.34 \leq x \leq 1.00$, s.g. $I4/mcm$). The crystal structure refinement was carried out with the GSAS program suite using the NPD data for low and high temperatures and a combination of XRPD and NPD data for room temperature. The crystal structure of monoclinic SS consists of the corner-sharing octahedra around sites $4a$ occupied by manganese and antimony ions and the face-sharing octahedra around sites $8f$ occupied by manganese ions only. Tetragonal SS $\text{Sr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_6$ is completely disordered materials with the highly symmetrical space group, $I4/mcm$. The high-temperature modification observed at 500 K as well has been described with highest symmetry as cubic perovskite with space group $Pm\bar{3}m$ and unit cell parameter $a = 3.87998(2)$ Å ($x=0.40$). Magnetic susceptibility measurement and low-temperature neutron diffraction data show solid solutions adopt antiferromagnetic ordered structures. The magnetic structure of tetragonal SS $\text{Sr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_6$ ($x = 0.40, 0.67$, Fig. d) are described as C-type AFM, where spins are parallel to the c axis with AFM intraplanar and FM interplanar coupling. The refined saturated magnetic moments at 5 K, $2.79(2) \mu_B$ and $2.00(4) \mu_B$ for $\text{Sr}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_6$ ($x = 0.40$ and 0.67), respectively, fit well to the predicted value for Mn^{4+} , but lower than those for Mn^{3+} . In first approximation the magnetic structure of monoclinic SS (Fig/ b) is well described as A-type AFM, where spins are parallel to the c axis. Inside the plane coupling is ferromagnetic while inter-plane coupling is antiferromagnetic.

Mechanochemical synthesis of precursors for radiation production of fused carbides in Hf-C and Ti-C systems

T.F. Grigoreva¹, A.I. Ancharov^{1,2,3}, S.V. Vosmerikov¹, E.T. Devyatkina¹, T.A. Udalova^{1,4},
B.P. Tolochko^{1,2}, N.Z. Lyakhov¹

¹ ISSCM, SB RAN, Novosibirsk, 630128, Kutateladze str., 18

²G.I. Budker INP, SB RAS, 630090, Novosibirsk, acad. Lavrentiev av., 11

³NSU, 630090, Novosibirsk, Pirogov str. 2

⁴NSTU, 630073, Novosibirsk, K. Marx av., 20

e-mail: grig@solid.nsc.ru

Metal carbides are widely used as materials for aviation and space industries. Hard alloys based on titanium carbide (TiC) are promising materials for the manufacturing of structural parts (bearings, seals, etc.) of the friction units operating at temperatures up to 1100°C. Hafnium carbide (HfC) is a highly effective electron collector. It can be used to produce thermionic electrical power generators and the parts of powerful ion engines. Hafnium carbide ($T_m \approx 3960^\circ\text{C}$) is used to produce the nozzles of space rockets and some structural elements of gas-phase nuclear jet engines.

The mechanochemical synthesis in high-energy systems or the mechanochemically triggered interaction between solid and liquid metals is most effective method for preparation of high dispersed carbides. The mechanically triggered interactions in the Ti – C and Hf – C systems performed in a high-energy planetary ball mill are studied. The formation of carbides (TiC, HfC) in the course of mechanochemical synthesis at the different stages is followed by both conventional and synchrotron X-ray diffraction analyses and high-resolution scanning electron microscopy. The mechanism of the mechanochemically induced reactions in the Ti – C and Hf – C systems leading to the relatively rapid formation of TiC and HfC, respectively, is proposed. The interaction between metallic Ti (Hf) and C proceeds through the formation of mechanocomposites Ti/C (Hf/C) at the first stage, followed by the melting of titanium (hafnium), the spreading it over the carbon particle surface and the crystallization of titanium (hafnium) carbides. It is demonstrated that the mechanosynthesis of ultra-fine TiC and HfC is completed after 20 and 8 min of mechanical activation, respectively.

This research was carried out within the Integrated Program of the Siberian Branch of RAS “Integration and Development” (projects 73.3).

Thermodynamic assessment of corium compositions predicted by MELCOR code in lower head of Fukushima Daiichi reactor

A.A. Komlev¹, Y. Chen¹, W. Ma¹, P. Isaksson², S.V. Bechta¹

¹ Royal Institute of Technology (KTH), AlbaNova University Centre, Nuclear Power Safety Division, Sweden, Stockholm, SE-106 91, Roslagstullsbacken 21

² Swedish Radiation Safety Authority (SSM), 171 16 Stockholm, Sweden

e-mail: komlev@kth.se

The current situation with NPP severe accident research shows a strong need of the thermodynamic approach to the analysis and assessment of corium system composition [1, 2]. Unfortunately, Fukushima Daiichi NPP severe accident happened in 2011 give us unique opportunity for study and deep understanding of corium system behavior under real condition [3, 4]. This work is devoted to thermodynamic assessment of phase composition of corium based on the MELCOR simulation results of Fukushima Daiichi BWR.

MELCOR is a fully integrated, engineering-level computer code that models the progression of severe accidents in light water reactor nuclear power plants [5]. Despite MELCOR code uses thermodynamic approach, for example, calculation of equilibria composition based on the Gibbs energy minimization or oxidation of cladding material, it does not contain enough thermodynamic data for all possible relations between components of corium and structural materials. Therefore, sometimes, used simplified approach for assessment of corium system state does not give reliable results, for example in case of formation of miscibility gap. Detailed thermodynamic evaluation of corium composition was done by GEMINI code with integrated thermodynamic database NUCLEA v. 15.4 [6]. This database is widely used for assessment phase composition in corium system [7, 8] and constantly updated by new experimental data [9]. Initial data for thermodynamic calculation was corium composition and temperature depending on time of severe accident progression in the different parts (cell of mesh) of BWR lower head predicted by MELCOR.

References

- [1] B.R. Sehgal, Nuclear Safety in Light Water Reactors: Severe Accident Phenomenology, Academic Press, Elsevier, 2012.
- [2] S.V. Bechta, V.S. Granovsky, V.B. Khabensky et al. Corium phase equilibria based on MASCA, METCOR and CORPHAD results. *Nucl. Eng. Des.* 2008. 238 [10]. 2761-2771.
- [3] T. Sevón. Status Report of MELCOR Modeling of Fukushima Daiichi 1 Accident. VTT-R-00215-13. 2013. P. 41.
- [4] Government of Japan. 2011a. Report of Japanese Government to the IAEA Ministerial Conference on Nuclear Safety. The Accident at TEPCO's Fukushima Nuclear Power Stations. June 2011. http://www.kantei.go.jp/foreign/kan/topics/201106/iaea_houkokusho_e.html
- [5] L.L. Humphries, B.A. Beeny, F. Gelbard, D.L. Louie, J. Phillips. MELCOR Computer Code Manuals. Vol. 2: Reference manual. 2017. P. 897.
- [6] B. Piar. NucleaToolbox 1.3 user's Manual. P. 75. 2016.
- [7] T. Kitagaki, K. Yano, H. Ogino, T. Washiya. Thermodynamic evaluation of the solidification phase of molten core-concrete under estimated Fukushima Daiichi nuclear power plant accident conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2017. 486. 206-215.
- [8] A.A. Komlev, V.I. Almjashev, S.V. Bechta et al. New sacrificial material for ex-vessel core catcher. *Journal of Nuclear Materials*. 2015. 467 [2]. 778-784.
- [9] M. Barrachin, P.Y. Chevalier, B. Cheynet, E. Fisher. New modeling of the U-O-Zr phase diagram in the hyper-stoichiometric region and consequences for the fuel rod liquefaction in oxidizing conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2008. 375. 397-409.

The Nuclear Energy Agency (NEA) Thermodynamic Characterisation Of Fuel Debris and Fission Products based on Scenario Analysis of Severe Accident Progression at Fukushima-Daiichi NPS (TCOFF) Project

M. Kurata¹, D. Costa², H. Ogi²

¹ Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Japan, Fukushima-ken, 979-1151, Tomioka-machi, Otsuka,789-1

² OECD Nuclear Energy Agency, France, Boulogne-Billancourt, 92100, Quai Alphonse Le Gallo, 46

e-mail: davide.costa@oecd.org

The TCOFF project was initiated in July 2017 and is now entering its second year of activity. The project is funded by the Japan Ministry of Education, Culture, Sport, Science and Technology (MEXT) and is coordinated by the NEA Division of Nuclear Science. It consists of 16 participating organizations from 9 NEA member countries as well as the European Commission.

The objective of the project is to provide a thermodynamic characterization of the fuel debris and fission products based on the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (FDNPS) severe accident analysis. In particular, the capability of the existing thermodynamic databases to provide a suitable description of the different stages of the fuel degradation during the Fukushima Daiichi severe accident is being scrutinized. One of the main outcomes of this program is expected to be the identification and definition of axes for improvement of the thermodynamic databases. In particular, the second phase of the NEA Thermodynamics of Advanced Fuels - International Database (TAF-ID) Project is being prepared and will benefit of the TCOFF results.

Two task forces operate within TCOFF: Task Force 1 addresses the thermodynamic characterization of corium and fuel, whereas Task Force 2 focuses on the thermodynamic characterization of fission products. The activities carried out by the two task forces are twofold: they focus on the identification of the needs for improvement and extension of the available databases, and also, they address the review, collection, and sharing of available experimental data of interest for the project. As established by the Project Agreement, each participating organisation contributes in-kind to the implementation of the programme of work. In support of the above-described activities, a benchmark study, based on the Fukushima Daiichi accident scenario, is being undertaken since September 2017 by Dr Hiroshi Ogi (NEA) in collaboration with the Japan Atomic Energy Agency (JAEA). The study, based on different thermodynamic databases available among the project participants (*e.g.* TAF-ID, NEA [1] and NUCLEA, IRSN [2]), addresses the phase formation tendency during the FDNPS accident progression in unit-1 core region and in the ex-vessel region.

References

[1] <https://www.oecd-nea.org/science/taf-id/>

[2] S. Bakardjieva, M. Barrachin, S. Bechta, D. Bottomley, L. Brissoneau, B. Cheynet, E. Fischer, C. Journeau, M. Kiselova, L. Mesentseva, P. Piluso and T. Wiss. Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA. Progress in Nuclear Energy. 2010. 52[1]. 84-96.

Нанооктаэдры Cu_{2-x}S - MoS_2 : синтез, структура и электрокаталитические свойства

P.S. Maiti¹, A.K. Ganai¹, R. Bar Ziv^{1,2}, L. Houben³, M. Bar Sadan¹, А.Н. Еняшин⁴

¹ Department of Chemistry, Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva, Israel

² Nuclear Research Center Negev, Beer-Sheva, Israel

³ Ernst Ruska Center, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

⁴ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: enyashin@ihim.uran.ru

Создание наноструктурированных функциональных материалов с заданными свойствами часто требует понимания их структуры с атомным разрешением, помогая установить механизм формирования и объяснить наблюдаемые макроскопические свойства. В данной работе представлено целостное исследование гибридной системы из октаэдрических наночастиц сульфида меди Cu_{2-x}S , покрытых 1-2 слоями сульфида молибдена MoS_2 , которое включает одностадийный синтез, структурные данные, механизм роста, оптические и электрокаталитические свойства. В частности, согласно данным трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения и расчётам в рамках метода функционала электронной плотности, фаза 2H- MoS_2 в контакте с фазой Cu_{2-x}S , претерпевает структурный переход в 1T- MoS_2 . Реконструкция электронной структуры интерфейса в гибридах Cu_{2-x}S - MoS_2 активирует внешние атомы S в составе фазы MoS_2 (Рис.), обеспечивая энергетически более выгодную адсорбцию водорода и облегчая тем самым реакцию электрокаталитического восстановления водорода. Таким образом, нами демонстрируется новая стратегии для оптимизации функциональных свойств MoS_2 как электрокатализатора путём нанесения его слоёв на подходящий субстрат.

This research was funded by ISF grant 808/16.

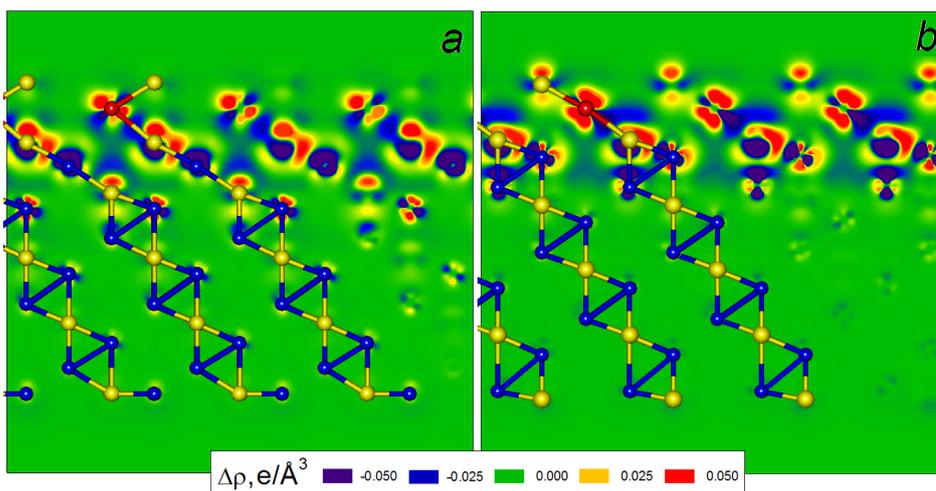


Рис. Перераспределение электронной плотности в модельных интерфейсах $\text{Cu}_{2-x}\text{S}||\text{MoS}_2$ между: (а) слоем 2H- MoS_2 и неполярным слэбом Cu_2S ; (b) слоем 1T- MoS_2 и полярным слэбом Cu_2S . Атомы Mo, S, Cu окрашены в красный, жёлтый и синий цвета. DFT расчёты.

Phase diagrams of ferroelectric nanocrystals strained by an elastic matrix

A.I. Nikitchenko^{1,2}, A.V. Azovtsev¹, N.A. Pertsev^{1,2}

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

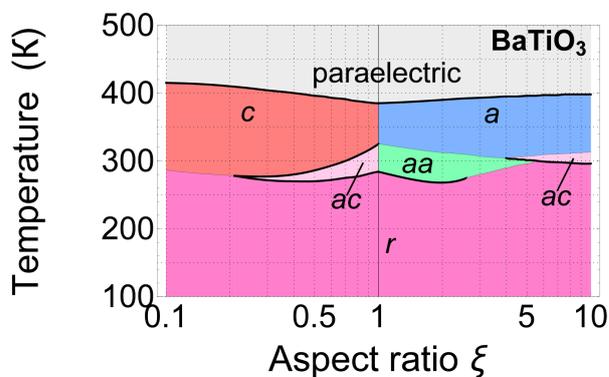
² СПб ПУ, Санкт-Петербург, 195251, Политехническая, 29

e-mail: nikit4enko@yandex.ru

The nanocomposite materials based on a porous matrix attract considerable interest. If the pores of matrix are filled with ferroelectric, the dielectric properties of such material may profoundly differ from those in a free-standing bulk crystal of ferroelectric.

In this study we consider single domain ellipsoidal nanoinclusions of PbTiO_3 and BaTiO_3 ferroelectrics embedded into a glass matrix. The polarization vector $\mathbf{P} = (P_1, P_2, P_3)$ of inclusions was derived via minimizing a special thermodynamic potential [1] which describes the energetics of ferroelectric inclusion surrounded by a linear elastic medium. Despite earlier works [1, 2] both 3D elastic clamping and differential thermal strains were taken into account. Due to the difference between temperature expansion coefficients of inclusion and matrix internal thermal stresses are developing in the inclusion-matrix system at cooling. As it turned out these stresses have a strong effect on the polarization states of inclusions and thereby modify their dielectric properties.

Since the equilibrium polarization state of strained nanocrystal depends on its shape, the results are represented in form of phase diagrams, where two independent coordinates are temperature



and inclusion's aspect ratio. The nonmonotonic variation of Curie temperature with aspect ratio and plenty of new polarization states ($P_3 \neq 0, P_1 = P_2 = 0$ (*c*); $P_1 \neq 0, P_2 = P_3 = 0$ (*a*); $P_3 = 0, P_1 = P_2 \neq 0$ (*aa*); $P_1 \neq 0, P_3 \neq 0, P_2 = 0$ (*ac*), $P_3 \neq 0, P_1 = P_2 \neq 0$ (*r*)) and structural transitions which do not exist in free-standing bulk crystal were predicted. For instance, if BaTiO_3 bulk crystal undergoes three phase transitions at cooling, BaTiO_3 inclusion may undergo from one to four transitions depending on the aspect ratio and matrix material.

To evaluate the effective dielectric permittivity of nanocomposite we first calculated the essential dielectric constants of nanocrystals and then applied the Maxwell-Garnett effective medium approach. Interestingly, the effective permittivity rapidly increases with the shape anisotropy of inclusions increasing. Due to new structural transitions in some BaTiO_3 inclusions a peak of effective permittivity takes place at room temperature, which makes this material promising candidate for practical applications.

In conclusion, the «temperature-aspect ratio» diagrams for ferroelectric inclusions were evaluated for the first time. Many new structural transitions and polarization states were predicted for inclusions, elastically clamped and strained by matrix. The calculation of the effective permittivity demonstrated practical applicability of studied nanocomposites.

References

[1] N. A. Pertsev and E. K. H. Salje. Thermodynamics of pseudoproper and improper ferroelastic inclusions and polycrystals: Effect of elastic clamping on phase transitions. *Phys. Rev. B*. 2000. 61, 902.

[2] A. V. Azovtsev and N. A. Pertsev. Polarization states and dielectric responses of elastically clamped ferroelectric nanocrystals. *J. Appl. Phys.* 2016. 120, 214103.

Benchmark study of Thermodynamic Databases based on the Fukushima-Daiichi Nuclear Power Station Severe Accident Analysis in the context of the OECD/NEA TCOFF[#] Project

H. Ogi¹, N. Shirasu², D. Costa¹, M. Kurata²

¹ OECD Nuclear Energy Agency, France, Boulogne-Billancourt, 92100, Quai Alphonse Le Gallo, 46

² Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Japan, Fukushima-ken, 979-1151, Tomioka-machi, Otsuka, 789-1

e-mail: Hiroshi.OGI@oecd.org

The TCOFF project was established in 2017 within the OECD Nuclear Energy Agency Division of Nuclear Science. Based on the FDNPS severe accident analysis, the project aims at providing the thermodynamic characterization of the fuel debris and fission products. As part of this endeavour, benchmark calculations are being performed using different thermodynamic databases available among the project participants. This study addresses the phase formation tendency during the FDNPS accident progression in unit-1 core region and in the ex-vessel region with focus on the molten core concrete interaction (MCCI). Benchmark results obtained using NUCLEA [1] and TAF-ID [2] databases are reported. Regarding the core region, the average composition of unit-1 [3] was chosen as a reference and a sensitivity analysis was conducted to assess the influence of different parameters such as the temperature, pressure, composition and the oxidation progress. As for the MCCI interaction, the reference conditions were set using the MAAP analysis results for unit-1 and the VULCANO test results [4]. The benchmark results indicated that, in the core region, the pressure variation did not affect the phase relations. However, the phase relation and, particularly, the solidus temperature and composition were largely influenced by the Ni fraction. Also, oxidation progress significantly affected the phase relation. Although the dominant solid phase was identified as Tchernobylite for the MCCI product, the existing ratio of Tchernobylite in all products was different in two databases. In addition, phase relations on the other concrete dominant phases showed different trends. According to the present benchmark, several important differences in phase relation trends were identified. The improvement of databases is the next step of the project.

#TCOFF: Thermodynamic Characterization Of Fuel Debris and Fission Products based on Scenario Analysis of Severe Accident Progression at Fukushima-Daiichi NPS

Acknowledgements

We thank the members of the TCOFF Management Board and the TCOFF Task Forces for their support and useful advices.

References

- [1] S. Bakardjieva, M. Barrachin, S. Bechta, D. Bottomley, L. Brissonneau, B. Cheynet, E. Fischer, C. Journeau, M. Kiselova, L. Mesentseva, P. Piluso and T. Wiss. Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA. *Progress in Nuclear Energy*. 2010. 52[1]. 84-96.
- [2] <https://www.oecd-nea.org/science/taf-id/>
- [3] F. Tanabe. Analysis of Core Melt Accident in Fukushima Daiichi-Unit 1 Nuclear Reactor. *Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY*. 2011. 48[8]. 1135-1139.
- [4] T. Sevón, C. Journeau and L. Ferry. VULCANO VB-U7 experiment on interaction between oxidic corium and hematite-containing concrete. *Progress in Nuclear Energy*. 2013. 59. 224-229.

High resolution thermochemical study of phase stability and rapid oxygen incorporation in $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ 114-cobaltites

D.S. Tsvetkov^{1*}, P.S. Maram², N.S. Tsvetkova¹, A.Yu. Zuev¹, A. Navrotsky²

¹ Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia, 620000, Mira str., 19

² Peter A. Rock Thermochemistry Laboratory and NEAT ORU, University of California Davis, Davis, USA

эл. почта: Dmitry.Tsvetkov@urfu.ru

The formation enthalpies of $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$ and 3) oxides were measured by high temperature oxide melt solution calorimetry. All the studied oxides were shown to be thermodynamically metastable at low temperature with respect to a mixture of binary oxides Y_2O_3 , BaO , Co_3O_4 , CoO and ZnO . The tendency of cobalt to increase oxidation state under oxidizing conditions as well as significant bond valence sum mismatch for Ba and Y in 114-oxides are the main destabilizing factors. As a result, the studied 114-oxides are thermodynamically stable in air only at relatively high temperatures ($> \text{ca. } 900 \text{ }^\circ\text{C}$) when CoO is stable. Oxygen absorption in $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$ and 3) at $350\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ was studied by calorimetry combined with precise oxygen dosing. Complex phase evolution in $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ upon oxygen absorption was revealed. Several single and two phase fields were identified and a sketch of the phase diagram for $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ was proposed. The calorimetric results support observations using in situ XRD. At the same time, thermochemical measurements were shown to have higher resolution with respect to the amount of oxygen absorbed by $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ sample under equilibrium conditions.

Acknowledgement: This work was supported by the Ural Federal University within the framework of Act 211 of Government of the Russian Federation, agreement № 02.A03.21.0006. The thermochemistry work at Davis was supported by US Department of Energy Grant DE-FG02-03ER46053.

Chemical expansion of advanced oxide materials

A.Yu. Zuev^{1*}, V.V. Sereda¹, D.A. Malyshkin¹, I.L. Ivanov¹, D.S. Tsvetkov¹

Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia, 620000, Mira str., 19

email: Andrey.Zuev@urfu.ru

Cubic fluorites $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$, pseudo-cubic perovskites based upon substituted oxides $RBO_{3-\delta}$ as well as double perovskites $RBaB_2O_{6-\delta}$ and $Sr_2BMoO_{6-\delta}$, where R=rare-earth element and B=3d-transition metal, with A-site and B-site, respectively, cation ordering are very promising materials for a variety of different devices for moderate high temperature applications such as solid oxide fuel cells (SOFCs) and mixed ionic and electronic conducting (MIEC) membranes. The unique feature of the oxides is their ability to undergo both thermal strain and that induced by the defects of oxygen nonstoichiometry in the oxide crystal lattice. The latter is called as chemical or defect-induced strain, which is extremely sensitive to the defect structure of the oxide material. This property was shown recently to be isotropic for pseudo-cubic perovskites unlike that of cubic oxides. The crystal lattice of a double perovskite expands along *a* axis and simultaneously contracts along *c* axis with the decreasing lattice oxygen content.

The model of the oxide lattice chemical strain based on a change of mean ionic radius due to reduction of most reducible cation, and, therefore, related to the defect structure of the oxide studied has been recently developed by us.

The priority aim of this work was to show how the model proposed for chemical strain describes available experimental data on chemical expansion for variety of cubic fluorites, pseudo-cubic perovskite oxides and cubic polymorph of $Sr_2BMoO_{6-\delta}$ as well as chemical expansion of crystal lattice of the double perovskites along *a* axis. In order to explain the degree of anisotropy of chemical strain for tetragonal oxides, anisotropic ratio, β_{AR} , defined as a normalized change of the *c*-parameter divided by the normalized change of the *a*-parameter was introduced. β_{AR} was shown to affect both the magnitude and direction of the oxide cell volume change caused by its reduction/oxidation. Chemical contraction observed along *c*-axis with decreasing oxygen content in the tetragonal $RBaB_2O_{6-\delta}$ and $Sr_2BMoO_{6-\delta}$ was found to coincide completely with that calculated within the framework of approach developed in the present study.

Acknowledgement: This work was supported by the Ural Federal University within the framework of Act 211 of Government of the Russian Federation, agreement № 02.A03.21.0006.

ЧАСТЬ III.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Влияние структурных дефектов на физические свойства сегнетоэлектрика PbTiO_3

К.Г. Абдулвахидов¹, Б.К. Абдулвахидов^{1,4}, М.А. Сирота^{1,2}, А.П. Будник¹, Т.А. Ластовина¹,
А.В. Солдатов¹, И.В. Мардасова², М.А. Витченко², П.С. Пляка³,
К.М. Чарыков¹, С.О. Черкасова¹

¹ ЮФУ, 344006, Большая Садовая, 105/42, г. Ростов-на-Дону

² ДГТУ, 344000, пл. Гагарина, 1, г. Ростов-на-Дону

³ ЮНЦ РАН, 344006, ул. Чехова, 41, г. Ростов-на-Дону

⁴ ДГУ, 367000, ул. Гаджиева, 43-а, г. Махачкала

эл. почта: *phys.kam@mail.ru*

Большие значения температуры фазового перехода и спонтанной деформации, присущие классическому многоосному сегнетоэлектрику PbTiO_3 , делает его незаменимым компонентом многих твердых растворов и композитов, являющихся активными материалами для многих функциональных устройств. В настоящее время варьирование физических свойств активных материалов в основном достигается изменением концентрации компонентов.

В данной работе нами изучены колебательные спектры, структурные параметры кристаллической решетки, полные среднеквадратичные смещения, определены характеристическая температура, фактор Дебая-Валлера, размеры областей когерентного рассеяния, величины микродеформаций и плотность дислокаций порошковых образцов после механоактивации, изучены диэлектрические и транспортные свойства керамических образцов PbTiO_3 , приготовленных из активированных порошков при различных квазигидростатических давлениях.

Показана возможность управления физическими свойствами PbTiO_3 , изменяя размеры кристаллитов, концентрации структурных дефектов (точечные дефекты и дислокации) в процессе механоактивации интенсивным силовым воздействием в сочетании со сдвиговой деформацией, реализуемой с помощью наковален Бриджмена.

Генерация реактивных напряжений в кристаллах NiFeGaCo с эффектом памяти формы

А.И. Аверкин, А.В. Солдатов, Р.Б. Тимашов, В.М. Крымов, С.А. Пульнев, В.И. Николаев
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26
эл. почта: *AndreyAverkin@mail.ru*

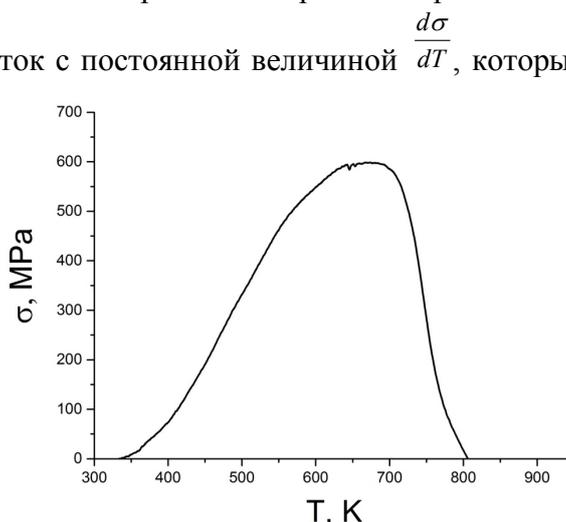
Эффект памяти формы (ЭПФ) — это явление восстановления предварительной неупругой деформации твердого тела при нагреве. Эффект обусловлен протеканием в материале структурного фазового превращения мартенситного типа. Сплавы с эффектом памяти формы благодаря своим уникальным функциональным свойствам нашли широкое применение в различных отраслях медицины, науки и техники. Их способность развивать высокие усилия при нагреве в защемленном состоянии используется при создании мощных и компактных робототехнических приводов и двигателей. Данная работа посвящена исследованию процесса генерации механических напряжений при нагреве в кристаллах сплава NiFeGaCo.

В работе исследовались образцы, вырезанные из монокристалла $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$, ориентированного в направлении $[100]_A$. Монокристаллы подвергались отжигу в течение 2 часов при 1323 К с последующей закалкой в воду.

Закаленные кристаллы подвергались одноосному сжатию чтобы достичь максимально возможной деформации памяти формы, которая для данного материала составляла $\sim 5,5\%$. Деформированные образцы помещались между неподвижными колоннами испытательной машины, слегка подгружались и подвергались нагреву. Так как реализация эффекта памяти формы ограничена, в сплаве возникали растягивающие напряжения, которые возрастали с температурой. Давление образца на датчик испытательной машины фиксировалось как функция температуры.

Результаты исследования защемленных образцов представлены на рисунке. Основной вклад в рост реактивных напряжений вносит начавшееся при 340 К обратное мартенситное

превращение. Можно отметить линейный участок с постоянной величиной $\frac{d\sigma}{dT}$, который продолжается до температуры 550 К. До этой температуры все изменения деформации образца полностью обратимы. При дальнейшем возрастании температуры наблюдается отклонение от линейного роста. При температуре 690 К достигается максимум реактивных напряжений 600 МПа. Затем следует этап быстрого снижения реактивных напряжений, вплоть до нуля при 810 К. Это снижение вызвано диффузионным распадом метастабильной мартенситной фазы и как следствие деградацией функциональных свойств материала.



Полученные данные, коэффициент наклона $\frac{d\sigma}{dT}$ и температурный интервал генерации напряжений, позволяют рассматривать кристаллы сплавов NiFeGaCo как весьма перспективные для применения их в приводах и силовых двигателях на ЭПФ и могут служить основой для теоретического расчёта работы таких двигателей.

Работа поддержана Российским научным фондом (Грант РНФ № 16-19-00129).

Эллипсометрические исследования оптических свойств гадолиния

Л.А. Акашев, Н.А. Попов, В.Г. Шевченко

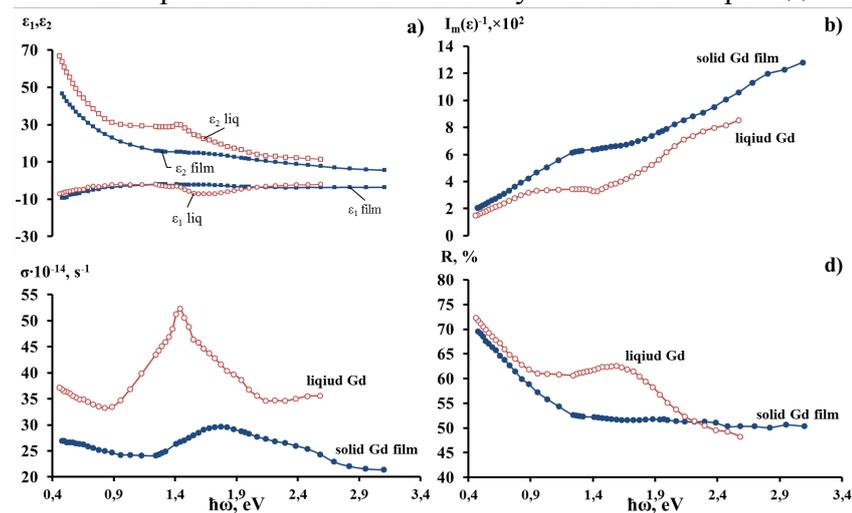
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: akashev-ihim@mail.ru

Электронная структура и оптические свойства жидкого и твердого гадолиния, их изменение в процессе плавления и кристаллизации этого металла представляют интерес при разработке новых ферромагнитных материалов для микроэлектроники, конструкционных материалов в ядерной энергетике и космической промышленности, металлургических добавок и лигатур. Изучение оптических характеристик при изменении агрегатного состояния металла позволяет проводить оптимизацию теплового баланса в процессе жидкофазного синтеза сплавов. Кроме этого, для предсказания требуемых магнитных, теплофизических и других свойств этих материалов необходимо знать, как меняется электронная структура этих сплавов в процессе формирования и разрушения их кристаллической решетки.

В данной работе эллипсометрическим методом Битти были исследованы оптические свойства гадолиния в жидком и твердом состоянии в области спектра 0.48 – 2.6 мкм (Рис. 1а-д). По измеренным величинам показателя преломления и коэффициента поглощения были вычислены дисперсионные зависимости световой проводимости σ , отражательной способности R , мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости ϵ_1 и ϵ_2 , функции характеристических потерь энергии электронов $Im(\epsilon-1)$.

Сравнение экспериментально полученных зависимостей оптических свойств поликристаллической пленки и жидкого гадолиния показало, что в диапазоне длин волн 0.48 – 2.7 мкм жидкий гадолиний обладает более высокой отражательной способностью, чем поликристаллический. Максимум световой проводимости, как в жидком, так и в



твердом состоянии сохраняется, плавление гадолиния приводит к его смещению в сторону меньших энергий фотонов, что обусловлено изменением плотности электронных состояний. Однако в обоих случаях при энергиях фотонов 0.46-2.58 эВ оптические свойства в основном, определяются межполосными переходами.

В работе были получены электронные характеристики жидкого гадолиния и его поликристаллической пленки, рассчитанные с использованием двухполосной модели проводимости [1], показывающие резкое возрастание плазменной и релаксационной частот, уменьшение предельная световая проводимость s-электронов, некоторое уменьшение общей предельной световой проводимости металла при его плавлении, а также показан вклад электронов s- и d- типа в общую световую проводимость в твердой и жидкой фазе.

Литература

[1] Носков М.М. Оптические и магнетооптические свойства металлов. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1983. 219с.

Новые фазы переменного состава – потенциальные термоэлектрические материалы в системах

$Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9Sm(Tb)Te_6$

Г.И. Алекберзаде^{1,2}, С.З. Имамалиева³, М.Б. Бабанлы³

¹ Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности, Баку, AZ-1010, пр.Азадлыг, 16/21

² Институт Космических Исследований Природных Ресурсов, НАКА, Баку, AZ-1106, пр.Азадлыг, 159

³ Институт Катализа и Неорганической Химии НАНА, Баку, Az-1143, пр.Г.Джавида, 131
эл. почта: babanlymb@gmail.com

Сложные халькогениды таллия относятся к перспективным функциональным материалам, обладающим оптическими, фотоэлектрическими, термоэлектрическими и др. свойствами [1]. В частности, Tl_9BiTe_6 , являющийся тройным структурным аналогом Tl_5Te_3 , считается перспективным матричным соединением для создания новых термоэлектрических материалов [1].

Ранее нами с целью получения многокомпонентных твердых растворов на основе Tl_9BiTe_6 были исследованы фазовые равновесия в системах $Tl_5Te_3(Tl_2Te)-Tl_9NdTe_6-Tl_9BiTe_6$ и $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9TmTe_6$ [2,3].

В данной работе продолжено исследование подобных систем и приведены результаты для систем $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9Sm(Tb)Te_6$.

Сплавы для проведения исследований синтезировали из соответствующих простых веществ высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах и подвергали длительному термическому отжигу (500-1000ч.) при температуре 700 К.

Исследования проводили методами ДТА, РФА, а также измерением микротвердости сплавов и ЭДС концентрационных цепей типа



и измерены их ЭДС в интервале температур 300-430 К.

На основании экспериментальных данных построены ряд вертикальных сечений, изотермические сечения при 820 и 840 К фазовой диаграммы и проекции поверхностей ликвидуса и солидуса системы $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9Sm(Tb)Te_6$ (рис.).

Показано, что изученные системы характеризуются образованием непрерывных твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 (δ -фаза).

Ликвидус состоит из двух полей, отвечающих первичной кристаллизации $TlSm(Tb)Te_2$ и δ -фазы. Кривая, разграничивающая эти поля, отвечает моновариантному перитектическому равновесию $Ж + TlSm(Tb)Te_2 \leftrightarrow \delta$. Солидус состоит только из одной поверхности, отвечающей концу кристаллизации δ -твердых растворов.

Литература

- [1] А.В. Шевельков. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. *Успехи химии*. 2008. 77[1]. 3-21
- [2] M.B. Babanly, J.-C. Tedenac, S.Z. Imamaliyeva, F.N.Guseynov, G.B.Dashdieva Phase equilibria study in systems Tl-Pb(Nd)-Bi-Te new phases of variable composition on the base of Tl_9BiTe_6 . *J.Alloys Compd.*, 2010. 491. 230-236
- [3] S.Z. Imamaliyeva, I.F. Mekhdiyeva, V.A. Gasymov, M.B. Babanly. Phase equilibria in the $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9TmTe_6$ section of the Tl-Bi-Tm-Te quaternary system. *Materials Research*, 2017. 20[4]. 1057-1062

О магнитных свойствах твердых растворов $Cd_{1-x}Fe_xCr_2S_4$

Т.Г. Аминов, В.М. Новоторцев, Г.Г. Шабунина, Н.Н. Ефимов, П.Н. Васильев, Е.В. Бушева
Институт общей и неорганической химии РАН

эл. почта: busheva@igic.ras.ru

В последнее время большое внимание уделяется роли орбитальных степеней свободы в формировании физических свойств коррелированных электронных систем. Сильная связь первых со спиновым, зарядовым и решеточным степенями свободы нередко приводит к открытию новых интересных эффектов и явлений. Типичным примером соединения, где во взаимодействии участвуют названные степени свободы, является ферритмагнитная тиошпинель $FeCr_2S_4$ ($T_C=170-177K$), которая характеризуется такими свойствами, как колоссальное магнитосопротивление и гигантское вращение Керра, и обнаруживает в малых полях необычное магнитное поведение, которое может быть классифицировано как комплексное орбитальное состояние. Необычными свойствами обладают также твердые растворы $FeCr_2S_4$ с ферромагнетиком $CdCr_2S_4$ ($T_C=86 K$), повышенный интерес к которому обусловлен из-за магнитоэлектрического эффекта и колоссальной магнитоемкости. Хотя $CdCr_2S_4$ не относится к числу мультиферроиков, локальное искажение решетки за счет смещенных ионов хрома может перевести это соединение в нецентросимметричную пространственную группу. В $CdCr_2S_4$ также выявлен ряд особенностей, являющихся отличительным признаком спиновых стекол.

Своеобразие и уникальность системы твердых растворов $CdCr_2S_4 - FeCr_2S_4$ связаны с особенностями исходных компонентов, которые ее образуют. Чтобы выявить пределы распространения низкотемпературных эффектов граничных соединений в твердых растворах, в работе синтезированы образцы $Cd_{1-x}Fe_xCr_2S_4$ и изучены на приборе Quantum Design PPMS-9 в температурном интервале 5-300 К в постоянном (100 Э) и/или переменном (от 10 до 1000 Гц, 1 Э) магнитном поле.

Для $FeCr_2S_4$ при $T < 100 K$ оказалось характерным поведение, сходное с $CdCr_2S_4$. А именно, при охлаждении в слабом магнитном поле $H = 0,50 Э$ ниже температуры Кюри наблюдался необратимый ход ZFC- и FC-кривых намагниченности и параболические аномалии в районе $T = 70 K$ из-за резкого увеличения магнитной анизотропии. При дальнейшем понижении температуры обнаруживался ступенчатый спад и подъем ZFC- и FC-кривых намагниченности - структурный переход при $T = 9 K$, связанный с началом орбитального упорядочения [1].

В районе $0,6 < x < 1,0$ для образцов было характерно наличие на кривых температурной зависимости намагниченности $\sigma(T)$ двух максимумов производной намагниченности по температуре, первый из которых соответствует переходу твердого раствора из парамагнитного состояния в ферромагнитное, а второй — переходу из ферромагнитного состояния в состояние возвратного спинового стекла. Температуры Кюри (T_C) и температуры замораживания спинов (T_f) твердых растворов увеличивались с возрастанием концентрации железа (x): $T_C = 147 K$ ($x=0,6$); $153 K$ ($x=0,7$); $157 K$ ($x=0,8$); $172 K$ ($x=0,9$); $177 K$ ($x=1$); $T_f = 36 K$ ($x=0,6$); $31 K$ ($x=0,8$); $38 K$ ($x=0,9$); $60 K$ ($x=1$).

До настоящего времени вопросу о пределах существования спинового стекла в однородных магнетиках $FeCr_2S_4$ и $CdCr_2S_4$, связанному с проблемой устойчивости дальнего магнитного порядка, уделялось недостаточно внимания. Специально он не рассматривался и в нашей работе, посвященной технологии твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ с максимальной протяженной областью спинового стекла [2]. Данное исследование устраняет указанный пробел и вносит определенный вклад в решение названной проблемы. (Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 17-03-01114.)

Литература

[1] Tsurkan V. *J.Appl.Phys.* 2001. 90. 4639.

[2] Аминов Т.Г. и др. *ЖНХ.* 2014. т. 59, № 7, с. 855

Получение и исследование электрохимических свойств композитов на основе BIMEVOX

А.Я. Арабова, Ю.В. Емельянова, Е.С. Буянова, А.А. Крылов, С.Н. Агаханзаде
УрФУ, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

эл. почта: aityaa_arabova@mail.ru

Ванадат висмута состава $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и твердые растворы на его основе $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$, получившие общее название BIMEVOX, обладают высокой кислородно-ионной проводимостью. Соединение $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ существует в нескольких полиморфных модификациях - α , β и γ . Наибольшее разупорядочение кислородной подрешетки характерно для высокотемпературной γ -модификации, где все атомы кислорода в ванадиевом октаэдре разупорядочены и включены в диффузионные процессы. Стабилизация данной модификации при комнатной температуре происходит путем изо- и гетеровалентного допирования в подрешетку ванадия таких оксидов, как Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , CuO , TiO_2 . Это ведет к наибольшей кислородно-ионной проводимости и наименьшей энергии активации.

Работа посвящена получению и исследованию электропроводящих характеристик семейства BIMEVOX с общей формулой $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ ($x=0.3; 0.5$), а также композитных материалов на его основе. Образцы твердых растворов были получены из смеси исходных оксидов (Bi_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3) с помощью твердофазного метода синтеза. В качестве добавки при создании композитов на основе $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ были использованы нанопорошки Bi_2O_3 , FeO_x (массовая доля 10-25%). Аттестацию композитных образцов проводили с помощью РФА. Было установлено, что соединения обладают тетрагональной структурой (пр. гр. $I4/mmm$). Были рассчитаны параметры элементарной ячейки для допированного ванадата висмута и построены концентрационные зависимости. Морфология порошков и брикетов исследована с помощью РЭМ. Методом лазерной дифракции определен средний размер частиц полученных твердых растворов. Для установления возможных фазовых переходов и определения линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) использован дилатометрический анализ.

Электропроводность твердых растворов изучена методом импедансной спектроскопии. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости образцов, рассчитаны энергии активации. Общий вид Аррениусовских графиков твердых растворов является типичным для семейства BIMEVOX. Электропроводность композитных материалов также была изучена методом импедансной спектроскопии. Построены температурные зависимости общей проводимости образцов, рассчитаны температурные коэффициенты проводимости.

Фазовые равновесия и термодинамика в $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$

М.М. Асадов, Н.А. Ахмедова

ИКНХ НАНА, Баку, 1143, пр. Г. Джавида 113

эл. почта: mirasadov@gmail.com

Одними из перспективных материалов для нелинейной оптики в современной квантовой электронике и лазерной физике являются бораты щелочных и щелочноземельных металлов. Кристаллы таких соединений, как $\beta\text{-BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ (ВВО) и $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ (LBO), обладая достаточно высокими нелинейно-оптическими характеристиками, широкой областью прозрачности и высокой лучевой стойкостью, нашли применение в лазерном приборостроении. Кроме того, в последнее время в поисках новых лазерных, акустоэлектрических и пьезоэлектрических материалов, а также люминофоров, бораты редкоземельных элементов привлекают все большее внимание [1]. Исходя из указанных выше изучение термодинамики, кристаллизации и свойств выделяющихся оксидных фаз, в частности, системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$, представляет как научный, так и прикладной интерес. В настоящей работе приводятся данные изучения образцов в системе $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$.

С использованием стандартных термодинамических функций бинарных оксидов вычисляли $\Delta_f G_{298}^0$ и $\Delta_f H_{298}^0$ тройных и четверных соединений. Величины $\Delta_f G_{298}^0$ и $\Delta_f H_{298}^0$ соединений вычисляли по уравнению [2]

$$\Delta_f Z_{T,(1-x)A \cdot xB}^0(298\text{K}) = (1-x)\Delta_f Z_{T,A}^0 + x\Delta_f Z_{T,B}^0 + \Delta_f^{ex} Z_{T,m}^0 \quad (1)$$

где $\Delta_f Z_{T,A}^0$ – термодинамическая функция первого компонента (A), $\Delta_f Z_{T,B}^0$ – термодинамическая функция второго компонента (B), x – мольная доля второго компонента, $\Delta_f^{ex} Z_{T,m}^0$ – избыточный вклад [2].

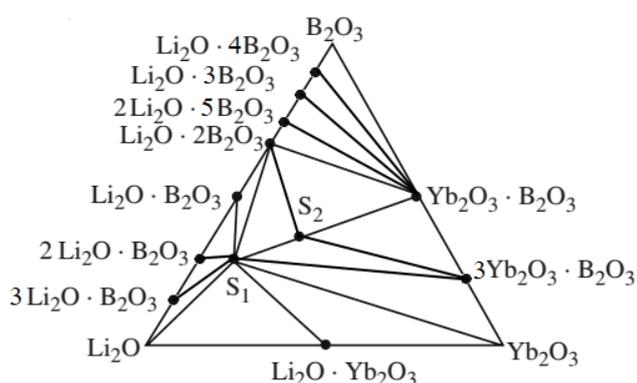


Рисунок. Фазовая диаграмма изотермического сечения системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ при 298 К.

Здесь $S_1 - 6\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Yb}_2\text{O}_3\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$,

$S_2 - 3\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{Yb}_2\text{O}_3\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$.

С учетом термодинамических и опытных данных соединений в т.ч. по граничным системам нами построена фазовая диаграмма изотермического сечения системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ при 298 К. На рисунке показаны соотношения компонентов образующихся тройных оксидных соединений.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект №5. EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017) и Научного Фонда SOCAR AP (проект № 6. 2018).

Литература

- [1] M.M. Asadov, A.N. Mammadov, D.B. Tagiev, N.A. Akhmedova. Defining Borders of Vitrification Region in the $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ System. *MRS Online Proceedings Library. Cambridge Core*. 2015. 1765. 115–120. <https://doi.org/10.1557/opl.2015.816>
- [2] M.M. Asadov, N.A. Akhmedova. Fusion Diagrams in the $\text{BiBO}_3-\text{YbBO}_3$ and $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9-\text{YbBO}_3$ Systems. *Int. J. Thermophys.* 2014. 35 [9-10]. 1749-1756.

Фазовые взаимоотношения в FeS–PbS–Ga₂S₃ (In₂S₃) и свойства промежуточных фаз

М.М. Асадов¹, С.Н. Мустафаева², Ф.М. Мамедов¹, У.А. Гасанова¹, О.М. Алиев¹

¹ ИКНХ НАНА, Баку, 1143, пр. Г. Джавида 113

² ИФ НАНА, Баку, 1143, пр. Г. Джавида 131

эл. почта: mirasadov@gmail.com

Для установления фазовых равновесий в многокомпонентных системах требуются сведения о физических и термодинамических свойствах подобных соединений, которые в литературе мало изучены [1,2]. В данной работе проведен термодинамический анализ и РФА фазовых взаимоотношений в системе FeS–PbS–Ga₂S₃. Определены квазибинарные сечения и построено изотермическое сечение системы при 298 К. Кроме известных тройных фаз MGa₂S₄, M₂Ga₂S₅ (M – Fe, Pb) новых соединений в системе не обнаружено. Апробирована модель расчета стандартных термодинамических функций тройных соединений [3], и оцененные характеристики MGa₂S₄, M₂Ga₂S₅ использованы в термодинамических расчетах. Анализированы зависимости проводимости соединений FeGa₂S₄ и NiGa₂S₄ от давления $\sigma(P)$ при 300 К. Обнаружено, что с возрастанием давления проводимость увеличивается. Зависимости $\sigma(P)$ можно представить в виде $\ln \sigma(P) = \ln \sigma(0) + \beta P$, где $\beta = d \ln \sigma(P) / dP$. Для NiGa₂S₄ $\beta_1 = 0.28$ ГПа⁻¹, а для FeGa₂S₄ $\beta_2 = 0.22$ ГПа⁻¹. Установлено, что с увеличением давления ширина запрещенной зоны полупроводников NiGa₂S₄ и FeGa₂S₄ уменьшается. Зависимость ширины запрещенной зоны образцов можно записать в виде $E_g(P) = E_g(0) - |\gamma|P$. Для NiGa₂S₄ значение $|\gamma|$ составляло – 0.014 эВ/ГПа, а для FeGa₂S₄ $dE_g / dP = -0.011$ эВ/ГПа.

Кроме MIn₂S₄ (M – Fe, Pb), Pb₆In₆S₂₁ в системе FeS–PbS–In₂S₃ образуется соединение Fe_{1.5}Pb_{5.5}In₁₀S₂₂. Данные РФА образцов, составы которых лежат в конодах концентрационного треугольника FeS–PbS–In₂S₃, свидетельствуют об их неоднородности. Показано, что в триангуляции этой системы наряду с MIn₂S₄ (M – Fe, Pb), Pb₆In₆S₂₁ участвует также фаза Fe_{1.5}Pb_{5.5}In₁₀S₂₂. Вычислены стандартные термодинамические функции образования тройных соединений MIn₂S₄ (M – Fe, Pb), Pb₆In₆S₂₁ и Fe_{1.5}Pb_{5.5}In₁₀S₂₂. Из температурной зависимости проводимости оценена энергия активации примесной проводимости в Fe_{1.5}Pb_{5.5}In₁₀S₂₂, значение которой составило $E_t = 0.19$ эВ.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект № 5. EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017).

Литература

- [1] М.М. Асадов, С.Н. Мустафаева. Диэлектрические и оптические свойства синтезированных твердых растворов TlGa_{1-x}Er_xS₂ (x = 0; 0,001; 0,005 и 0,01). *Неорганические материалы*. 2013. 49 [12]. 1271-1276.
- [2] М.М. Асадов, С.Н. Мустафаева, А.Н. Мамедов. и др. Диэлектрические свойства и теплоемкость твердых растворов (TlInSe₂)_{1-x}(TlGaTe₂)_x. *Неорганические материалы*. 2015. 51 [8]. 843-849.
- [3] М.М. Asadov, N.A. Akhmedova. Fusion Diagrams in the BiBO₃–YbBO₃ and Bi₄B₂O₉–YbBO₃ Systems. *Int. J. Thermophys.* 2014. 35 [9-10]. 1749-1756.

Фазовая диаграмма и термодинамика системы $\text{ZnO-PbO-Bi}_2\text{O}_3$

М.М. Асадов, Э.С. Кули-заде

ИКНХ НАНА, Баку, 1143, пр. Г. Джавида 113

эл. почта: mirasadov@gmail.com

За последние два десятилетия произошли значительные улучшения в способности описывать сложные химические реакции в многофазных и многокомпонентных системах [1]. В частности, путем разработки мощных, сложных химических термодинамических программ и баз данных вычисляются важные характеристики таких систем. Однако эти компьютерные программы не могут использоваться для прогнозирования свойств присутствующих в равновесии фаз в конкретной реакционной системе, приемлемой оценки пропорций каждой из фаз и их составов.

В данной работе проведен термодинамический и рентгенофазовый анализ фазовых взаимоотношений в системе $\text{ZnO-PbO-Bi}_2\text{O}_3$. Определены квазибинарные сечения и построено изотермическое сечение системы при 298 К. Апробирована модель расчета стандартных термодинамических функций образованных промежуточных фаз. Вычислены термодинамические характеристики соединения $\text{ZnO} \cdot 2\text{PbO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$.

Для твердооксидных фаз системы $\text{ZnO-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ были использованы новые термодинамические базы данных путем их критической оценки/оптимизации с учетом доступных опытных данных по фазовым равновесиям.

С помощью процесса оптимизации найдены параметры термодинамической модели, которая воспроизводит все данные фазового равновесия системы $\text{ZnO-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ в пределах экспериментальных погрешностей. Кроме того, термодинамическая модель была использована для экстраполяции в области температуры и состава, где опытные данные недоступны.

Были проведены термодинамические расчеты фазового равновесия, которые представляют интерес для получения и термической обработки образцов в системе $\text{ZnO-PbO-Bi}_2\text{O}_3$. Условия эксплуатации обычно отклоняются от термодинамического равновесия, а потенциал кислорода при обработке образцов не установлен. С учетом этого, рассчитанные диаграммы предназначены для того, чтобы дать инженерам-разработчикам данные о тенденциях и изменениях температуры ликвидуса, степени кристаллизации и парциальных давлений летучих компонентов как функции температуры, состава и потенциала кислорода. Рассчитанные диаграммы также могут помочь идентифицировать переменные процессы в высокотемпературных оксидах, которые важны для промышленной практики. Расчет и моделирование значительно уменьшает объем экспериментальной работы, которая должна быть выполнена для оптимизации операций.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект №5. EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017).

Литература

[1] М.М. Асадов, С.Н. Мустафаева, А.Н. Мамедов. и др. Диэлектрические свойства и теплоемкость твердых растворов $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$. *Неорганические материалы*. 2015. 51 [8]. 843-849.

Твердые неорганические протоники: термодинамика

Ю.М. Байков¹, В.Г. Пономарева², В.П. Горелов³

¹ независимый исследователь, Санкт-Петербург, Россия

² ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, ул. Кутателадзе, 18

³ ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, 620137, ул. Академическая, 20

эл. почта: *baikov.solid@gmail.com*

Термодинамика твердых неорганических протоников: функциональные и фундаментальные аспекты. «Стандартная» терминология для описания электрохимических процессов в водородсодержащих материалах учитывает фазовое состояние и различия носителей заряда: электроника и/или ионика (твердого тела). По аналогии в последние 20-25 лет ведущие специалисты стали использовать термин «протоника» [1, 2], что не всегда поддерживается, но факт, что он отражает весьма высокий уровень специфичности явления протонной проводимости. Может быть потому, что с конца XVIII века и до первой трети XX века объектом электрохимического раздела физической химии оставались жидкие среды. Важным «заделом» для химии твердого тела явилась не столько суровая критика концепции Гроттгуса [3] о механизме **протонного переноса** в жидких средах, сколько стремительное развитие концепции электролитической **диссоциации** внутри стабильной конденсированной фазы, т.е. образования разнополярных, но физически и химически подвижных составляющих. Этим был преодолен «психологический барьер» для формирования представлений о подвижности ионов и атомов в более высокоорганизованных, чем жидкость, кристаллических структурах. Важнейшим шагом явилась концепция Френкеля [4] о «пустых» местах, образующихся в процессе диссоциации, что явилось основой для формирования целого ряда принципов физики и химии твердого тела, в т.ч. термодинамики. Водородная связь формирует набор особенностей протоников по отношению к другим ионикам, в том числе, и это важно, характер дефектов, который «замешан» на радиусе ядерных масштабов протона. Последнее позволяет протону вращаться и перемещаться среди крупных ионов, что определяет переходы в фазы с высокой протонной проводимостью, привлекающих внимание, как в прикладном, так и фундаментальном аспектах. Здесь велика совместная роль термодинамики и кристаллохимии. Важно отметить усилия Бернала и Фаулера [5], и Бьеррума [6] для построения моделей дефектов, необходимых для понимания процессов не только миграции протонов, но и фазовых переходов.

Литература

- [1] T. Norby, W. Widersoe, R. Gluckner. Exotic state hydrogen *Dalton Trans.* 2004. 3012.
- [2] Ph. Colomban. Proton and Protonic Species: the Hidden Face of Solid State Chemistry? *Fuel Cells*. 2013. V.13.(1). P.6.
- [3] C.J.T.de Grotthuss. *Pamflet Ann. Chim. (Paris)*. 1806. T. LVIII. P. 54–74.
- [4] Ya.I.Frenkel. Uber Warmebewegung in... *Z.Phys.* 1926. V. 35. 652.
- [5] J.D. Bernal, R.H. Fowler. // *J. Chem. Phys.* 1933 V.1. 515.
- [6] N.K. Bjerrum. // *Dan. Vidensk S.M.F. Medd.* 1951, V.276, [1]. 43-56

Твердые неорганические протоники: феноменология

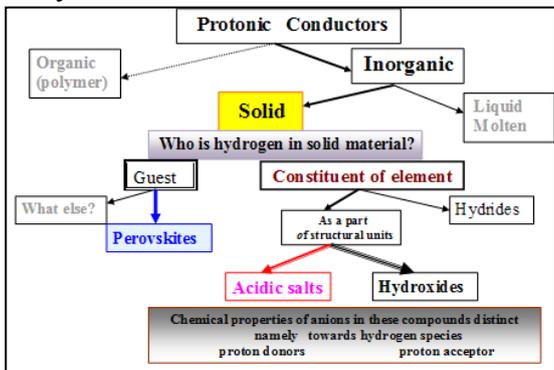
Ю.М. Байков¹, Е.И. Никулин²

¹ независимый исследователь, Санкт-Петербург, Россия

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: baikov.solid@gmail.com

О феноменологии «протоника». Для основных понятий и способов описания процессов и явлений с ведущей ролью водородсодержащих материалов в химии твердого тела используется «стандартная» терминология, учитывающая фазовое состояние и различия носителей заряда: электроника и ионика (твердого тела). Только в последние 20-25 лет ведущие специалисты стали использовать термин «протоника» [1,2], что не всегда поддерживается. В значительной мере это обусловлено историческими причинами. Заметим лишь определение природы материалов: органика и неорганика. Более того, с конца XVIII века и до первой трети XX века объектом электрохимического раздела физической химии оставались жидкие среды. Здесь с середины XIX века выделилось два основных взаимосвязанных аспекта: атомно-молекулярная природа носителей заряда и кинетика их миграции в полях как электрической, так и химической природы.



Однако в этот же период подверглась критике первоначальная часть концепции Гроттгуса [3] о механизме **протонного переноса** в жидких средах, что, казалось бы, не имеет отношения к ХТТ. Однако в основе этой критики лежала концепция электролитической диссоциации атомно-молекулярных частиц, т.е. образование в стабильной конденсированной фазе разно-полярных, но физически и химически подвижных частиц. Этим самым был преодолён «психологический барьер» для формирования представлений о подвижности ионов и атомов в более высокоорганизованных, чем жидкость, кристаллических структурах. Фактически стала набирать силу существенно новая концепция о своего рода «взаимной» аналогии жидкостей и кристаллов. В качестве наиболее яркого проявления этого можно указать модели кристаллогидратов в жидких средах и плавления катионной подрешетки в супериониках. (Учитывая допустимые габариты тезисов опускаем огромный список литературы на эту тему). Для темы данного доклада, имеющей скорее фундаментальный характер, наиболее важными представляются различия в поведении водорода: «гость» в перовскитах и «хозяин» в кислых солях и гидроксидах. Конечно, понятие «хозяин» требует уточнения, а именно как «составляющая часть» аниона хозяина. (Рис.1)

Литература

[1] T. Norby, W. Widerso, R. Gluckner. Exotic state hydrogen *Dalton Trans.* 2004. 3012.

[2] Ph. Colomban. Proton and Protonic Species: the Hidden Face of Solid State Chemistry? *Fuel Cells*. 2013. V.13.(1). P.6.

[3] C.J.T. de Grotthuss. *Pamphlet Ann. Chim. (Paris)*. 1806. T. LVIII. P. 54–74.

Физико-химические модели фазовых равновесий бинарных систем на основе концепции Бьеррума-Гуггенгейма

С. Байсанов, В.В. Толоконникова, Г.И. Нарикбаева, И.Я. Корсукова

Химико-металлургический институт им.Ж.Абишева, г.Караганда, 100009, ул.Ермекова, 63
эл. почта: tolokon-splav@mail.ru

Проблема решения обратной задачи Гиббса связана с расшифровкой диаграмм состояния и получением термодинамической информации из нее, а именно относительных и избыточных функций смешения компонентов в расплаве. Фактически задача состоит из двух частей: создания корректных математических моделей диаграмм состояния в аналитической форме, а дальше, на базе основных законов термодинамики, преобразования их на термодинамические функции равновесных фаз [1,2].

При анализе ряда диаграмм состояний бинарных металлических и оксидных систем, нами была обнаружена общая закономерность, заключающаяся в отклонении энергетических свойств реальной системы от идеальной.

Для идеальной системы линии моновариантных фазовых равновесий описываются уравнением Шредера-Ле-Шателье:

$$\ln \frac{X_{i,id}^L}{X_{i,id}^S} = \frac{\Delta H_{m,i,l}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i,l}} - \frac{1}{T} \right) + \int_T^{T_{m,i,l}} \left[\frac{1}{RT^2} \int_T^{T_{m,i,l}} \Delta C_{p,l} dT \right] dT \quad (1)$$

В качестве меры отклонения использовали известный в литературе коэффициент Бьеррума-Гуггенгейма (Φ_i) [3], который для равновесия «твердое-жидкость» записывается в следующей форме:

$$\Phi_i = \frac{\Delta G_{m,i}^{S \rightarrow L}}{\Delta G_{m,i}^{id}} = \frac{\Delta \mu_i^L - \Delta \mu_i^S}{\Delta \mu_{i,id}^L - \Delta \mu_{i,id}^S} = \frac{\ln(a_i^L/a_i^S)}{\ln(x_i^L/x_i^S)} = 1 + \frac{\ln \gamma_i^L / \ln \gamma_i^S}{\ln x_i^L / \ln x_i^S} \quad (2)$$

Основополагающие уравнения математического описания линий моновариантных фазовых равновесий могут быть представлены в виде:

$$\ln X_i^L = \frac{\Delta H_{m,i} \left(\frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T} \right)}{\Phi_i''} \quad (3)$$

$$\ln X_i^S = \frac{\Delta H_{m,i} \left(\frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T} \right)}{R} \cdot \left(\frac{1}{\Phi_i''} - \frac{1}{\Phi_i'} \right) \quad (4)$$

Работа выполнена по проекту КН МОН РК 2018-2020г.г., ИРН АР05130225/ГФ.

Литература

- [1] Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. – М.: Металлургия, 1988. - 559 с.
- [2] Байсанов С.О., Толоконникова В.В. Развитие фундаментальных основ теории жидкого состояния для бинарных систем с позиции термодинамики гетерогенных фазовых равновесий. – Караганда: «Глассир», 2017.-186с.
- [3] Гуггенгейм Е.А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. Пер. с англ. под ред. С.А. Щукарева. - Л.: Госхимиздат, 1941. - 188 с.

Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$)

Я.В. Бакланова, Л.Г. Максимова, Т.А. Денисова, А.П. Тютюнник, В.Г. Зубков
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91
эл. почта: baklanovay@ihim.uran.ru

Соединения со структурой граната составов $\text{Li}_x\text{A}_y\text{Ln}_{3-y}\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $M = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Te}, \text{Hf}, \text{Ta}$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$; $x = 3-7$) представляют собой полифункциональные материалы, находящие применение при создании как твердых литий-проводящих электролитов в низкотемпературных химических источниках тока [1], так и оптических устройств различного назначения [2–3]. Наличие в их структуре ионов La^{3+} допускает легкость их замещения другими лантаноидами. Так, по сравнению с известными красными люминофорами $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, составы $\text{Li}_3\text{Y}_{3-3x}\text{Eu}_{3x}\text{Te}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.05-1$) имеют некоторые преимущества, такие, например, как большее поглощение в ближней ультрафиолетовой области (370–410 нм), высокая чистота красного свечения, высокий квантовый выход (~ 61 %) в видимой спектральной области при УФ возбуждении [3]. Таким образом, настоящая работа предпринята с целью выявления взаимосвязи между кристаллической структурой и люминесцентными свойствами новых перспективных люминофоров красного свечения на основе $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$).

Синтез порошков $\text{Li}_6\text{ALa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) проводили твердофазным методом. Анализ данных порошковой рентгеновской дифракции показал, что однофазные образцы $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.0-0.3$) кристаллизуются в пр. гр. $Ia-3d$, $Z = 8$. По мере увеличения концентрации допанта наблюдается монотонное уменьшение параметра a и объема элементарной ячейки V . Спектры возбуждения составов $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($\lambda_{em} = 609$ нм) содержат широкую полосу переноса заряда (~290 нм) и характерные линии (350–500 нм), связанные с Eu^{3+} $4f-4f$ переходами. Интенсивность фотолюминесценции ($\lambda_{ex} = 280$ нм) увеличивается с концентрацией активатора, максимум интенсивности излучения обнаружен для состава $\text{Li}_6\text{CaLa}_{1.8}\text{Eu}_{0.02}\text{Ta}_2\text{O}_{12}$. Переходы линии при 590, 609, 627, 655 и 708 нм относятся к переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$). Линия, связанная с электрическим дипольным переходом $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, является доминирующей. Кристаллофосфоры $\text{Li}_6\text{ALa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ характеризуются большим значением коэффициента асимметрии $R \sim 5.0$, равного отношению интегральных интенсивностей электрического дипольного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ и магнитного дипольного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Для $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.0-0.3$) значение R практически не изменяется (4.7–5.0) с увеличением концентрации Eu^{3+} , что указывает на отсутствие значительных структурных искажений в координационном окружении Eu^{3+} . Координаты цветности по стандарту CIE близки для $\text{Li}_6\text{CaLa}_{1.8}\text{Eu}_{0.02}\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (0.650, 0.349) к стандартным значениям NTSC (0.670, 0.330) для красного люминофора.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (планы НИР ИХТТ УрО РАН №№ АААА-А16-116122810214-9 и АААА-А16-116122810218-7). Я.В. Бакланова благодарит за поддержку СП-3310.2018.1.

Литература

- [1] V. Thangadurai, S. Narayanan, D. Pinzaru, Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chem. Soc. Rev.* 2014. 43. 4714–4727.
- [2] I.I. Leonidov, Y.V. Baklanova, L.G. Maksimova, A.P. Tyutyunnik, L.A. Akashev, E.G. Vovkotrub, T.A. Denisova, V.G. Zubkov, Crystal structure and spectroscopic properties of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, *J. Alloys Compd.* 2016. 686. 204–215.
- [3] W. Zhang, H.J. Seo, Luminescence and structure of a novel red-emitting phosphor Eu^{3+} -doped tellurate garnet $\text{Li}_3\text{Y}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$. *J. Alloys Compd.* 2013. 553. 183–187.

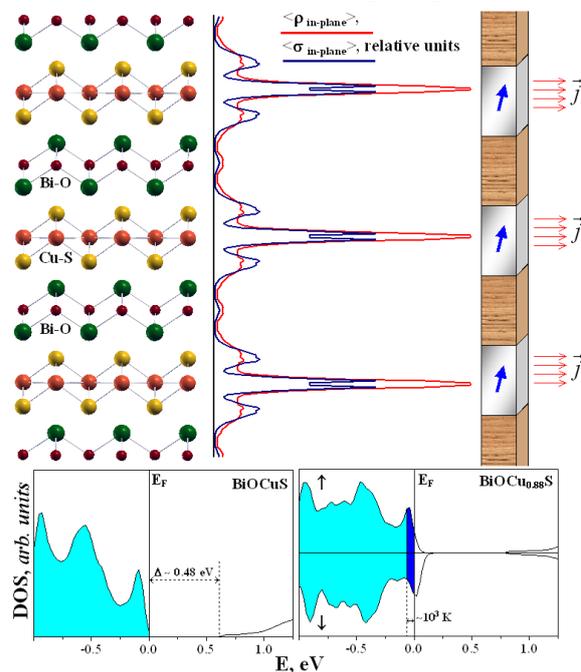
О влиянии нестехиометрии на электронные и магнитные свойства слоистого оксисульфида $\text{BiOCu}_0.9\text{S}$ по результатам *ab initio* моделирования

В.В. Банников, И.Р. Шеин

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: bannikov@ihim.uran.ru

С привлечением зонного метода FP-LAPW выполнено моделирование зонной структуры нестехиометрического слоистого оксисульфида $\text{BiOCu}_{0.9}\text{S}$ со структурой типа ZrCuSiAs , обнаруживающего сверхпроводящие свойства при $T < 5.8$ К [1], и исследовано влияние вакансий в подрешетке меди на его электронные и магнитные свойства. В отличие от идеального BiOCuS - немагнитного непрямозонного полупроводника с шириной запрещенной щели ~ 0.48 эВ, нестехиометрическая фаза становится проводящей и характеризуется слабым зонным (стонеровским) ферромагнетизмом, возникающим вследствие индуцированного вакансиями обменного расщепления ее прифермиевских электронных состояний (на Рисунке показано сравнительное поведение плотностей состояний (DOS) идеального и нестехиометрического BiOCuS). Обменно-усиленная магнитная восприимчивость системы $\chi_{\text{eff}} = \chi_P \cdot (1 - \lambda \cdot \chi_P)^{-1} \approx 1.7 \cdot \chi_P$, где λ -константа молекулярного поля, χ_P – парамагнитная восприимчивость Паули, при этом спиновая плотность оказывается в значительной мере делокализованной внутри структурных блоков [Cu-S]. Исходя из анализа распределения усредненной “в плоскостях” спиновой плотности,



а также парциальной зарядовой плотности транспортных электронов (с энергиями не ниже 1000 К относительно уровня Ферми, E_F) вдоль оси C_4 кристалла (см. Рисунок), была предложена следующая модель нестехиометрической фазы $\text{BiOCu}_{0.9}\text{S}$: ферромагнитные проводящие [Cu-S] блоки, разделенные диамагнитными “изолирующими прокладками” из блоков [Bi-O]. Следует отметить, что парциальные DOS атомов Cu и S, находящиеся в неэквивалентных позициях (соответственно) по отношению к вакансиям, в окрестности E_F отличаются несущественно, поэтому можно ожидать, что характер зонной структуры $\text{BiOCu}_{0.9}\text{S}$ в окрестности E_F слабо зависит от конкретной модели расположения вакансий в Cu-слоях, а значит, электронные и магнитные свойства оксисульфида $\text{BiOCu}_{0.9}\text{S}$ (определяемые именно транспортными,

прифермиевскими электронами), прогнозируемые для регулярного кристалла, останутся справедливыми и для неупорядоченной фазы.

Работа выполнена по проекту АААА-А16-116122810214-9 Российской академии наук.

Литература

[1] A. Ubaldini, E. Giannini, C. Senatore, D. van der Marel. A new superconducting compound with oxypnictide-related structure. *Physica C*. 2010. 470. S356-S357.

Синтез ванадатов и ванадитов аммония гидротермальным методом в присутствии формамида

А.Е. Баранчиков¹, М.А. Теплоногова², А.Д. Япрынцева¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Ленинский пр-кт, 31

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, 1

эл. почта: a.baranchikov@yandex.ru

Для применения в составе электрохимически активных и оптоэлектронных материалов значительное внимание привлекает диоксид ванадия, относящийся к гомологическому ряду слоистых фаз Уодсли (V_xO_{2x+1}) и Магнелли (V_xO_{2x-1}). VO_2 претерпевает обратимый фазовый переход «диэлектрик–проводник» (при переходе от моноклинной – $VO_2(M)$ к тетрагональной – $VO_2(R)$ модификации) при температуре $68^\circ C$. Метастабильная моноклинная модификация $VO_2(B)$ рассматривается как один из наиболее перспективных кандидатов для получения катодных материалов для литий-ионных источников тока, поскольку характеризуется достаточно высокой удельной разрядной емкостью (300–500 мА·ч/г). Указанная фаза также претерпевает необычный обратимый фазовый переход типа «диэлектрик-проводник» при температуре около $20^\circ C$, при этом ее электропроводность изменяется в $\sim 10^5$ раз. Как правило, синтез диоксида ванадия проводят гидротермальным методом при температурах до $300^\circ C$ с использованием в качестве восстановителя щавелевой кислоты. Недавно было показано, что гидротермальный синтез VO_2 , вероятнее всего протекает через стадию образования ванадита аммония $(NH_4)_2V_4O_9$, который в гидротермальных условиях при температурах около $280^\circ C$ разлагается с образованием VO_2 [1]. Ванадит аммония можно также рассматривать в качестве исходного вещества для синтеза высокочистого VO_2 [2].

В ходе данной работы мы разработали экспрессный метод синтеза ванадита аммония $(NH_4)_2V_4O_9$, основанный на гидротермально-микроволновой обработке водных суспензий пентаоксида ванадия в присутствии формамида. Порошок V_2O_5 смешивали с водными растворами формамида в мольном соотношении V_2O_5 :формамид от 1:1 до 1:150. Суспензии доводили до pH 2.0 водным раствором азотной кислоты и подвергали гидротермально-микроволновой обработке в установке Berghof Speedwave four при 180 – $210^\circ C$ в течение 5–20 мин.

Образование хорошо закристаллизованного ванадата аммония $(NH_4)_2V_6O_{16}$ наблюдалось в области относительно низких значений мольных соотношений V_2O_5 :формамид (1:5) и малых продолжительностей синтеза (5 мин). При использовании меньших значений V_2O_5 :формамид образования аммонийных солей ванадиевых кислот не наблюдали. Синтез при мольных соотношениях V_2O_5 :формамид 1:50–1:150 в течение 20 мин при температуре $210^\circ C$ приводил к формированию однофазных порошков $(NH_4)_2V_4O_9$ с высоким выходом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 17-03-01157.

Литература

- [1] B. Dong, N. Shen, C. Cao, Z. Chen, H. Luo, Y. Gao. An intermediate phase $(NH_4)_2V_4O_9$ and its effects on the hydrothermal synthesis of VO_2 (M) nanoparticles. *CrystEngComm*. 2016. 18. 558–565.
- [2] K. Luskan, A. Gyrenko, T. Bubel, O. Mysov. Synthesis and physicochemical properties of ammonium tetravanadate for obtaining VO_2 . *Chem. Chem. Technol.* 2017. 11 [2]. 247–252.

Термодинамическое моделирование термического поведения фуллеренов C₈₄ в среде аргона

Н.М. Барбин^{1,2,3}, В.П. Дан¹, Д.И. Терентьев¹, С.Г. Алексеев^{1,4}

¹ Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург

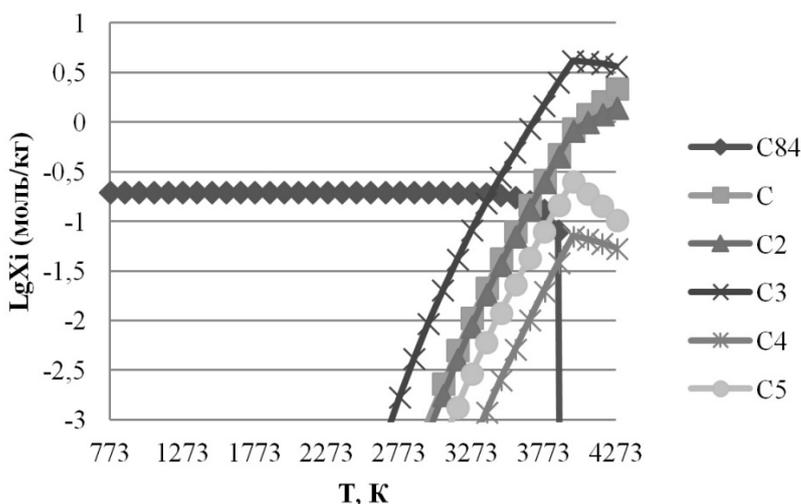
² Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург

³ Уральский федеральный университет, Екатеринбург

⁴ НИЦ «Надежность и ресурс больших систем и машин» УрО РАН, Екатеринбург

эл. почта: NMBarbin@mail.ru

Для практического применения высших фуллеренов необходимо изучение их термической стабильности. Термическая стабильность фуллереновых структур C₆₀ и C₇₀ рассматривалась в ряде работ, однако информации о термической стабильности высших фуллеренов крайне мало. В работе был изучен процесс нагревания высшего фуллерена C₈₄ в среде аргона при атмосферном давлении. Фуллерен C₈₄ является третьим фуллереном после фуллеренов C₆₀ и C₇₀, наиболее часто и в значительном количестве присутствующим в фуллереновой саже. Исследования проводились методом термодинамического моделирования. Термодинамическое моделирование успешно применялось в работах [1, 2]. Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом. Одной из наиболее развитых и эффективных программ, реализующих такие термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA, представляющий собой этап дальнейшего развития пакета программ ASTRA. Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных. Проведенный компьютерный эксперимент позволяет определить фазовое распределение углерода в системе C₈₄-Ar в температурном интервале от 773 К до 4273 К (рис.). В температурном интервале от 773 К до 2773 К содержание



конденсированного C₈₄ остается неизменным и составляет 0,198 моль/кг. При температурах от 2773 К до 3873 К содержание конденсированного C₈₄ уменьшается до 0,081 моль/кг. Содержание пара C₃ в интервале температур от 2273 К до 3973 К увеличивается до 4,194 моль/кг. Повышение температуры до 4273 К приводит к линейному

уменьшению содержания пара C₃ до 3,650 моль/кг. В температурном интервале от 2273 К до 4273 К содержание газообразных C и C₂ увеличивается до 2,178 моль/кг и 1,391 моль/кг соответственно. Содержание паров C₄ и C₅ в интервале температур от 2273 К до 3973 К увеличивается до 0,072 моль/кг и 0,256 моль/кг. В температурном промежутке от 3973 К до 4273 К содержание паров C₄ и C₅ линейно уменьшается до 0,054 моль/кг и 0,105 моль/кг.

Литература

[1] Barbin N.M., Dan V.P., Terentiev D.I., Alekseev S.G. Modeling the behavior of carbon nanoparticles C₄₄ when heated in an argon atmosphere. Computer experiment. *Smart Nanocomposites*. 2016. 7. №1. 1-7.

[2] Барбин Н.М., Дан В.П., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. Моделирование поведения малого углеродного кластера C₃ в процессе нагревания в среде аргон. *Наноматериалы и наноструктуры – XXI век*. 2016. 7. №4. 8-13.

Состав, структура и свойства нанокристаллов $(1-x)Y(La)FeO_3 : xZn^{2+}(Ba^{2+})$, синтезированных методом соосаждения

М.В. Бережная¹, В.О. Миттова², И.Я. Миттова¹

¹ ВГУ, г. Воронеж, 394018, Университетская пл., 1

² ВГМУ им. Н. Н. Бурденко, г. Воронеж, 394036, Студенческая, 10

эл. почта: snurova2010@yandex.ru

Нанокристаллические ортоферриты $Y(La)FeO_3$ со структурой перовскита и материалы на их основе привлекают все большее внимание благодаря уникальным магнитным, оптическим и каталитическим свойствам. Одним из наиболее простых методов, позволяющих получать при относительно низких температурах и времени процесса гомогенные образцы с размером частиц до 100 нм, является совместное осаждение в водном растворе с последующим термическим отжигом. В связи с этим, целью работы стали разработка методики синтеза и исследование влияния двузарядных катионов (Zn , Ba) на состав, размер и магнитные свойства нанокристаллов $Y(La)FeO_3$.

Синтез наночастиц на основе феррита иттрия (лантана) осуществляли на основе методики, описанной в работах [1, 2]. Выбор осадителя обусловлен вводимым допантом, так при допировании Zn^{2+} использовали водный раствор аммиака, а осаждение Ba^{2+} осуществляли с помощью карбоната натрия.

Допирование феррита иттрия катионами бария приводит к формированию частиц в узкой области гомогенности ($x=0.1$). Введение Ba^{2+} приводит к увеличению $D_{ср}$ кристаллитов от 30 нм ($x=0$) до 55 нм ($x=0.1$) и к изменению характера материала от магнитомягкого $YFeO_3$ ($H_c=4.7$ кА/м) к магнитожесткому $0.95YFeO_3 : 0.05Ba^{2+}$ ($H_c=254.7$ кА/м). Для образца с номинальной степенью допирования $x=0.1$ отмечено существование двух магнитных подрешеток, что приводит к уменьшению H_c до 79.6 кА/м.

Формирование нанопорошков состава $(1-x)Y(La)FeO_3 : xZn^{2+}$ приводит к образованию частиц со структурой «ядро – аморфная оболочка». По данным рентенофазового анализа однофазные образцы феррита лантана формируются при увеличении степени допирования до $x=0.075$. Удельная намагниченность (J) увеличивается при повышении содержания допанта от $J=0.188$ А·м²/кг ($x=0$) до 0.245 А·м²/кг ($x=0.075$). Присутствие в образцах примеси оксида железа (III) приводит к усилению ферромагнитного характера материала. Для нанокристаллов $(1-x)YFeO_3 : xZn^{2+}$ повышение степени допирования приводит к немонотонному увеличению магнитных параметров: от $J=0.242$ А·м²/кг и $H_c=11.45$ кА/м для $x=0$ до $J=0.556$ А·м²/кг и $H_c=14.45$ кА/м для $x=0.2$.

Изменение магнитных свойств ферритов редкоземельных элементов при допировании двузарядными катионами может быть связано с возникновением двойного обменного взаимодействия $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{4+}$, приводящего к ферромагнитному упорядочению в материале, а также, с искажением кристаллической решетки вследствие вхождения в неё допирующего компонента и образованием вокруг наноразмерного кристаллического ядра на основе феррита иттрия (лантана) оболочки другого состава.

Проведенные исследования выполнены на приборах ЦКП ВГУ.

Выражаем благодарность Перову Николаю Сергеевичу, д.ф.-м.н., проф., зав. кафедрой магнетизма МГУ им. М.В. Ломоносова за исследование магнитных свойств.

Литература

- [1] Нгуен Ань Тьен, И.Я. Миттова, О.В. Альмяшева, С.А. Кириллова, В.В. Гусаров. Влияние условий получения на размер и морфологию нанокристаллического ортоферрита лантана. *Физика и химия стекла*. 2008. 34 [6]. 992 – 998.
- [2] Нгуен Ань Тьен, О.В. Альмяшева, И.Я. Миттова, О.В. Стогней, С.А. Солдатенко. Синтез и магнитные свойства нанокристаллов $YFeO_3$. *Неорганические материалы*. 2009. 45 [11]. 1392 – 1397.

Полуполярные GaN слои на nano-фасетированной Si(100) подложке

В.Н. Бессолов¹, Е.В. Коненкова¹, Т.А. Орлова¹, С.Н. Родин¹, М.П. Щеглов¹,
Д.С. Кибалов², В.К. Смирнов²

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

² ООО «Квантовый кремний», Москва, 115054, Стремянный переулоч, 38

эл. почта: bes.triat@mail.ioffe.ru

Приборы нитрид-галлиевой электроники создаются, в основном, на основе структур, синтезированных в направлении [0001] с-оси гексагонального GaN кристалла. Однако, использование (0001)-плоскости GaN в оптоэлектронных приборах приводит к появлению эффекта Штарка из-за сильной пьезоэлектрической поляризации. С целью избежать негативного влияния этого эффекта в последние годы создают оптоэлектронные приборы на основе неполярных и полуполярных GaN структур.

В данной работе сообщается о новом методе синтеза полуполярных слоев нитрида галлия на подложке Si(100), на поверхности которой V-образные канавки сформированы на основе WOS-наномаски (Wave-Ordered Structure) (рис. 1a).

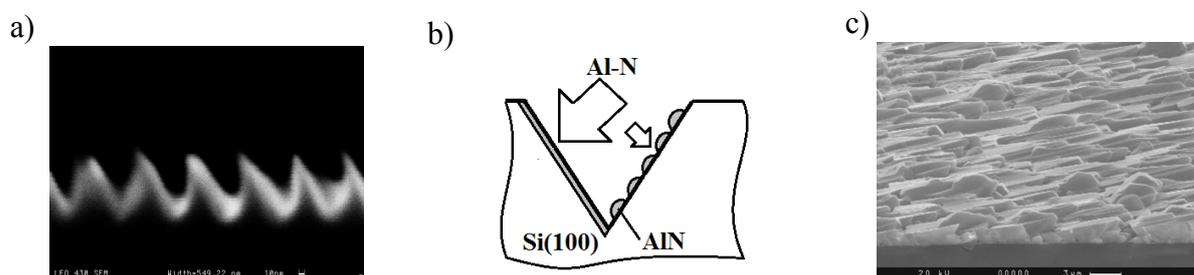


Рис. 1. Схема формирования GaN (10-11) на поверхности Si(100): РЭМ изображение V-канавки (a), схемы зародышеобразования AlN (b), РЭМ изображение поверхности GaN (c).

Слои полуполярного GaN на таких подложках были выращены методом газовой фазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС). Структуры состояли из слоя AlN толщиной ~ 20 nm нелегированного слоя GaN толщиной ~ 1 μm .

Наличие наноразмерных каналов, в которых расстояние между стенками меняется от ~ 20 nm до ~ 100 nm с глубиной до 50 nm (т.е. среднее отношение ширина/глубина ~ 1), по нашему мнению, приводит к перераспределению потока атомов Al и N за счет конкуренции зарождения на противоположных стенках V-образного канала (рис. 1b). При существенно разных скоростях зарождения слоя AlN на сторонах канала с разной величиной площади поверхности образования зародышей, будет происходить отток атомов только к одной из сторон канала (рис. 1b). Синтез GaN будет происходить уже только на сплошном AlN и сформирует слой, направление роста которого перпендикулярно плоскости Si(111), но будет отклонено на угол 62° от оси «с» полярного направления на Si(100) (рис. 1c).

Таким образом, предложен новый метод синтеза GaN в полуполярном направлении на подложке Si(100) на поверхности которой сформирована V-образная наноструктура с суб-100 nm размером элементов. Показано, что применение nano-фасетированной подложки в методе эпитаксии ГФЭМОС позволяет формировать слой, направление роста которого отклонено от полярного направления на угол около 62° при минимальной полуширине рентгенодифракционной кривой качания GaN(10-11) $\omega_0 \sim 60$ arcmin.

Микроволново-ультразвуковая активация синтеза ортованадата иттрия, допированного фосфором

Н.И. Бойков, В.А. Баранова, Е.В. Томина, Л.С. Зеленина

ВГУ, Воронеж, 394036, Университетская пл., 1

эл. почта: boykov-hfmm@bk.ru

Наночастицы люминесцентных материалов перспективны для использования в медицине, в качестве светодиодов УФ-преобразователей излучения, скрытых меток для защиты документов и т.д. К числу перспективных материалов, обладающих люминесцентными свойствами, относится ортованадат иттрия, допированный ионами элементов редкоземельных металлов [1]. В данной работе были синтезированы нанопорошки YVO_4 с использованием микроволнового излучения. Преимущество метода микроволнового воздействия состоит и в том, что удается осуществить равномерное распределение электромагнитных волн на обрабатываемый материал по всему объему [2].

Синтез наночастиц $Y_{0,1}V_{0,9}O_4$ проводили путем осаждения из растворов прекурсоров оксида ванадия (V) V_2O_5 , гидроксида натрия $NaOH$, шестиводного иттрия азотнокислого $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, двенадцативодного гидрофосфата натрия двузамещенного $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ под воздействием микроволнового излучения (P_{max} источника - 800 Вт, рабочая частота – 2450 МГц) при значении $pH = 9$. Синтезированные порошки диспергировали с использованием ультразвуковой кавитации, отфильтровывали, высушивали в сушильном шкафу и подвергали термическому отжигу в муфельной печи при температуре $800^\circ C$ в течение 1 часа с целью перекристаллизации и полной дегидратации.

По результатам рентгенофазового анализа Thermo ARL X'TRA (рис. 1) установлено, что образец $Y_{0,1}V_{0,9}O_4$ не содержит примесных фаз, все рефлексы на дифрактограмме соответствуют пикам чистого ортованадата иттрия YVO_4 . Из данных ЛРСМА JSM-6380LV JEOL (табл. 1) следует, что реальный состав образца: $Y_{0,16}V_{0,88}O_{2,96}$, что подтверждает наличие ионов фосфора в составе ортованадата иттрия.

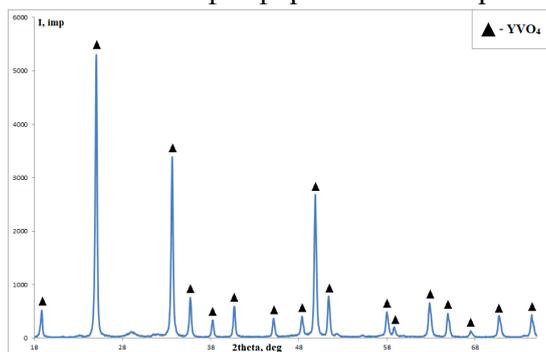


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца $Y_{0,1}V_{0,9}O_4$.

Таблица 1. Результаты ЛРСМА образца номинального состава $Y_{0,1}V_{0,9}O_4$

Элементный состав	Номинальный состав, %	Реальный состав, %
Y	16,66	19,17
P	1,66	3,15
V	15,00	16,93
O	66,66	56,94
Формула	$Y_{0,1}V_{0,9}O_4$	$Y_{0,16}V_{0,88}O_{2,96}$

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 18-03-00354а).

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Литература

- [1] Люминофоры для вакуумных флуоресцентных экранов на основе оксидов, оксосульфидов и ванадатов иттрия, гадолиния и лантана, активированных европием / Т. А. Акмаева [и др.] // Журн. Цветные металлы. – 2009. – № 11. – С. 39-41.
- [2] Способ синтеза люминофора на основе ортованадата иттрия: патент на изобретение № 2548089 / Томина Е. В., Митова И. Я., Бурцева Н. А., Сладкопечев Б. В. Патентообладатель ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет». – №2013133382/05; заявл. 12.11.2013; опубл. 20.05.2015.

Получение и исследование новых красных люминофоров на основе фторцирконатных стекол, легированных ионами марганца

М.Н. Бреховских¹, С.Х. Батыгов², Л.В. Моисеева^{1,2}, И.А. Жидкова¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 31

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, ул. Вавилова, 38
эл. почта: mbrekh@igic.ras.ru

Активированные РЗ ионами фторидные стекла с более широким ИК диапазоном пропускания по сравнению с оксидными стеклами являются перспективным материалом для создания источников когерентного излучения в широкой спектральной области от УФ до среднего ИК диапазона. К подобным материалам относятся фторцирконатные стекла в системе ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF (ZBLAN), которые обладают низкочастотным фоновым спектром ($<580\text{ см}^{-1}$) и высокой изоморфной емкостью редкоземельных активаторов [1].

Синтезированы активированные MnO_2 фторцирконатные стекла состава $58ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF$.

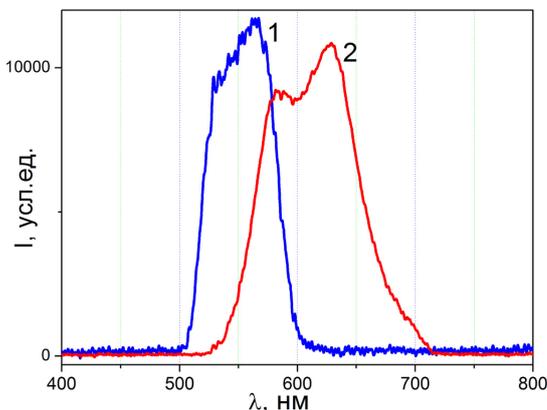


Рис.1 Спектры люминесценции стекол при возбуждении на 370 нм:

1 - $58HfF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF + 0,5\%MnO_2$;

2 - $58HfF_4 \cdot 20BaCl_2 \cdot 2LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 17NaF + 0,5\%MnO_2$

Исследовали влияние частичного замещения фтора хлором на спектры люминесценции стекол. Хлор вводился путем полного или частичного замещения фторида бария его хлоридом. Соотношения Cl/F варьировались в пределах (1/5)-(1/20). На рис.1 представлены спектры люминесценции фторидного (1) и фторидхлоридного (2) цирконатных стекол. Ионы марганца дают в спектрах люминесценции фторидных стекол полосы в области 530-570 нм. Частичное замещение фтора хлором

вызывает красное смещение полос излучения до 580-630 нм в зависимости от концентрации хлора. Изменение спектров люминесценции при замещении фтора другими галогенами может быть связано с увеличением ковалентности связи или изменением симметрии локального окружения ионов Mn^{4+} при замещении фтора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 18-13-00407

Литература

[1] Boulard B. Fluoride glasses and planar optical waveguides in Functionalized Inorganic Fluorides Ch. 11. Ed. A. Tressaud, John Wiley & Sons. Ltd. UK. 2010. P. 331.

Получение, структура и свойства оксидных материалов состава $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13\pm\delta}$

А.В. Брюзгина, А.С. Урсова, А.В. Дьякова, В.А. Черепанов

УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

эл. почта: anna.brjuzgina@urfu.ru

В настоящее время большая часть исследований направлена на производство энергии максимально экологичным и экономичным способом, в том числе с использованием возобновляемых источников энергии. Однако их использование сопряжено с рядом проблем (низкий КПД, особые требования к природным условиям, дороговизна). Поэтому в последние десятилетия особое внимание уделяется развитию химических источников энергии. Также были обнаружены кислородно-дефицитные слоистые перовскиты $Ln_{1-k}M_kMeO_{3\pm\delta}$ (Ln = редкоземельный элемент, M = щелочноземельный элемент, Me = 3d-металл) с привлекательными физическими свойствами. Высокая подвижность ионов кислорода, в подобных соединениях, наряду с большими значениями электронной проводимости, устойчивость в окислительных атмосферах, делает эти материалы перспективными для использования в различных электрохимических устройствах [1-2].

Поэтому разработка методов синтеза, информация о функциональных свойствах и стабильности данных новых оксидных материалов на основе $Y_2Ba_3Fe_5O_{13\pm\delta}$ при варьировании химического состава и внешних термодинамических условий, является актуальной задачей, так как представляет собой физико-химическую основу получения и использования таких материалов.

Для определения области гомогенности твердого раствора $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13\pm\delta}$ были приготовлены образцы в интервале составов $1.2 \leq x \leq 3.2$ с шагом 0.05 и 0.2 при 1373 К на воздухе. Однофазный образец состава $Y_2Ba_3Fe_5O_{13\pm\delta}$ в данных условиях получен не был. По результатам РФА и ПЭМ установлено, что однофазные оксиды состава $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13\pm\delta}$ при закалке на комнатную температуру с 1373 К на воздухе образуются в интервале $1.1 \leq x \leq 2.25$. Частичное замещение железа кобальтом стабилизировало формирование упорядоченной структуры. В зависимости от состава и внешних условий в этих оксидах происходит структурное упорядочение атомов иттрия и бария в А подрешетке, приводящее к локализации кислородных вакансий в определенных плоскостях, и, как следствие, быстрому транспорту кислородных ионов. С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии кристаллическая структура оксидов $Y_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{13\pm\delta}$ в интервале составов $1.1 \leq x \leq 1.8$ были описана в рамках тетрагональной ячейки типа $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$, составы с $1.9 \leq x \leq 2.25$ - в рамках тетрагональной ячейки типа $5a_p \times 5a_p \times 2a_p$. Методом ТГА для однофазных оксидов получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры $T=298-1373$ К на воздухе. Показано, что введение кобальта в позицию железа приводит к уменьшению содержания кислорода в образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-01283 мол_а.

Литература

- [1] A.K. Kundu, O.I. Lebedev, N.E. Volkova, Md.M. Seikh, V. Caignaert, V.A. Cherepanov, B. Raveau. Quintuple perovskites $Ln_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$ ($Ln = Sm, Eu$): nanoscale ordering and unconventional magnetism. *J. Mater. Chem. (C)*. 2015. 3(21). 5398-5405.
- [2] N.E. Volkova, A.S. Urusova, L. Ya. Gavrilova, A. V. Bryuzgina, K. M. Deryabina, M. Yu. Mychinko, O. I. Lebedev, B. Raveau, V. A. Cherepanov. Specific Features of Phase Equilibriums in Ln–Ba–Fe–O Systems *Russian J. of General Chem.* 2016. 86(8) 1800-1804.

Влияние высокотемпературного воздействия на микроструктуру и фазовый состав алюминиевого сплава 1424 при лазерном облучении

Н.В. Булина¹, А.Г. Маликов², А.М. Оришич²

¹ ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18

² ИТПМ СО РАН им. С.А. Христиановича, Новосибирск, 630190, Институтская, 4/1

эл. почта: *bulina@solid.nsc.ru*

Развитие авиационной промышленности неразрывно связано с задачей снижения массы летательного аппарата. При создании авиационно-космической техники применяются высокопрочные Al-Li сплавы. Сплавы системы Al-Mg-Li, обладают средней прочностью и являются сверхлёгкими [1]. В производстве пассажирских широкофюзеляжных самолетов используется технология заклепочного соединения деталей, которая значительно утяжеляет вес изделия (технология «внахлест», миллионы заклепок). Использование технологии сварного соединения значительно уменьшит вес самолета, в связи с этим последние десятилетия активно разрабатываются методики создания сварного соединения с хорошими механическими свойствами, близкими к основному сплаву.

В данной работе проведено исследование влияния лазерного воздействия на микроструктуру и фазовый состав алюминиевого сплава 1424, относящегося к системе Al-Mg-Li. Лазерная обработка сплава 1424 толщиной 1,6 мм осуществлялась на автоматизированном лазерном технологическом комплексе «Сибирь-1» [2] лазером мощностью 3 кВт со скоростью сварки 4 м/мин. Закалка сплава проводилась при температуре 450°C в течение 30 мин, искусственное старение – при температуре 120°C и выдержке в течение 12 ч.

В результате проведенного комплекса исследований установлено, что высокотемпературное термическое воздействие, возникающее при лазерной обработке исходного сплава, приводит к увеличению параметра решетки ($a=4.0714(2) \text{ \AA}$) и к уменьшению размера кристаллитов алюминиевого сплава (86 нм). Кроме того, изменяется микроструктура – в зоне воздействия лазером появляется сильная зернистость, предел прочности на растяжение падает.

Применение последующей термической обработки сварного шва (закалка + старение) позволило повысить предел прочности, который стал близок к значению для исходного сплава. Микроструктура в зоне сварного соединения стала однородной, параметр решетки приблизился к значению исходного не обработанного сплава ($a=4.0698(2) \text{ \AA}$).

Таким образом, результаты исследований показывают, что технология сварного соединения листов алюминиевого сплава 1424 имеет потенциальные возможности использования при создании изделий в авиационной промышленности.

Работа выполнена в рамках Комплексной программы Сибирского отделения РАН "Интеграция и развитие" (проект 8.2).

Литература

- [1] Prasad N.E., Gokhale A.A., Wanhill R.J.H., Aluminum–Lithium Alloys: Processing, Properties, and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2013. 608 p.
- [2] Б.Д. Аннин, В.М. Фомин, В.В. Антипов, Е.Н. Иода, Е.В. Карпов, А.Г. Маликов, А.М. Оришич, А.Н. Черепанов Исследование технологии лазерной сварки алюминиевого сплава 1424. ДАН. 2015. 465 [4]. 419-424.

Функциональная керамика на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

А.В. Быкова¹, Г.П. Зайцев², И.Д. Шпотаковский², С.А. Александрова³, П.В. Копелев³, М.И. Блинова³

¹ СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова, Санкт-Петербург, 197022, ул. Профессора Попова, 5

² ООО «Алокс», Санкт-Петербург, 194156, пр. Энгельса, 27, корп.48

³ ФГБУН Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург, 194064, пр. Тихорецкий, 4

эл. почта: aina-1994@yandex.ru

В настоящее время не разработан материал, который являлся бы полным аналогом матрикса костной ткани человека, представляющего собой композиционный материал сложной структурной организации. По требованиям биосовместимости наиболее широкое применение в медицине находят два соединения ортофосфата: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (трикальциевый фосфат, ТКФ) и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (гидроксиапатит, ГАП), как самые стабильные, имеющие низкую растворимость и высокое соотношение Са/Р [1].

Кальцийфосфатная керамика активно применяется в медицине для изготовления имплантов, замещающих утраченную костную ткань и её дефекты, за счет высокой повышенной прочности сцепления, усиливающей способность к остеоинтеграции; отсутствия отрицательных аллергических реакций и мутагенных эффектов [2]. Несмотря на это, она обладает неудовлетворительными механическими свойствами при изготовлении имплантатов, несущих нагрузку [3]. Это является основным фактором, лимитирующим использование ортофосфатов кальция в качестве основы для медицинских изделий.

Для повышения физико-механических свойств кальцийфосфатной керамики возможно введение алюмооксидных соединений. Материал на основе оксида алюминия (Al_2O_3) биоинертен, обладает высокими значениями прочности (330 МПа) и твердости (18 ГПа), и за счет своей пористой структуры способствует срастанию костной ткани с внедряемым имплантатом.

Целью данной работы было получение функциональной керамики на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (оксид алюминия) и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ) различного назначения в медицине. Объектом исследования в данной работе был выбран $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и Al_2O_3 .

Были изучены физико-химические свойства образцов, полученных из пресс-порошка полусухим прессованием изделий, при температурах максимальной усадки 1150 °С, 1220 °С и 1360 °С при твердофазном синтезе. В работе применялись следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), методы определения физико-механических свойств, механические испытания образцов. На основании полученных данных были сделаны выводы о сопоставимости полученной керамики со свойствами губчатых костей.

Было проведено исследование цитотоксичности полученных образцов в тест-системе *in vitro*. Определены характеристики жизнеспособных клеток: морфология (СЭМ) и количество жизнеспособных клеток при росте на поверхности образцов (колориметрия, МТТ-тест). В результате исследования на цитотоксичность экстрактов изделия было выявлено, что в процессе инкубации изменялось состояние клеточной морфологии и уменьшалось количество клеток.

Литература

[1] Pasteris, Jill Dill. A mineralogical view of apatitic biomaterials / American Mineralogist, 2016, vol. 101, issue 12. – pp. 2594-2610.

[2] R.H. Doremus. Review: Bioceramics / Journal of Materials Science, 1992. V. 27. – P. 285-297.

[3] Биокompозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодegradация / отв. ред. Н.З. Ляхов. – Томск: Изд. дом Томского гос. ун-та, 2014. – 596 с.

Нелинейно-оптические свойства кристаллов CsNbMoO_6 и CsTaMoO_6 . Исследование периодическим методом СРНФ/КС

Л.А. Варламова, Д.Г. Фукина, Е.В. Сулейманов, А.Э. Масунов, С.К. Игнатов
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Н. Новгород, 603022, проспект Гагарина 23
эл. почта: *var.lav@yandex.ru*

Нелинейные оптические (НЛО) процессы в функциональных материалах, имеют важное значение для развития новых областей науки и техники, в том числе оптоэлектроники и систем передачи, хранения и обработки информации. Особый интерес представляет поиск новых материалов с улучшенной устойчивостью, пригодные для применения в качестве преобразователей в высокоэнергетических установках. С этой точки зрения перспективным представляется класс дефектных пироксенов на основе оксидов Mo, Ta, Cs, Nb. Сложность синтеза достаточно больших монокристаллов заданного состава, однако, делает экспериментальное определение НЛО-характеристик трудоемким и затратным. Квантовохимический расчет НЛО-свойств предоставил бы возможность быстрого скрининга структур-кандидатов, на основе которого можно выбрать наиболее перспективные составы для дальнейшего синтеза, изучения и применения. К сожалению, до настоящего времени расчет частотно-зависимых НЛО свойств кристаллов является нетривиальной задачей и их алгоритмы остаются предметом разработок. В настоящей работе для решения этой задачи нами используется периодический метод СРНФ/КС, предложенный недавно [1]. С целью выработки надежной методики оценки НЛО-свойств и определения уровня достоверности данного метода в настоящей работе проведены расчеты характеристик линейных (линейные поляризуемости, коэффициенты преломления) и нелинейных (первые гиперполяризуемости и компоненты тензора НЛО-активности) оптических свойств реперных соединений KH_2PO_4 , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, LiNbO_3 , $\alpha\text{-SiO}_2$. Для расчета электронной плотности использованы методы HF и DFT (функционал PBE0) в базисных наборах (STO-3G, POB-TZVP) с псевдопотенциалами типа HAYWSC, расчеты проведены в программе CRYSTAL14 [2]. Для сравнения НЛО-активности принципиально разных кристаллов предложены усовершенствованная методика обработки рассчитанных оптических характеристик, для обработки и анализа результатов использованы оригинальные программы на языке Wolfram. Наилучшее согласие с экспериментальными значениями НЛО-тензора достигается на уровне PBE0/POB-TZVP. С использованием этого уровня теории рассчитаны равновесные структуры, параметры кристаллической решетки, линейные и нелинейные оптические свойства двух кристаллических смешанных оксидов $\text{Cs}(\text{Nb}/\text{Mo})\text{O}_6$ и $\text{Cs}(\text{Ta}/\text{Mo})\text{O}_6$ [3]. Вследствие статистически разупорядоченного характера распределения атомов Nb/Mo и Ta/Mo, исследованы возможности кристаллизации оксидов в различных подрешетках и исследовано влияние этого явления на НЛО-свойства. В рамках теории СРНФ/КС проведены расчеты показателей преломления и компонент линейной и квадратичной восприимчивости. На основе рассчитанных величин найдены эффективные величины тензора первой гиперполяризуемости, коэффициенты, характеризующие интенсивность генерации второй оптической гармоники. Найденные характеристики реперных соединений сравниваются с результатами экспериментальных измерений. Показано, что теоретические оценки НЛО-свойств ряда изученных структур, полученные по усовершенствованным методикам, согласуются с экспериментальными данными по интенсивности генерации второй гармоники порошковых образцов новых соединений.

Литература

- [1] Ferrero, M., et al., Coupled perturbed Hartree-Fock for periodic systems: The role of symmetry and related computational aspects. *Journal of Chemical Physics*, 2008. **128**(1).
- [2] Dovesi, R., et al., CRYSTAL14: A Program for the Ab Initio Investigation of Crystalline Solids. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2014. **114**(19): p. 1287-1317.
- [3] Fukina, D.G., et al., Crystal structure of CsNbMoO_6 . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016. **61**(6): p. 766-771.

Синтез и исследование структуры сегментных полиуретанмочевин со свойствами термопластов, эластомеров и термоэластопластов

Б.В. Васильев^{1,2}, А.Н. Бугров^{1,2}, В.М. Светличный¹

¹ ИВС РАН, Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В.О., 31

² СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, 197376, ул. Проф. Попова, 5

эл. почта: boris8152@gmail.com

Особенностью сегментных полиуретанмочевин (ПУМ) является способность химически разнородных блоков к пространственному разделению – микросегрегации, за счет их термодинамической несовместимости. Сегментные ПУМ имеют широкий диапазон рабочих температур, по сравнению с полиуретанами, вследствие более сильных бидентантных водородных связей, которые способствуют увеличению степени микрофазного разделения и повышению эксплуатационных характеристик мультиблочных сополимеров. Варьирование природы, длины и содержания гибких алифатических и жестких ароматических блоков позволяет регулировать силу межмолекулярного взаимодействия в сегментных ПУМ и получать материалы со свойствами термопластов, эластомеров и термоэластопластов.

В данной работе методом поликонденсации были синтезированы сегментные ПУМ с разной длиной гибких алифатических и жестких ароматических блоков. Для формирования жестких ароматических блоков использовались комбинации диизоцианатов (4,4'-метилendifенилдиизоцианат (МДИ), 3,3'-толидин-4,4'-диизоцианат (ТДИ)) с диаминами (4,4-бис-(4-аминофенокси) дифенилсульфон (СОД)), м-фенилендиамин (МФ)), а в качестве гибких сегментов вводились 1,6-гександиол и полиэтиленадипат диолы (ПЭА) с разной молекулярной массой (ММ ~ 1000, 2500, 10000 г/моль). Была подтверждена структура полученных сегментных блок-сополимеров и выявлены сигналы, отвечающие за образование групп уретана и мочевины в них с помощью методов ИК- и ЯМР-спектроскопии. Методом ДСК определены температуры стеклования ($T_{ст}$) и плавления ($T_{пл}$) синтезированных ПУМ. Показано, что увеличение молекулярной массы гибкого алифатического блока приводит к снижению его $T_{ст}$ в составе сегментных ПУМ, при этом $T_{пл}$ жестких блоков сохраняется достаточно высокой, более 200°C. Уменьшение длины жесткого блока в результате введения более короткого диизоцианата (ТДИ) и/или удлинителя цепи (МФ) способствует упорядочению алифатических сегментов. Согласно данным ДМА $T_{ст}$ синтезированных блок-сополимеров (МДИ-2500ПЭА-МДИ)СОД, (ТДИ-2500ПЭА-ТДИ)СОД и (ТДИ-2500ПЭА-ТДИ)МФ совпадают с фиксируемыми методом ДСК, а температура разрушения образцов коррелирует с температурой начала плавления жестких или гибких сегментов в составе ПУМ. Для данных образцов на кривых ДМА выше $T_{ст}$ и вплоть до их разрушения наблюдался переход в высокоэластическое состояние и протяженное каучукоподобное плато. Обнаружено, что из всех исследуемых сегментных блок-сополимеров только для ПУМ (МДИ-1,6-гександиол-МДИ)СОД и (МДИ-1000ПЭА-МДИ)СОД наблюдается предел текучести, как для стандартных термопластов. В свою очередь, увеличение длины гибкого алифатического блока, за счет сложного полиэфира с ММ = 2500 г/моль приводит к появлению у сегментных ПУМ высокоэластических свойств, которые при использовании ассиметричных диизоцианатов несколько ниже, чем в случае, когда обе NCO-группы находятся в орто положении.

Подложки для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света на основе гибридных AgAu@C наноструктур для детектирования биотоксичных веществ

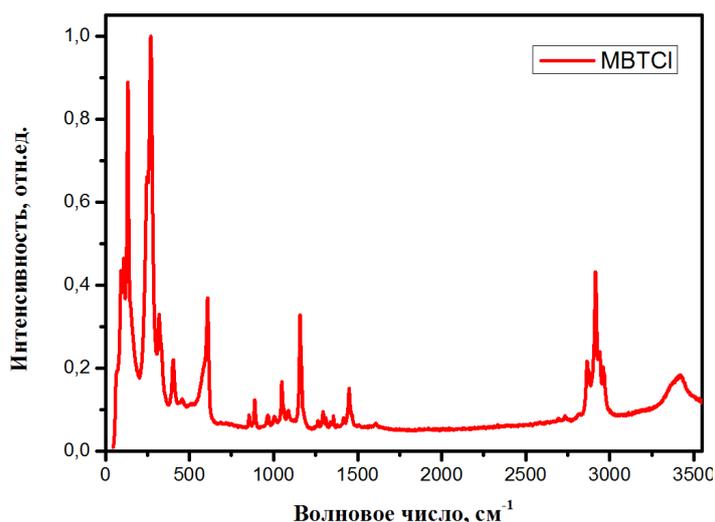
А.А. Васильева^{1,2}, Д.В. Панькин², И.Е. Колесников², А.А. Маньшина¹

¹ Институт химии, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, 198504, Университетский пр. 26

² РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» НП СПбГУ, Санкт-Петербург, 198504, Ульяновская, 5

эл. почта: anvsilv@gmail.com

Важной проблемой экологической безопасности является недостаточное число высокочувствительных экспрессных методов детектирования биотоксичных веществ сложной природы, в частности монобутилолоротрихлорида (МВТСИ).



Данную задачу призвана решить методика спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния на поверхности наноструктур (ГКР) [1]. Подложки, активные в ГКР, получают методом лазерно-индуцированного осаждения на покровные стекла наночастиц AgAu@C из растворов металлорганических комплексов. На рис.1а представлена микрофотография получаемых наноструктур [2]. На рис.1б представлен ГКР спектр, полученный для метанольного раствора МВТСИ с концентрацией 10^{-4} М. В области $350-650\text{см}^{-1}$ наиболее интенсивными являются линии, соответствующие валентным колебаниям связей Sn-C. Пики на $850\text{см}^{-1}-1150\text{см}^{-1}$ являются характеристическими пиками бутильной группы.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ #17-03-01284. Авторы благодарны ресурсному центру «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Междисциплинарному ресурсному центру по направлению Нанотехнологии» Научного Парка Санкт-Петербургского государственного университета за проведение измерений.

Литература

- [1] Antipov, A. A., Arakelian, S. M., Kutrovskaya, S. V., Kucherik, A. O., & Vartanian, T. A. (2014). Deposition of bimetallic Au/Ag clusters by the method of laser deposition of nanoparticles from colloidal systems. *Optics and Spectroscopy*, 116(2), 324-327.
- [2] Bashouti, M. Y., Manshina, A., Povolotckaia, A., Povolotskiy, A., Kireev, A., Petrov, Y., & Christiansen, S. (2015). Direct laser writing of μ -chips based on hybrid C–Au–Ag nanoparticles for express analysis of hazardous and biological substances. *Lab on a Chip*, 15(7), 1742-1747.

Расчет координат эвтектической точки в системах MnS – BaLn₂MnS₅ (Ln = La, Ce)

И.И. Васильева, Л.Н. Моница

Тюменский государственный университет, Тюмень, 625003, Володарского, 6

эл. почта: monina83@yandex.ru

В тройных системах BaS-MnS-Ln₂S₃ (Ln = La, Ce) при соотношении 1:1:1 образуется соединение BaLn₂MnS₅ [1-3]. В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран квазибинарный разрез тройной системы MnS-BaLn₂MnS₅ (Ln=La, Ce). Методами микроструктурного и термического анализов изучены пробы образцов и установлены ориентировочные координаты эвтектической точки в разрезах с участием La и Ce (табл.). Задача работы – сопоставление экспериментальных координат эвтектической точки с расчетами по уравнению Шредера-Ле Шателье. Поскольку уравнение Шредера-Ле Шателье связывается температуру плавления и состав эвтектики (при известной теплоте и температуре плавления компонента), то необходимо знать экспериментальное значение одной из координат эвтектической точки. Следовательно, подставляя экспериментальное значение температуры плавления эвтектики MnS + BaLn₂MnS₅, получаем ее расчетный состав и наоборот. Расчеты производились отдельно для левой (нисходящей от MnS) и правой ветвей (нисходящей от γ-Ln₂S₃) ликвидуса (табл.). Данные по температуре и теплоте плавления сложного сульфида BaLn₂MnS₅ (Ln=La, Ce) не использовали, т.к. ранее установлен их инконгруэнтный характер плавления по схеме BaLn₂MnS₅ ↔ γ-Ln₂S₃ + Ж [2, 3] и ориентировочно определена температура перитектического разложения данных фаз, которая на 30-50 °С выше эвтектической. Расчетные значения температуры плавления эвтектики имеют завышенные значения, что вполне согласуется с перитектическим равновесием в данных системах: сложное соединение BaLn₂MnS₅ плавится при низких температурах и вызывает дополнительное уменьшение температуры [2, 3].

Таблица

Экспериментальные и расчетные значения координат эвтектических точек

Разрез		MnS – BaLa ₂ MnS ₅		MnS – BaCe ₂ MnS ₅	
		мол. % MnS	T, К	мол. % MnS	T, К
Расчетные данные	По левой ветви	57	1583	55	1541
	По правой ветви	77	1450	83	1581
Экспериментальные данные		73	1405	69	1385
Минимум на кривой ликвидус при объединении расчетов по левой и правой ветвям		67	1520	70	1547

Литература

- [1] M. Wakeshima, Y. Hinatsu. Crystal structures and magnetic properties of new quaternary sulfides BaLn₂MS₅ (Ln=La, Ce, Pr, Nd; M=Co, Zn) and BaNd₂MnS₅. *J. Solid State Chem.* 2001. 159. 160-167.
- [2] А.А. Якубин, Л.Н. Моница. Синтез соединения BaLa₂MnS₅. *Сборник тезисов докладов XXV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»*. 2015. С. 334-335 (22-24 апреля, г. Екатеринбург).
- [3] Л.Н. Моница, А.А. Якубин. Получение соединения BaCe₂MnS₅ в гомогенном состоянии. *Сборник тезисов докладов V Международной конференции-школы по химической технологии ХТ'16 (сателлитная конференция XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии)*. 2016. Т.1. С. 270-272 (16-20 мая, г. Волгоград).

Спектральные и люминесцентные свойства плёнок, полученных термическим испарением оксидритолитов (Y) и (La)

А.А. Васин, М.Г. Зуев, Н.А. Попов, И.В. Бакланова, И.Д. Попов, Е.В. Заболоцкая
ФГУБН ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91
эл. почта: andrey-htt@yandex.ru

Оксидритолиты (Y) и (La), имеющие составы— $\text{Ca}_{1.2}\text{Y}_{0.8}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (1) и $\text{Ca}_2\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{1.2}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (2), соответственно, были синтезированы посредством осаждения в органическую матрицу катионов Ca, La(Y), Eu из растворов, соответствующих нитратов (комплекс SiO_2 и лимонной кислоты получен через механактивацию кислотных центров на Si [1]) с последующим термическим разложением и обжигом в течение 36 ч при температуре 1400°C .

Рентгенофазовый анализ показал, что оксидритолит (1), при заданных условиях синтеза, кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой— $P 2_1/m$, а состав (2) образует кристаллы с гексагональной структурой типа апатита (пр. гр. $P 6_3/m$). Люминесцентный анализ указанных соединений, позволил установить наличие интенсивных полос эмиссии, соответствующих переходам с энергетического термина $5D_0$ ионов Eu^{3+} . Максимальное значение квантового выхода эмиссии для кристаллофосфора (1) в области (550-750 нм), равно 57,2%, получено с использованием источника УФ-эмиссии с длиной волны 270 нм, что соответствует переходу ионов Eu (III) в состояние с переносом заряда ($\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{O}^-$). Максимальный квантовый выход (20,5%) для апатит силиката (2) получен при возбуждении оптических центров излучением с длиной волны 394 нм, через переход $7F_0 \rightarrow 5L_6$.

При испарении поликристаллов в вакуумной камере при температуре $\approx 3000^\circ\text{C}$ на тонких стёклах получены плёнки с толщиной 73 нм (для состава 2) и 105 нм (для состава 1), имеющие аморфную структуру. Для исследуемых плёнок рассчитан ряд характеристик, таких как: показатель преломления (n), коэффициент асимметрии кристаллического поля (R) лигандов, вероятности переходов ($A_{0-\lambda}$) с уровня $5D_0$, коэффициенты ветвления люминесценции (β), феноменологические параметры Джадда-Офельта (Ω_2 и Ω_4) для электродипольных переходов и силы осцилляторов ($f_0-\lambda$) магнитодипольного и электродипольных переходов (Таблица 1).

Таблица 1. Спектральные характеристики тонких плёнок состава Ca-La(Y)-Eu-Si-O

	Переходы	R	$A_{0-\lambda}, \text{c}^{-1}$	β	n	$\Omega_2(\times 10^{20}), \text{см}^2$	$\Omega_4(\times 10^{20}), \text{см}^2$	$f_0-\lambda (\times 10^6)$
Ca-Y- Eu-Si-O	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (574-581 нм)	7.92	8.72	0.011	1.76	12.14	3.21	
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (581-603 нм)		78.72	0.099				1.303 ^{md}
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (603-643 нм)		602.39	0.761				3.518
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (643-661 нм)		23.19	0.029				
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (685-712 нм)		78.37	0.099				0.589
Ca-La- Eu-Si-O	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (571-582 нм)	11.00	28.27	0.023	1.76	16.80	9.32	
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (582-603 нм)		78.77	0.064				1.305 ^{md}
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (603-643 нм)		833.56	0.674				4.867
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (643-661 нм)		68.54	0.055				
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (685-712 нм)		227.39	0.184				1.710

Литература

[1] И. А. Ворсина, Т. Ф. Григорьева, А. П. Барина, Н. З. Ляхов. Механохимическое взаимодействие оксида кремния с органическими кислотами *Химия в интересах устойчивого развития* 2011. 19. С.485-494.

Нанокomпозиционный материал на основе оксидов магния и церия

В.В. Вашук¹, Й. Цозел², И.В. Мацукевич¹, Н.П. Крутько¹

¹ ИОНХ НАН Беларуси, Минск, 220072, Сурганова, 9/1

² Институт измерительной и сенсорной техники им. Курта Швабэ, Германия, Вальдхайм, 04736, Курта Швабе, 4

эл. почта: irinavas.k1975@gmail.com

Эффект увеличения ионной проводимости ионного соединения при добавлении инертного оксида был впервые обнаружен в работе [1] после смешивания йодида лития с оксидом алюминия. С тех пор создан целый ряд композиционных материалов с более высокой ионной проводимостью по сравнению с однофазными материалами.

На основании предположения, что проводимость границ зерен между твердоэлектrolитной и диэлектрической фазами выше, чем проводимость объема частиц твердоэлектrolитной фазы и границ ее зерен, в настоящей работе выбрана для изучения нанокomпозиционная керамика $\text{MgO}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$. С учетом размеров частиц, толщины границ зерен, объемной и граничнозеренной проводимости оценен размер частиц, при которых проводимость композиционной керамики может превысить проводимость однофазной твердоэлектrolитной керамики. Для проверки данной модели были синтезированы композитные образцы на основе диэлектрического оксида магния и твердоэлектrolитного оксида церия, легированного оксидом самария. Для тонкого и равномерного распределения частиц в композиционной керамике были предприняты попытки использовать совместный помол порошков в планетарной мельнице Pulverisette 7 в водной среде и этаноле, а также ультразвуковую обработку водных суспензий этих смесей. Оба метода не привели к дезинтеграции агрегированных частиц порошков, размеры включений оксида магния в композиционной керамике после спекания при 1500 °С в течение 5 часов оставались в пределах 500–5000 нм. Значительного снижения размеров частиц удалось достичь при получении композиционной керамики глицин-цитрат-нитратным методом. Введение нитрата магния приводило к наибольшему уменьшению размера частиц компонентов. Включения оксида магния имели размеры порядка 100–1000 нм. Было найдено, что введение до 50 % оксида магния в состав композитной керамики практически не оказало влияния на ее электропроводность по сравнению с однофазной твердоэлектrolитной керамикой. Такой результат можно объяснить возникновением путей ускоренного транспорта ионов кислорода на границах зерен между диэлектрической и твердоэлектrolитной фазами. Дальнейшее диспергирование, оптимизация соотношения и увеличение равномерности распределения компонентов могут подтвердить справедливость предлагаемой модели проводимости и открыть возможность получения более высокопроводящих оксидных твердоэлектrolитных материалов.

Проведенные исследования фазового состава, микроструктуры, термического расширения и электропроводности дают основание предположить наличие в нанокomпозиционной керамике $\text{MgO}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$ по сравнению с однофазной керамикой $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$ дополнительных путей ускоренного перемещения ионов кислорода, которые возможно сосредоточены на границах соприкосновения диэлектрической и твердоэлектrolитной фаз.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Химические технологии и материалы» (подпрограмма «Новые химические технологии и продукты», задание 1.33).

Литература

[1] C.C. Liang. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 1973. 126. 1289 p.

Синтез бромата лития с использованием ионообменных смол

Ю.В. Векшина¹, М.М. Петров², Ю.А. Шиндарова¹, Р.Д. Пичугов², Д.В. Конев^{1,3},
А.Е. Антипов^{1,2}, М.А. Воротынцев^{1,4}

¹ Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9;

² Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова;

³ Институт проблем химической физики РАН, 142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1

⁴ Университет Бургундии, Франция, Дижон.

эл. почта: Yuliya-Vekshina@mail.ru

Интерес к разработке экономически-целесообразных и масштабируемых методик синтеза бромата лития высокой чистоты возрос в связи с перспективами применения этого реагента в качестве окислителя в гибридного химисточника тока [1-3]. Бромат лития является наиболее растворимым среди всех броматов, и, следовательно, обеспечивает максимальную емкость хранимой энергии химического источника тока, использующего реакцию окисления газообразного водорода концентрированным водным раствором бромата лития. Именно поэтому вопросы получения бромата лития высокой чистоты приобретают особую актуальность.

Существующие способы синтеза бромата лития ограничены лабораторным масштабом и сводятся к реакциям ионного обмена между солями бромноватой кислоты и солями лития с образованием осадков различной природы. Общим недостатком этих способов является использование стадии фильтрования, которая снижает выход целевого продукта, увеличивает время синтеза и создает ряд проблем с масштабированием методики, среди которых необходимость очистки фильтра, транспортировка и обработка твердых отходов, сложность перекачки зашламованных жидких сред и т.д.

В связи с этим в нашей работе была поставлена задача - разработать методику синтеза бромата лития с использованием ионообменных смол. Были собраны и проанализированы литературные данные по анионо- и катионообменным смолам, имеющим подходящие характеристики, проведены испытания различных вариантов синтеза с использованием анионного и катионного обмена и выбран оптимальный с точки зрения ряда факторов (чистота получаемого продукта, выход, затраты времени и экономические показатели) способ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Договор о предоставлении гранта победителю конкурса и реализации научного проекта от "21" декабря 2017 г. No 18-03-00574/18).

Литература

- [1] Modestov A. D. et al. Bromate electroreduction from sulfuric acid solution at rotating disk electrode: experimental study // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Т. 259. – С. 655-663.
- [2] Konev D. V. et al. Surprising dependence of the current density of bromate electroreduction on the microelectrode radius as manifestation of the autocatalytic redox-cycle (EC⁺) reaction mechanism // *Electrochemistry Communications*. – 2018. – Т. 86. – С. 76-79.
- [3] A. D. Modestov, D. V. Konev, O. V. Tripachev, A. E. Antipov, Y. V. Tolmachev, M. A. Vorotyntsev, *Energy Technol.* 2018, 6, 242. 10.1002/ente.201700447

Модифицированные наночастицы магнетита как контрастные агенты для МРТ: синтез и исследование *in vivo* и *in vitro*

А.А. Власова¹, Н.А. Швец¹, В.В. Желтова¹, Т.И. Виноградова², В.Г. Семенов¹, М.Г. Осмоловский¹, О.М. Осмоловская¹

¹ СПбГУ, Санкт-Петербург, Петергоф, 198504, Университетский пр., д. 26

² Санкт-Петербургский НИИ фтизиопульмонологии, 194064, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 32

эл. почта: vlasova-ann@mail.ru

Диагностика тканей живых организмов методом ядерного-магнитного резонанса развивается с 1970-ых годов. Магнитно-резонансная томография (МРТ) — доступный метод, позволяющий исследовать и визуализировать скорость тока и диффузию в тканях благодаря отклику на внешнее электромагнитное поле атомов водорода, содержащихся в клетках [1]. Одним из направлений развития метода МРТ является разработка и усовершенствование контрастных агентов — веществ, которые вводятся через кровоток для улучшения визуализации изображения, тем самым упрощают интерпретацию состояния ткани или органа. Наночастицы на основе оксидов железа благодаря своим суперпарамагнитным свойствам и биосовместимости могут стать эффективным и нетоксичным контрастным агентом, улучшающим чувствительность МРТ как в продольном режиме релаксации спинов (T_1), так и в поперечном (T_2).

Целью данной работы являлось улучшение агрегативных характеристик наночастиц магнетита с сохранением магнитных свойств путем создания на поверхности наночастиц слоя магнитного гамма-оксида железа и получения наночастиц типа «ядро-оболочка». Оболочка именно указанного состава позволяет предотвратить окисление поверхности Fe_3O_4 и агрегацию наночастиц с сохранением функциональных характеристик. Полученные при различных температуре и длительности гидротермальной обработки образцы $Fe_3O_4@Fe_2O_3$ были исследованы комплексом независимых методов: РФА, ПЭМ, БЭТ, Мессбауэровской спектроскопии и вибрационной магнитометрии с целью выбора оптимальных условий проведения процесса. Было выявлено, что обработка в течение 1 часа при $160^\circ C$ позволяет получать оболочку из $\gamma-Fe_2O_3$, которая лишь незначительно снижает величину максимальной намагниченности. Эффективность применения наночастиц как контрастных агентов была исследована *in vitro* и *in vivo*. В первом случае агент равномерно вводили в пробирки с агарозным гелем, имитирующим ткани организма. Во втором — агент вводили в кровоток лабораторных мышей-самцов, а эффективность воздействия исследовали по полученным томограммам органов (печени, лёгких, почек). Все образцы показали негативный контраст в режимах T_1 и T_2 . Соответственно, улучшение визуализации кровеносных сосудов и внутренних органов мышцы подтверждается более затемненными областями на томограммах по сравнению с томограммами интактной мышцы.

Таким образом, гидротермальная обработка наночастиц Fe_3O_4 позволила получить контрастный агент для МРТ, который, с одной стороны, показывал количественно те же магнитные характеристики, а с другой не окислялся и не агрегировал, что могло бы привести к летальному исходу мышей.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-01066.

Авторы выражают благодарность научному парку СПбГУ, в частности, ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Геомодель» и «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

Литература

[1] Lauterbur P. C. Image Formation by Induced Local Interactions: Examples of Employing Nuclear Magnetic Resonance. *J. Nature*. 1973. 242 (5394). 190-191.

Получение 2D графеновых структур карбонизацией биополимеров

А.П. Возняковский

ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург, 198035, Гапсальская, 1

эл. почта: voznap@mail.ru

Присуждение Нобелевской премии Гейму и Новоселову за пионерские работы по получению и характеристике графенных нанопластин (ГНП) мотивировало многие исследовательские группы на поиск как более производительных, так и более технологичных методик получения ГНП. Постановка такого рода исследований связана с тем, что именно возможность получения ГНП в количествах необходимых для расширенных межлабораторных исследований определяет перспективы их внедрения в реальное материаловедение. Несмотря на достигнутый к настоящему времени существенный рост производительности методик получения ГНП, задача их получения в необходимых количествах еще далека от своего решения. Проведенный анализ доступной нам литературы показал, что, несмотря на различные подходы, практически все методики основываются на эксфолиации графеновых структур из природного графита. Это стимулировало нас на поиск альтернативных путей синтеза 2D углеродных структур. Мы отталкивались от того, что простейшим элементом этих структур является шестиатомный цикл атомов углерода. Поиск источника таких циклов, а также методики инициирования их «bottom – up» самоорганизации позволило бы получать 2D структуры в необходимом масштабе. С этой точки зрения приемлемым источником нативных циклов являются природные полимеры - полисахариды. Некоторым аналогом такого синтеза является детонационный синтез, в условиях которого из продуктов взрывного разложения смеси циклических органических веществ (тринитротолуола и циклотриметилентринитрамина) и последующих процессов самоорганизации формируются кристаллы высокодисперсного алмаза [1]. Для синтеза 2D углеродных структур нами была выбрана методика самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2]. Преимуществом СВС-процессов по сравнению с процессами пиролиза и гидротермальной карбонизации является простота аппаратного оформления метода, высокие скорости синтеза, возможность проведения синтеза без постоянного подвода энергии от внешних источников питания, возможность проведения синтеза в любой атмосфере или в вакууме, отсутствие принципиальных масштабных ограничений.

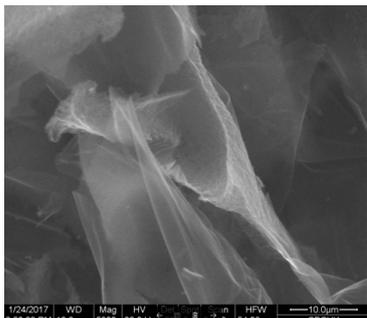


Рисунок 1. Электронная микрофотография порошка полученного карбонизацией крахмала в условиях СВС-процесса

В качестве исходного сырья использовали технический крахмал марки «Perfectamyl» фирмы «AVEBE». Продукт синтеза представлял собой летучий порошок черного цвета. Микрофотография порошка приведена на Рисунке 1. Были определены некоторые физические параметры полученного карбонизированного продукта. Так удельная поверхность по модели БЭТ (при $p/p_0 = 0.96$) составила $S=690\text{ м}^2/\text{г}$, а его истинная плотность $\rho=1.8991\pm 0.0214\text{ г}/\text{см}^3$. Комплекс полученных данных, сопоставленных с литературными, непротиворечиво позволяет заключить, что синтезированный нами порошок по своей структуре соответствует 2D графеновым структурам.

Литература

- [1] Titov, V.M., Tolochko, B.P., Ten, K.A., Lukyanchikov, L.A., Prueel, E.R., Where and when are nanodiamonds formed under explosion? *Diamond Relat. Mater.*, 2007. 16[12]. 2009-2013
- [2] A.G. Merzhanov, A.S. Mukasyan, *Tverdoplamennoe gorenje (Solid-Flame Combustion)*, Moscow: Torus Press, 2007. 336 p.

Получение 2D углеродных наноструктур в условиях локального воздействия экстремально высоких температур

А.А. Возняковский¹, А.П. Возняковский², С.В. Кидалов¹, В.В. Соколов¹

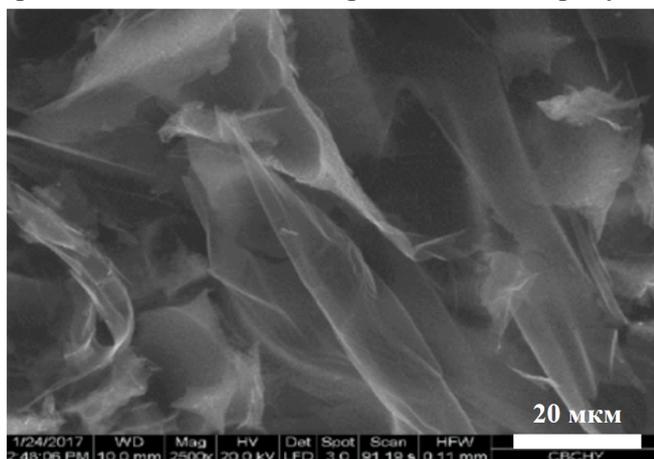
¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

² ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург, 198035, Гапсальская, д. 1

эл. почта: alexey_inform@mail.ru

2D углеродные наноструктуры такие как графен и его производные (graphene nanoplatelets и graphene nanosheets) уже давно исследуются по всему миру и активно используются в современном материаловедении в качестве модифицирующих добавок с целью повышения свойств композиционных материалов. Следует отметить, что в зависимости от сферы применения к материалам могут предъявляться кардинально разные требования. В случае углеродных наноструктур как добавок в композиты основными требованиями является возможность синтеза в больших объемах с низкой себестоимостью, что напрямую связано с простотой методики синтеза. Для решения данной задачи мы предлагаем использовать локальное воздействие экстремально высоких температур, возникающих при использовании метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1].

Полученный по предлагаемой методике 2D углеродные наноструктуры были охарактеризованы комплексом методов (СЭМ, ПЭМ, рентгеновская спектроскопия, рамановская спектроскопия), а также были определены их истинная плотность и удельная площадь поверхности. СЭМ фотография 2D углеродные наноструктур, полученных по предлагаемой методике представлена на рисунке. Синтезированный материал представляет собой порошок черного цвета с истинной



плотностью $1,910 \text{ г/см}^3$, которая определялась методом газовой (гелиевой) пикнометрии и удельной поверхностью в $670 \text{ м}^2/\text{г}$ по теории БЭГ.

Предлагаемая методика позволяет получать материал в больших количествах (килограммы и более), что делает полученные 2D углеродные наноструктуры перспективными нанодобавками в композиционные материалы.

Работа выполнена при поддержке гранта УМНИК №0039849

Литература

[1] А.Г. Мержанов, Твёрдопламенное горение, ИСМАН, 2000, 239 с.

Композиционный материал алюминий-углеродные нанотрубки с высокой твердостью и регулируемой теплопроводностью

А.А. Возняковский¹, С.В. Кидалов¹, Т.С. Кольцова²

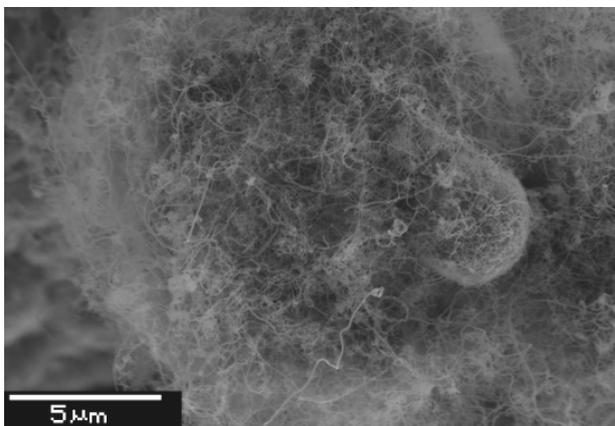
¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

² СПб ГПУ, Санкт-Петербург, 195251, Политехническая, 29

эл. почта: alexey_inform@mail.ru

Алюминий является одним из самых распространённых конструкционных материалов в промышленности за счет его низкого удельного веса и дешевизны. Однако, как и любой материал он не лишен недостатков, а именно алюминий имеет низкую твердость. Также алюминий обладает высокой теплопроводностью (237 Вт/(м*К)), что может как достоинством (теплоотвод), так и недостатком (теплоизолятор). Часто для решения конкретной задачи требуется обеспечивать тот или иной уровень теплопроводности материала. В данной работе мы предлагаем подойти к проблеме повышения свойств алюминия с точки зрения композиционных материалов.

Композиционный материал создавался путем синтеза МУНТ CCVD методом на поверхности частиц алюминия, покрытых металлом-катализатором.



Подробно методика синтеза описана в нашей работе [1]. СЭМ фотография полученного композита представлена на рисунке.

Концентрация МУНТ составила 1 масс. %. После синтеза МУНТ полученный порошок композита алюминий-МУНТ спекался в прессе ДА 0040 в диски диаметром 10 мм и толщиной 2 мм при давлении 2-5 ГПа, температуре 400-1600 гр. Цельсия и времени выдержки 15-600 секунд. Плотность композита после спекания составляла $2,7 \pm 0,05$ г/см³, что было

показано методом гидростатического взвешивания. Было установлено, что регулируя температурное воздействие во время горячего прессования можно получать композит алюминий-УНТ с твердостью до 60 НВ и теплопроводностью 45-150 Вт/(м*К).

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что достижение приведенных значений твердости и теплопроводности осуществляется с помощью регулировки температурного воздействия во время горячего прессования, которое в свою очередь задает скорость образования Al_3C_4 , который играет ключевую роль в свойствах композита алюминий-МУНТ.

Исходя из свойств полученного композита данный материал может найти свое применение в качестве конструкционного в ряде отраслей (корпуса электроприборов и т.д.)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-03-01084.

Литература

[1] T. S. Kol'tsova, F. M. Shakhov, A. A. Voznyakovskii, A. I. Lyashkov, O. V. Tolochko, A. G. Nasibulin, V. G. Mikhailov, Fabrication of a compacted aluminum-carbon nanofiber material by hot pressing, Technical Physics. 2014. 59(11). 1626-1630.

Структура и физико-химические свойства перовскитоподобных оксидов состава $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ($Ln = Pr, Sm, Gd$)

Н.Е. Волкова, М.Ю. Мычинко, И.Б. Головачев, А.Э. Макарова Е.И. Зяйкин,
В.А. Черепанов

УрФУ им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19
эл. почта: nadezhda.volkova@urfu.ru

Соединения с перовскитоподобной структурой обладают уникальным комплексом физико-химических свойств; что делает эти материалы перспективными для использования в различных электрохимических устройствах. Целью настоящей работы явились изучение кристаллической и дефектной структуры и физико-химических свойств сложнооксидных соединений общего состава $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ($Ln = Pr, Sm, Gd$).

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Уточнение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Согласно данным РФА установлено, что область гомогенности сложных оксидов $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ зависит от радиуса лантаноида. Твердые растворы при $Ln = Pr$ образуются в интервале составов $0.05 \leq x \leq 0.5$, а при $Ln = Sm, Gd$ при $x = 0.375$ и 0.365 соответственно. Рентгенограммы всех однофазных оксидов были проиндексированы в рамках кубической ячейки пространственной группы $Pm\bar{3}m$. Дальнейшие структурные исследования образцов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что образец $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ имеет структуру идеального кубического перовскита со статистическим распределением атомов бария и празеодима в А-подрешетке. Фаза состава $Ba_{0.625}Sm_{0.375}FeO_{3-\delta}$ по результатам просвечивающей электронной микроскопии характеризуется тетрагональной ячейкой с соответствующим 5-кратным увеличением параметра c , образующейся вследствие последовательного чередования альтернативных слоев, содержащих только атомы самария или бария и смешанных слоев. Соответственно, структура подобных соединений может быть описана общей формулой $Ln_{2-\epsilon}Ba_{3+\epsilon}Fe_5O_{15-\delta}$. Соединение $Ba_{0.635}Gd_{0.365}FeO_{3-\delta}$ образуется вследствие чередования двух слоев, содержащих ионы бария и одного – гадолиний. Соответственно его структура может быть описана общей формулой $Gd_{1-r}Ba_{2+r}Fe_3O_{8+\delta}$ ($r = 0.095$). Применение РФА не позволяет зафиксировать образование данных сверхструктур из-за двойникования кристаллов в ортогональных направлениях и их обнаружение возможно лишь с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Для всех однофазных образцов методом термогравиметрического анализа была изучена кислородная нестехиометрия (δ) как функция температуры на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами йодометрического титрования и полного восстановления образцов в токе водорода. Установлено, что величина кислородной нестехиометрии в значительной степени определяется концентрацией ионов лантанида и природой 3-d металла. Показано, что величина содержания кислорода во всех образцах уменьшается с ростом температуры. Для образца $Ba_{0.625}Sm_{0.375}FeO_{3-\delta}$, на основании зависимостей содержания кислорода в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода, проведен модельный анализ дефектной структуры. Электротранспортные свойства сложных оксидов изучали с помощью 4-контактного метода в широком интервале температур. Положительные значения коэффициента термо-ЭДС для исследуемых соединений свидетельствуют о преимущественно дырочном типе проводимости. Коэффициент термического расширения образцов был рассчитан из дилатометрических данных.

Водно-дисперсионные материалы для противокоррозионной защиты металлов

А.С. Воронцова, В.Г. Курбатов

ФГБОУ ВО ЯГТУ, Ярославль, 150023, Московский проспект, 88

эл. почта: kurbatovvg@list.ru

Как известно, полианилин (ПАНИ) обладает противокоррозионными свойствами и может использоваться в качестве компонента полимерных композиционных материалов. Показано, что ПАНИ может использоваться в качестве компонента органорастворимых лакокрасочных материалов, к примеру, в составе эпоксидных покрытий [1-3]. Использование водных дисперсий ПАНИ в качестве противокоррозионного компонента является новой областью в технологии покрытий. Одним из важных достоинств является экологичность водных дисперсий ПАНИ.

Для стабилизации водных дисперсий ПАНИ, использовалась смесь полимерных поверхностно-активных веществ. Введение водной дисперсии ПАНИ до 15% масс. не приводит к существенному изменению размера частиц и кривой распределения. Это показывает, что при введении ПАНИ в акриловую дисперсию не происходит нарушения устойчивости системы. Это подтверждает и незначительное снижение оптической плотности (~7%) для испытываемых дисперсий в течение месяца.

С увеличением содержания дисперсии ПАНИ в совмещенной возрастает модуль упругости. Рост модуля упругости покрытий связан с тем, что ПАНИ является жесткоцепным полимером с высоким собственным модулем упругости. Увеличение содержания ПАНИ в составе покрытий приводит как к увеличению относительной твердости. Это вероятно связано с тем, что введение ПАНИ, приводит к образованию большого количества водородных связей, что формирует «густую» физическую сетку. Увеличение содержания дисперсии ПАНИ в составе совмещенной приводит к повышению адгезии. Это связано с повышением полярности системы из-за введения ПАНИ, содержащего достаточное количество полярных групп.

Видно, что покрытия, содержащие ПАНИ, при малых временах экспозиции обладают большими значениями плотности тока коррозии. При увеличении времени экспозиции плотность тока коррозии возрастает быстрее под покрытиями не содержащими ПАНИ.

Показано, что увеличение содержания дисперсии ПАНИ приводит к снижению полного сопротивления образующихся покрытий. Это обусловлено повышением температуры стеклования и минимальной температуры пленкообразования. В связи с этим полной коалесценции пленок при выбранных условиях формирования покрытий может не происходить, а, следовательно, проницаемость и увеличивается.

Литература

- [1] Курбатов В.Г., Ильин А.А., Индейкин Е.А. Исследование физико-механических свойств эпоксидных покрытий, модифицированных полианилином. ЛКМ и их применение. 2012. [1-2]. 72–75.
- [2] Armelin E., Aleman C., Iribarren J.I. Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms Prog. Org. Coat. 2009. 65. 88–93.
- [3] Zarras, P., Strenger-Smith J.D., Wei Y. Polymers for Corrosion Control. W.: ACS Symposium Series, 2003. – P. 295.

Синтез и функциональные свойства наночастиц типа ядро-оболочка на основе магнетита - материалов для метода магнитного разделения

Л.А. Восканян, А.А. Власова, М.Г. Осмоловский, И.В. Приходько, О.М. Осмоловская
СПбГУ, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26

эл. почта: vosk_lys@mail.ru

В последнее время с учетом возрастающих экологических требований необходима все более тщательная очистка сточных вод нефтехимических производств от ионов металлов, в том числе, кобальта. Сейчас одним из этапов очистки является сорбция на неорганических материалах, однако, в ряде случаев низкие значения коэффициентов извлечения требуют проводить процессы в циклическом режиме. В связи с этим, актуальной задачей является разработка новых видов сорбентов, позволяющих быстро, дешево и эффективно удалять ионы металлов из водных растворов.

Перспективным в данной области является метод магнитного разделения, основанный на адсорбции токсичных отходов на поверхности наночастиц, которые затем отделяются с использованием магнита, регенерируются и могут быть использованы повторно. Среди широкого круга магнитных материалов особое внимание привлекает магнетит Fe_3O_4 из-за высокого значения удельной намагниченности даже в случае наночастиц, а также биосовместимости и нетоксичности. Учитывая то, что внедряемые в промышленность технологии должны использовать безопасные для человека и минимально воздействующие на окружающую среду материалы, наноразмерный оксид железа находится вне конкуренции. Тем не менее, одной из проблем при использовании магнетита является возможность его поверхностного окисления с потерей функциональных характеристик, как магнитных, так и сорбционных.

В данной работе реализован новый подход к получению стабильных магнитных сорбентов на основе магнетита с улучшенной сорбционной ёмкостью. В его основе лежит стабилизация поверхности магнитных наночастиц путем создания структуры типа «ядро-оболочка», при этом оболочка должна минимально влиять на магнитные и максимально улучшать сорбционные свойства. В задачи работы входила модификация наночастиц магнетита шестью типами оксидных оболочек на основе никеля, хрома, железа, алюминия, кобальта и меди с использованием двух методов (осаждение и гидротермальный), охарактеризация полученных образцов комплексом физико-химических методов (РФА, ПЭМ, БЭТ, ИК-спектроскопии и вибрационной магнитометрии) и выявление общих закономерностей модифицирования, изучение адсорбции ионов кобальта на поверхности образцов с оптимальными характеристиками.

Было показано, что модификация с использованием метода осаждения приводит к получению слабокристаллических продуктов, тогда как продуктом синтеза в гидротермальных условиях является однородный хорошо закристаллизованный продукт.

Наличие на поверхности наночастиц магнетита оболочки не приводит к значительному снижению величин удельных магнитных характеристик; сравнительное изучение адсорбции ионов кобальта при различных рН показало для всех случаев достаточные коэффициенты извлечения (не менее 50%).

Авторы выражают благодарность научному парку СПбГУ, в частности, ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-01066.

Термодинамические свойства твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ ($\text{Ln}=\text{Tb} \dots \text{Tm}$)

П.Г. Гагарин, В.Н. Гуськов, А.В. Тюрин, К.С. Гавричев

Учреждение российской академии наук Институт общей и неорганической химии РАН
им. Н.С.Курнакова. 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

эл. почта: gagarin@igic.ras.ru

Методом обратного осаждения с последующим отжигом при 1400°C синтезированы твердые растворы диоксида циркония и оксидов Tb-Tm состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$. Полученные образцы идентифицировали с помощью DSC (STA 449F1 Jupiter® фирмы Netzsch), дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение), табл.1, и электронного микроскопа JSM-6700F. Твердые растворы кристаллизуются в структуре дефектного флюорита $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ и не имеют фазовых переходов в широком интервале температур (до ~2000°C). Синтезированные образцы не содержат посторонних фаз и примесей в составе и не являются наноразмерными.

Табл.1 Параметры кристаллической решетки образцов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

Параметр	$\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	$\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	$\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	$\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$
a , Å	5.220(3)	5.222(2)	5.213(3)	5.190(4)	5.178(4)

Экспериментальные значения изобарной теплоемкости измеренные с помощью адиабатического калориметра АОЗТ «ТЕРМИС» в интервале 10-340 К, сглажены кубическими сплайнами. Из полученных данных рассчитаны термодинамические функции твердых растворов без учета вклада термодинамических функций в области 0-10 К, где имеются магнитные фазовые переходы. Стандартные термодинамические свойства твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ приведены в таблице 2.

Табл. 2. Стандартные термодинамические функции $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, 298.15 К.

Состав	Стр. тип	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
		Дж/(К·моль)			Дж/моль
$\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	224.7±0.4	242.2±0.5	112.8±0.2	38580±80
$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	229.9±0.5	249.4±0.5	115.3±0.2	39980±80
$\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	224.7±0.4	249.1±0.5	117.2±0.2	39320±80
$\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	214.1±0.4	245.1±0.5	120.1±0.2	37270±70
$\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	227.2±0.5	249.4±0.5	117.9±0.2	39220±80

Полученные впервые термодинамические данные предполагается использовать для моделирования систем с участием $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, оптимизации синтеза высокотемпературных функциональных и теплозащитных материалов на их основе, а также для оценки взаимодействий на межфазных границах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (15-03-04388).

Исследование процессов интеркаляции органических оснований в протонированные формы слоистого перовскитоподобного оксида $K_{2,5}Vi_{2,5}Ti_4O_{13}$

В.В. Гак¹, Я.А. Минич¹, О.И. Силюков¹, И.А. Зверева¹

¹ СПбГУ, Институт Химии, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504, Университетский пр., 26
эл. почта iana.minich@mail.ru

Слоистые перовскитоподобные оксиды – это кристаллические соединения, в которых реализуется чередование слоев со структурой перовскита и слоев имеющих другую структуру (межслоевым пространством). Подобные соединения в зависимости от состава и особенностей строения могут проявлять такие свойства как: сверхпроводимость, ферромагнетизм, ионная проводимость, а также фотокаталитическая активность.

Особый интерес представляют процессы интеркаляции органических молекул в межслоевое пространство слоистых соединений, который позволяет получать органо-неорганические гибридные материалы. [1,2] Препаратами для интеркаляции органических оснований в слоистые перовскитоподобные оксиды служат их протонированные производные, которые получают из исходных щелочных форм в ходе так называемого процесса протонирования, т.е. замещения катионов межслоевого пространства на протоны.

В представленной работе рассматривается возможность интеркаляции различных спиртов и аминов, в зависимости от условий, в протонированную гидратированную форму $H_2K_{0,5}Vi_{2,5}Ti_4O_{13} \cdot H_2O$. Начальная щелочная форма $K_{2,5}Vi_{2,5}Ti_4O_{13}$, относящаяся к фазе Раддлесдена-Поппера, была получена путем твердофазного высокотемпературного синтеза из оксидов титана TiO_2 , висмута Bi_2O_3 и нитрата калия KNO_3 при температуре $750^\circ C$. Протонированная форма получена из щелочной с помощью обработки последней 1M азотной кислотой, после чего в межслоевое пространство были интеркалированы метиламин, бутиламин, метанол и пропанол. Условия варьировались, процесс интеркаляции проходил при комнатной, при повышенной ($60^\circ C$) температурах и в гидротермальных условиях при температурах $80-180^\circ C$. Для изучения влияния наличия гидратной воды опыты по интеркаляции аминов проводились на примере гидратированной и дегидратированной протонированной форм. Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, синхронного термического анализа, сопряженного с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы, элементного CHN-анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния и сканирующей электронной микроскопии.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 16-33-60082 и 18-03-00915)

Автор выражает благодарность ресурсным центрам научного парка СПбГУ: Рентгенодифракционные методы исследования, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Оптические и лазерные методы исследования вещества, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии»

Литература

- [1] Tahara S. et al. Reactivity of the Ruddlesden–Popper Phase $H_2La_2Ti_3O_{10}$ with Organic Compounds: Intercalation and Grafting Reactions. *Chem. Mater. American Chemical Society*, 2007. Vol. 19, № 9. P. 2352–2358.
- [2] Tahara S., Sugahara Y. Interlayer Surface Modification of the Protonated Triple-Layered Perovskite $HCa_2Nb_3O_{10} \cdot H_2O$ with n-Alcohols. *Langmuir*, 2003. Vol. 19, № 22. P. 9473–9478.

Особенности структуры и свойств соединений, образующихся в системе Sm-Ca-Fe-Co-Ni-O

А.П. Галайда, А.А. Старцева, Н.Е. Волкова, Л.Я. Гаврилова, В.А. Черепанов
УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, Мира, 19
эл. почта: anastasia.galayda@yandex.ru

Сложнооксидные материалы, содержащие в составе атомы редкоземельных элементов и 3d-металлы, являются перспективными кандидатами для использования в качестве компонентов электрохимических устройств: твёрдооксидных топливных элементов, кислородных мембран, газовых сенсоров и др. В настоящей работе объектом исследования являются сложные оксиды на основе самария, частично замещённого кальцием, и металлов триады железа, образующиеся при 1100°C на воздухе.

Система Sm-Ca-Fe-O. Согласно рентгенографическим данным в системе Sm-Ca-Fe-O существует ряд твердых растворов на основе феррита самария $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$). Соединения данного ряда кристаллизуются в орторомбической ячейке пространственной группы *Pbnm*. Установлено, что параметры и объем элементарных ячеек соединений данного ряда уменьшаются с увеличением степени замещения, что связано с изменением валентного состояния железа. По результатам исследования абсолютной кислородной нестехиометрии сложных оксидов $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (для $x=0.3$) установлено, что для них характерен небольшой кислородный дефицит.

Область гомогенности сложных оксидов со структурой типа A_2BO_4 , существующих в данной системе, гораздо уже в сравнении с ранее изученной системой Sm-Ca-Co-O ($0.8 \leq y \leq 1.0$) [1]. Сложный оксид $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$ имеет орторомбическую структуру (пр. гр. *Bmab*) с параметрами элементарной ячейки $a=5.386 \text{ \AA}$, $b=5.447 \text{ \AA}$, $c=12.027 \text{ \AA}$.

Система Sm-Ca-Fe-Co-Ni-O. Как показали данные исследования, допирование кобальтом в подрешетку железа в соединении $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$ приводит к образованию непрерывного ряда твердых растворов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.7$). Рентгенограммы составов с $0 \leq y \leq 0.6$ описываются в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Bmab*), в то время как сложный оксид с содержанием кобальта $y=0.7$ имеет тетрагональную структуру (пр. гр. *I4/mmm*). Установлено, что при увеличении содержания кобальта в образцах параметры и объем элементарной ячейки монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

Аналогичное допирование сложного оксида $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$ никелем приводит к образованию более узкого ряда твердых растворов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-z}\text{Ni}_z\text{O}_{4-\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.1$). Сложный оксид $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ кристаллизуется в орторомбической ячейке (пр. гр. *Bmab*) с параметрами $a=5.378 \text{ \AA}$, $b=5.445 \text{ \AA}$ и $c=11.995 \text{ \AA}$.

Для сложного оксида $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ были исследованы образцы, замещенные железом и никелем в подрешетке кобальта. По данным РФА, образцы $\text{SmCaCo}_{1-\nu}\text{Fe}_\nu\text{O}_{4-\delta}$ с $\nu=0; 0.1$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке (пр. гр. *I4/mmm*). Дальнейшее увеличение содержания железа до $\nu=0.3$ приводит к снижению симметрии до орторомбической (пр. гр. *Bmab*).

Установлено, что область гомогенности ряда $\text{SmCaCo}_{1-w}\text{Ni}_w\text{O}_{4-\delta}$ простирается до $w=0.1$. Параметры элементарной ячейки для $\text{SmCaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, имеющего тетрагональную структуру (пр. гр. *I4/mmm*), имеют значения $a=3.727 \text{ \AA}$, $c=11.847 \text{ \AA}$.

Литература

[1] [1] A.P. Galayda, N.E. Volkova, L.Ya. Gavrilova, K.G. Balymov, V.A. Cherepanov. Phase equilibria, structure and properties of intermediate phases in the $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CoO}$ systems. *J. Alloys Compd.* 2017. 718. 288-297.

Гидротермальный синтез наночастиц в системах $\text{MgO}(\text{NiO})\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--H}_2\text{O}$

Э.Н. Гатина, Т.П. Масленникова, Л.Н. Пивоварова

ФГБУН Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (ИХС РАН)

эл. почта: gatina.en@iscras.ru

Синтез и исследование свойств наноразмерных структур является важной задачей, направленной на решение проблем создания новых материалов с уникальными свойствами.

Цель работы - исследование фазообразования в системах $\text{MgO}(\text{NiO})\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--H}_2\text{O}(\text{NaOH})$ в гидротермальных условиях.

Синтез наночастиц в вышеуказанных системах был проведен в гидротермальных условиях с использованием стальных автоклава с платиновыми тиглями. Температуры синтеза варьировались от 300 до 400 °С, давление в автоклаве – до 70 МПа, где источником титана являлись – TiO_2 и TiF_4 . В качестве гидротермальной среды были опробованы гидроксид и фторид натрия.

Структура, морфология, текстурные и термические свойства полученных титаносодержащих наночастиц были изучены с помощью рентгенофазового (РФА), комплексного термического анализа (ДСК+ТГ), ИК-спектроскопического анализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

В результате работы были синтезированы образцы нанотрубок составов $(\text{Met}, \text{Ti})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, где $\text{Met}=\text{Mg}, \text{Ni}$ со структурой хризотила со следующими размерами: средняя длина трубок 700 нм, средний внешний диаметр 50 -70 нм. Однако полностью монофазного (нанотрубчатого) образца получено не было. Помимо гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила/пекораита, в качестве примесей в продуктах синтеза были зафиксированы пластинчатые слоистые Mg и Ni-монтмориллониты, лизардит, непуит, титанаты магния или никеля и в единичных случаях оксид титана (анатаз). Однако, установлено, что наиболее оптимальными условиями для получения преимущественно трубчатых форм являются: в случае системы с MgO – оксид титана в качестве источника Ti, температура синтеза 350-380 °С, концентрация NaOH в гидротермальном растворе не менее 2.0 масс. %; для получения Ni-содержащих гидросиликатов в виде нанотрубок – фторид титана, как источник Ti, температура – 400 °С, концентрация щелочи – 1.5-2.0 масс. %. Давление в автоклаве варьировалось в диапазоне от 40 до 70 МПа.

По данным EDX-анализа, снятым от нанотрубок и нанопластин обнаружено наличие Ti в количестве от 5 до 10 ат. % в данных структурах. Данный факт является подтверждением вхождения титана в кристаллическую структуру гидросиликатов.

Синтезированные наноматериалы могут быть потенциально использованы в качестве сорбентов и каталитических систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60201 мол_а_дк)

Литература

- [1] Т.П. Maslennikova, E.N. Korytkova, E.N. Gatina, L.N. Pivovarova Effect of Temperature on the Synthesis of Nanoparticles with Different Morphology in the System $\text{MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ under Hydrothermal Conditions *Glass Physics and Chemistry*. 2016. V. 42. N. 6. P. 627-630.
- [2] Масленникова Т.П., Гатина Э.Н. Гидротермальный синтез Ti-допированных гидросиликатов никеля различной морфологии. *ЖТХ*. 2018. Т. 91. С. 238-243.

Электрофизические свойства катодных материалов ($\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}$) $_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_4$ ($X=0,0;0,1;0,5;0,9$ и 1 , $\text{Me}=\text{Fe},\text{Co}$ и Cu) для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов

В.К. Гильдерман

ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург, 620990, ул. С. Ковалевской, 22

эл. почта: V.Gilderman@ihte.uran.ru

В настоящее время, ведутся исследования на материалах со смешанной проводимостью $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ и Pr) [1-2], которые могут быть использованы в среднетемпературных устройствах в качестве катодов. В данной работе приводятся результаты исследований структуры, коэффициентов термического расширения, электропроводности $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ и Cu) и $(\text{Pr}_x\text{La}_{1-x})_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ ($X=0,0;0,1;0,5;0,9$ и 1) в температурном интервале 293 – 1273К на воздухе. Образцы были приготовлены твердофазным синтезом. Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы имеют только фазу A_2BO_4 .

Коэффициент термического линейного расширения (КТЛР) образцов исследовали кварцевым dilatометром. Скорость нагрева образцов составляла 300°C в час

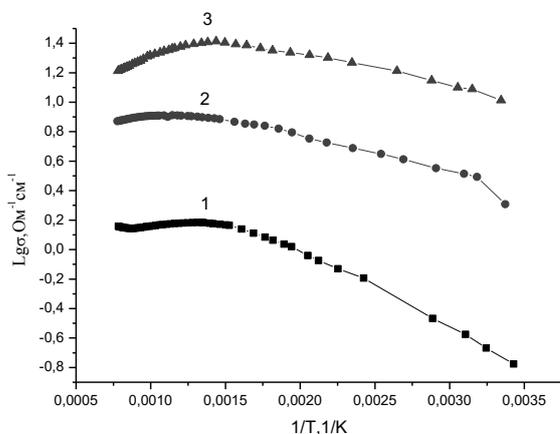


Рис.1 Температурная зависимость электропроводности $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_4$ на воздухе: 1- $\text{Me}=\text{Fe}$; 2- Co ; 3- Cu .

Электропроводность исследовали четырех зондовым методом на постоянном токе. Зонды были изготовлены из платины. Коэффициент термического линейного расширения образцов находится в диапазоне значений $(10-17) \times 10^{-6}$ град и зависит от состава и температурного интервала.

Энергия активации проводимости $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_4$ ($\text{Me}=\text{Fe};\text{Co},\text{Cu}$) и $(\text{Pr}_x\text{La}_{1-x})_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ ($x=0,0;0,1;0,5;0,9$ и 1) мала и находится в интервале значений 0,05-0,12 эВ. Среди составов $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_4$ ($\text{Me}=\text{Fe};\text{Co},\text{Cu}$) наименьшую проводимость имеет $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$, а наибольшую $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ (рис.1). Замещение лантана на празеодим в $(\text{Pr}_x\text{La}_{1-x})_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ приводило к увеличению электропроводности почти на порядок.

Литература

[1] S.Nishimoto, S. Takahashi, Y. Kameshima, M. Matsuda and M. Miyake. J. Ceram. Soc. Jap. p246-250. V.119 (2011)246.

[2] Гильдерман В.К. Материал для кислородного электрода электрохимических устройств. Патент № 2460178 Опубликовано: 27,08,2012 Бюл.№24 Заявка: 2011127867/07,06,072011

Исследование риформинга метанола на катализаторах

$M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Ni, Cu, Mn$)

И.О. Глухова¹, Е.А. Асабина¹, В.И. Петьков¹, Е.Ю. Миронова², А.Б. Ярославцев²

¹ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 603950, пр. Гагарина, 23

² ИНХС РАН, Москва, 119071, Ленинский пр., 29

эл. почта: IO-Glukhova@yandex.ru

Разработка новых эффективных катализаторов конверсии нефтепродуктов, в том числе низших алифатических спиртов, является одной из первоочередных задач газо- и нефтехимии. В частности, одним из ценных продуктов риформинга метанола является диметиловый эфир (перспективное дизельное топливо), который в промышленности в небольших количествах производят из синтез-газа [1].

В качестве катализаторов конверсии метанола нами предлагаются неорганические фосфаты каркасного строения структурных типов $Sc_2(WO_4)_3$ (SW) и $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP). Ранее [2] изучена каталитическая активность NZP-фосфатов, содержащих d-переходные металлы, железо и титан ($M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$; $M = Ni, Cu, Co$). Настоящая работа является продолжением исследований фосфатных катализаторов, включающих в состав d-переходные металлы.

Катализаторы состава $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Ni, Cu, Mn$; $0 \leq x \leq 0.5$) синтезированы золь-гель методом (в том числе, методом Печини), охарактеризованы с помощью рентгенографии (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, $CuK\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, диапазон углов $2\theta = 10\text{--}60^\circ$), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр FTIR 4000 Shimadzu, интервал волновых чисел $400\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$) и электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7600F с термополевой электронной пушкой (катод Шоттки)). Установлено, что в рядах фосфатов образуются ограниченные твердые растворы со структурой SW-типа.

Исследование каталитической активности фосфатов проводили в проточном реакторе в токе аргона при атмосферном давлении в диапазоне температур $200\text{--}450^\circ\text{C}$ с использованием метода хроматографии для определения продуктов реакций (хроматограф ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, колонками с Порапак-Т и активированным углем и Chrom-4 с детектором по теплопроводности, колонкой CaA ЦЕОСОРБ). Показано, что в указанном интервале температур конверсия метанола проходила с образованием диметилового эфира по реакции дегидратации:



Выявлено, что каталитическая активность зависит от типа металла, состава катализатора и способа синтеза. Показано, что наиболее высокую активность (A) в сочетании с селективностью (S) по диметиловому эфиру проявляли катализаторы $Ni_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ ($A = 5.75 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$; $S = 0.93\text{--}0.95$, $350\text{--}380^\circ\text{C}$) и $Cu_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$ ($A = 5.25 \text{ ммоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$; $S = 0.81\text{--}0.83$, $350\text{--}380^\circ\text{C}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №18-33-00248).

Литература

- [1] Н. И. Косова, Л. Н. Курина, Л. П. Шилиева. Синтез диметилового эфира из CO и H₂. *Журн. физ. химии*. 2011. 85 [7]. 1246-1250.
- [2] Е. А. Асабина, Н. В. Орехова, М. М. Ермилова, В. И. Петьков, И. О. Глухова, Н. А. Жилиева, А.Б. Ярославцев. Синтез и каталитические свойства $M_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = Co, Ni, Cu$; $0 \leq x \leq 2$) в реакциях превращения метанола. *Неорг матер*. 2015. 51 [8]. 864-869.

Исследование процесса модификации частиц пигментного диоксида титана, полученного фторидным способом

Л.А. Головина

г. Северск, СТИ НИЯУ МИФИ, СИШ, пр-т Коммунистический 65

Научный руководитель – А. Ю. Макасеев, кандидат технических наук, руководитель Проектного офиса АО «СХК»,

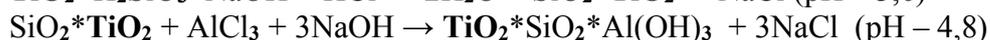
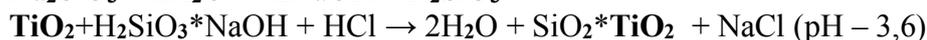
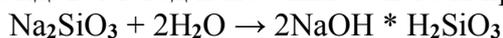
эл. почта: *golovinalida52@gmail.com*

Диоксид титана является самым распространенным белым пигментом для лакокрасочной промышленности, так в отличие от других белых пигментов он является самым устойчивым соединением, обладает химической инертностью. Так как в России не было собственного полного цикла производства диоксида титана, весь пигмент закупался исключительно за рубежом.

Цель: Разработка технологии модификации пигментного диоксида титана. **Задачи:** 1. Отработать технологию нанесения на поверхность TiO_2 защитных пленок алюминия и кремния золь-гель методом. 2. Определить технологические режимы образования гелей Al_2O_3 и SiO_2 . 3. Определить режимы прокаливания полученных порошков. 4. Определить свойства полученных пигментов и сравнить с мировыми аналогами. 5. Создать свой вариант краски с полученным пигментом и посчитать ее стоимость, сравнить с рыночной ценой. 6. Определить оптимальные режимы для создания качественного диоксида титана.

Результаты: 1. В работе нами был опробован «золь-гель»-метод нанесения оксидов алюминия и кремния на частицы TiO_2 , полученные фторидным способом.

Преимущество геля состоит в том, что он позволяет покрыть каждую частицу порошка сплошным слоем, и при дальнейшей сушке и прокалке он превращается в плотные слои оксидов. Метод нанесения золь-геля представлен следующими химическими реакциями:



2. В результате исследования нами определены условия, при которых гель осаждается максимально плотным слоем и выяснено, что порошки необходимо тщательно промывать, чтобы при прокалке раствора побочные красящие элементы не изменяли цвет пигмента. 3. Из полученного пигмента была изготовлена водоземulsionная краска которая была протестирована на наличие защиты от фотокаталитического эффекта. Было установлено, что при облучении лакокрасочного покрытия естественным ультрафиолетом в течении четырёх месяцев оно сохранило свой цвет неизменным в отличие от образцов сравнения.

Перспективы: Необходимо усовершенствовать технологию нанесения поверхностных защитных слоёв на частицы пигмента, полученные фторидным способом, для улучшения смачиваемости его водными растворами и органическими растворителями. В качестве эталона будет использован стандартный пигмент компании DuPont, полученный хлоридным способом. В дальнейшем планируется рассчитать себестоимость получения пигментов и выяснить пригодность технологии для крупнотоннажного производства.

Литература

- [1] Пат 2380318 РФ Углеродосодержащий фотокатализатор на основе диоксида титана, способ его получения и применения (варианты)/Киш. Х., Орт-Гербер Й., Сактхивель Ш.//бюл. 3 – 2010 с.24
- [2] Технология лаков и красок: Учебник для техникумов /Орлова О.В., Фомичева Т.Н. – М., Химия. 1990. – 383с.
- [3] Пигментирование лакокрасочных материалов. // Индейкин Е., Лейбзон Л., Толмачев И. – Л.; Химия. 1986. – 160 с.
- [4] Павлуненко Л., Губа Л. Строительство и техногенная безопасность// Характеристика свойств титановых пигментов для лакокрасочных материалов. – 2013 в.46. – С. 51 – 57.

Сорбционные свойства наноструктурированных алюмосиликатов бария

П.С. Гордиенко, И.А. Шабалин, С.Б. Ярусова, С.Б. Буланова, В.Г. Курявый
ИХ ДВО РАН, Владивосток, 690022, пр. 100-летия Владивостока, 159
эл. почта: pavel.gordienko@mail.ru

Радиоактивные изотопы оказывают негативное влияние на биогенные процессы в окружающей среде. К наиболее опасным изотопам в биосфере относятся изотопы тяжелых металлов: стронций, цезий, кобальт, и др., период полураспада которых составляет десятки лет. Как следует из анализа современных методов извлечения ионов тяжелых металлов из объектов окружающей среды, наиболее эффективными являются сорбционные динамические и статические методы, а в качестве перспективных материалов широко используются природные и синтетические алюмосиликаты (цеолиты). Активно ведутся исследования по получению новых сорбционных материалов, имеющих высокую сорбционную емкость, избирательность и соответствующие кинетические характеристики.

Эффективное время сорбции имеет принципиальное значение при использовании сорбентов для дезактивации организма животных и человека. На рис.1 приведены СЭМ изображения наноструктурированных силиков бария $\text{BaSiO}_3 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ (1) и алюмосиликатов бария $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ (2) и $\text{BaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (3), полученных в многокомпонентной системе $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{AlCl}_3$. Полученные силикаты и алюмосиликаты представляют собой наноструктурные образования с размером наночастиц от единиц до десятков нм.

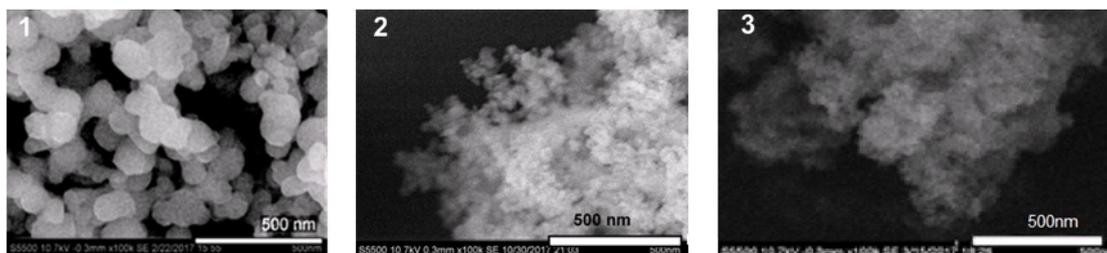


Рисунок. СЭМ изображения наноструктурированных силикатов

Исследованы состав, морфология, сорбционные и кинетические свойства при извлечении ионов стронция из солевых растворов сложного ионного состава: морская вода (мг/л: Al–0,31; Ca–339,51; Mg>1000; Fe–0,07; Ba–0,02; Cd–0,04; Co<0,05; Cr–0,03; Cu<0,01; Mn–0,02; Pb–0,05; Sr–6,28; Zn–0,05); из растворов, имитирующих состав воды озера-накопителя № 11 ПО «Маяк» состава (мг/л): Sr^{2+} –10–12; Ca^{2+} –100; Mg^{2+} –75; Na^+ –132; K^+ –15; Cl^- –82; SO_4^{2-} – 650 (рН раствора 7,6). Исследованы изотермы сорбции, определены максимальные значения сорбционной емкости: 0,7; 0,49 и 0,55 ммоль/г, соответственно, для $\text{BaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaSiO}_3 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$. Получены данные по степени извлечения ионов Sr^{2+} из морской воды и «теченских» вод при Т:Ж=1:40; 1:400 и 1:1000, которые составляют 99; 98; и 87 %, соответственно, что значительно выше, чем для природных силикатных сорбентов, применяемых для очистки подобных растворов. Время достижения значения половины значения максимальной сорбционной емкости составляет не более 30 секунд, что особенно важно для дезактивации живых организмов от ионов тяжелых металлов с использованием синтетических цеолитов.

Гетеросистема $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}|\text{ScSZ}$: молекулярно-динамические расчеты структурных и транспортных характеристик

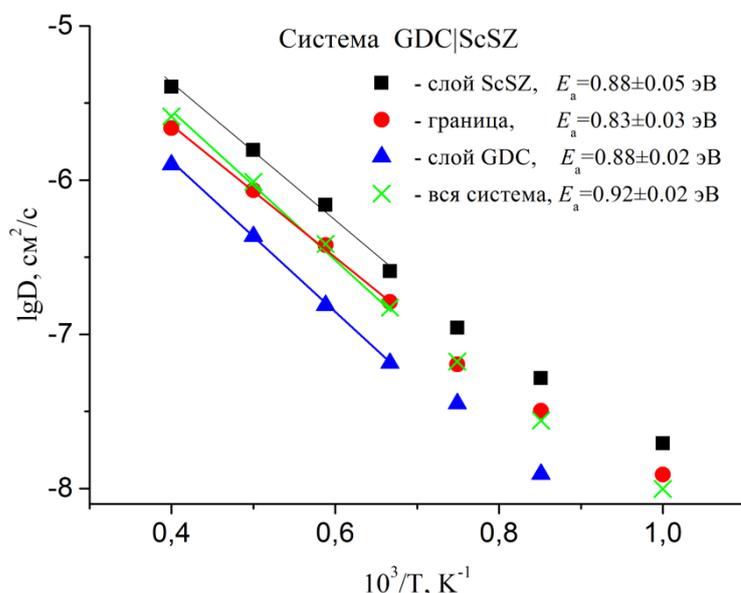
И.Ю. Готлиб¹, А.К. Иванов-Шиц², И.В. Мурин¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб., 7-9

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, 119333, Ленинский пр., 59

эл. почта: i.gotlib@spbu.ru

В последнее время большое внимание уделяется изучению наноструктурированных материалов ионного твердого тела, поскольку в них наблюдается значительное изменение электрофизических и электрохимических характеристик. В ряде работ развивается идея о возможности управления проводимостью с помощью подбора нужной «геометрии» гетероструктур. В данной работе проведено молекулярно-динамическое моделирование структурных и транспортных характеристик интерфейса $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}|\text{ScSZ}$, собранного из материалов, которые применяются в реальных ТОТЭ. Показано, что слои $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ и ScSZ (толщиной около 14 Å) в целом сохраняют свою кристаллическую структуру. Рассчитаны как обобщенные диффузионные характеристики системы в целом, так и значения послойных коэффициентов диффузии кислорода, определены значения энергий активации диффузии.



На основании результатов компьютерного моделирования методом молекулярной динамики рассмотрена возможность создания реалистической атомистической модели двухслойной гетеросистемы $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}|\text{ScSZ}$. Предложены возможные объяснения полученных результатов.

Работа поддержана грантом РФФИ № 17-03-00650.

Выращивание кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ низкоградиентным методом Чохральского

В.Д. Григорьева

¹ ИНХ им. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, пр-кт Ак. Лаврентьева, 3

эл. почта: grigoryeva@niic.nsc.ru

В настоящее время активно ведутся исследования и проекты по поиску и регистрации безнейтринного бета-распада ($0\nu 2\beta$ -распада). Регистрация такого процесса и сравнение его с стандартным двойным бета-распадом ($2\nu 2\beta$ -распад) позволит рассчитать энергию нейтрино, которую невозможно измерить напрямую. Соответственно, активно развивается и область получения новых кристаллических криогенных болометров, необходимых для выполнения проектов по поиску нейтрино. Поскольку $0\nu 2\beta$ -распад является крайне редким событием (период полураспада изотопа ^{100}Mo более 10^{23} лет), а исследования проводятся на изотопно-обогащенных материалах, к болометрам выставляется ряд жестких требований: высокое содержание элемента, для изотопа которого теоретически предположено существование $0\nu 2\beta$ -распада (^{100}Mo , ^{116}Cd); высокое оптическое качество и структурная стойкость; радиационная чистота; минимальные потери дорогостоящего изотопа в процессе роста и обработки кристаллов.

Соединение $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ считается перспективным болометрическим материалом благодаря высокому содержанию молибдена (54.8 %), негигроскопичности и крайне низкому содержанию примесей тяжелых изотопов, обеспечивающему низкий собственный радиационный фон кристалла.

Низкоградиентным методом Чохральского были получены многие оксидные кристаллы уникального оптического качества и размера (BGO, CWO и т.д.) [1], в том числе кристаллы $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$, уже применяемые в качестве криогенных болометров для поиска и регистрации $0\nu 2\beta$ -распада [2]. Преимуществами выращивания кристаллов в условиях низких градиентов температуры (менее 1 $^\circ\text{C}/\text{cm}$) являются снижение термических напряжений в выращиваемых кристаллах; подавление процессов разложения и улетучивания компонентов расплава, и, таким образом, сохранение стехиометрии расплава во время всего процесса роста и минимизация потерь молибдена в процессе роста.

В ходе работы были выращены монокристаллы $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ размером 70x40 мм. На изготовленных из полученных кристаллов образцах были изучены оптические свойства, зарегистрирована люминесценция и показано отсутствие парамагнитных дефектов. Была изучена морфология и огранка кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в зависимости от направления и условий роста. Были обнаружены грани следующих простых форм: пинакоидов {010} и {001}, наклонных призм {011} и {021}, ромбических бипирамид {111} и {223}. Также были подтверждены две плоскости спайности (010), (001) [3] и обнаружена третья, не упоминающаяся в литературе плоскость спайности (021).

Литература

- [1] Yu. A. Borovlev, N. V. Ivannikova, V. N. Shlegel et al. Progress in growth of large sized BGO crystals by the low thermal gradient Czochralski technique. *J. Cryst. Growth* 2001. **229**. 305–311
- [2] V. D. Grigorieva et al. Li_2MoO_4 Crystals Grown by Low-Thermal-Gradient Czochralski Technique. *J. Mat. Sci. Eng. B*. 2017. **7**. 63.
- [3] I. Lindqvist. Crystal Structure Studies on Anhydrous Sodium Molybdates and Tungstates. *Acta Chemica Scandinavica*. 1950. **4**. 1066-1074.

Механохимическое восстановление GeO_2 магнием

Т.Ф. Григорьева¹, Т.А. Удалова^{1,2}, С.В. Восмерилов¹, Е.Т. Девяткина¹, Н.З. Ляхов¹

¹ ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18

² НГТУ, Новосибирск, 630073, пр-т К. Маркса, 20

эл. почта: grig@solid.nsc.ru

Порошки германия применяются в солнечных батареях; люминофорах; выращивании монокристаллов германия; ядерной энергетике; гамма-спектроскопии; высокоэффективных фотоэлементах нового поколения; сверхскоростных электронно-оптических устройствах коммуникационных и тестовых микросхем; химических катализаторах; металлургии. Ключевые свойства изделий из германия определяются наноразмерными покрытиями, составляющими ноу-хау производств.

Применение процессов механохимического восстановления оксидов неметаллов с $E^{\circ}_{298}(\text{Э}^{n+}/\text{Э}) > 0$ В активными металлами с $E^{\circ}_{298}(\text{Me}_{\text{акт}}^{n+}/\text{Me}_{\text{акт}}) < -0.7$ В, в основе которых окислительно-восстановительные реакции с большим экзотермическим эффектом, позволяет формировать механокомпозиты типа $(\text{Э}/(\text{Me}_{\text{акт}})_x\text{O}_y)$ [1, 2] и одновременно снимать ряд проблем экологического загрязнения окружающей среды.

Извлечение восстановленного неметалла из механокомпозита связано с выбором таких условий растворения оксида активного металла, при которых неметалл не растворяется. Из активных металлов выбран магний, поскольку оксид магния при взаимодействии с соляной кислотой образует хорошо растворимое соединение MgCl_2 [3], а германий при обычных условиях устойчив к разбавленным кислотам.

Методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), ИК-спектроскопии исследованы продукты механохимического синтеза экзотермической реакции восстановления оксида германия (IV) магнием. Механическая активация проводилась на планетарной шаровой мельнице. Рентгенофазовый анализ показал, что в продуктах, в зависимости от условий активации, возможно формирование механокомпозитов различных составов, включающих германий, оксид магния, оксид германия, магний и интерметаллид GeMg_2 . Определены условия механической активации, при которых преимущественно формируется механокомпозит Ge/MgO . На дифрактограммах таких композитов регистрируются только уширенные рефлексы германия и оксида магния.

Показано, что последовательная обработка механокомпозита Ge/MgO раствором 1М HCl и водой приводит, согласно данным РФА, к отделению высокодисперсных порошков германия. Определение размеров частиц очищенного порошка германия проведено методом СЭМ. Полученные ультрадисперсные порошки германия агрегированы (размеры агрегатов от 1 до 2 мкм) и состоят из первичных частиц с размерами ~ 50-100 нм.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2018-0001).

Литература

- [1] G. Mulas, S. Deledda, M. Monagheddu, G. Cocco, M.G. Cutrufello, I. Ferino, V. Solinas. Metal Supported Catalysts Prepared by Mechanical Alloying Processes. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. 2000. 8. 889-894.
- [2] Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Болдырев В.В. Роль теплового эффекта реакций при моделировании механохимических процессов. *Доклады РАН*. 2001. 377 [1]. 69-71.
- [3] Raschman P., Fedoročková A. Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite. *Hydrometallurgy*. 2004. 71. 403-412.

Влияние химической предыстории на формирование наночастиц феррита кобальта в условиях сольвоотермального синтеза

Е.Ю. Гришина¹, А.Н. Бугров^{1,2}

¹ СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, 197376, ул. Проф. Попова, 5

² ИВС РАН, Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В.О., 31

эл. почта: grishina0202@gmail.com

Наноразмерный феррит кобальта активно используются при разработке магнитных носителей информации с высокой плотностью записи данных, систем доставки лекарственных средств, МРТ-контрастных агентов, ферромагнитных жидкостей, магнитоактивных эластомеров, биосенсоров и газовых датчиков. Широкий спектр применения наночастиц CoFe_2O_4 обусловлен высокими значениями температуры Кюри, коэрцитивной силы и магнитострикционного коэффициента, большой магнитокристаллической анизотропией, умеренной намагниченностью насыщения и отличной химической стабильностью. Магнитные свойства наночастиц существенно зависят от размера, формы, чистоты и формирующейся в ходе синтеза микроструктуры. В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния природы используемых прекурсоров и условий сольвоотермального синтеза на размерные, структурные и магнитные характеристики образующихся наночастиц CoFe_2O_4 .

Методика синтеза магнитных наночастиц заключалась в растворении кристаллогидратов $\text{CoCl}_2 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле, смешении растворов и осаждении аммиаком смеси гидроксидов с последующей ее сольвоотермальной обработкой в течении 10 часов при температуре 250°C и давлении 15 МПа. В случае использования нитратов кобальта и железа в качестве прекурсоров сначала формировались ацетатные комплексы соответствующих металлов в среде этиленгликоля при добавлении CH_3COONa , а затем проводилась термообработка реакционной смеси в условиях сольвоотермального синтеза. Полученные наночастицы CoFe_2O_4 были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, электронной микродифракции, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и СКВИД-магнитометрии.

Качественный рентгенофазовый анализ полученных дифрактограмм с использованием программных пакетов PD-Win 4.0, Crystallographica Search-Match и базы данных ICDD показал, что синтезированные образцы соответствуют однофазному ферриту кобальта со структурой шпинели. Обнаружено, что в случае использования как хлоридов, так и нитратов железа и кобальта получаются сфероподобные частицы с одинаковым размером кристаллитов 25 ± 5 нм. Согласно элементному анализу соотношение Fe:Co в полученных образцах составляет 2:1. По данным ИК-спектроскопии на поверхности синтезированных наночастиц CoFe_2O_4 присутствуют гидроксильные группы, а при использовании в качестве прекурсоров нитратов также и NH_2 группы. СКВИД-магнитометрия показала, что синтезированные ферриты являются магнито жесткими материалами и характеризуются высокими значениями коэрцитивной силы.

Структурные и термодинамические условия образования полиэлементных твёрдых растворов редкоземельных соединений

В.Н. Гурин

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

эл. почта: vladimir.gurin@mail.ioffe.ru

Рассматриваются условия образования полиэлементных твёрдых растворов различных соединений, в частности, гексаборидов РЗМ (LnB_6) [1]. Возможность существования таких растворов связана, в первую очередь, с существованием групп подобных соединений химических элементов, имеющих аналогичную природу, электронное строение и расположенных в одной подгруппе или в одном ряду периодической системы. Кроме того, подобные соединения должны иметь одинаковую кристаллическую структуру и взаимную растворимость, по возможности, наиболее высокую (неограниченную). А базовое соединение, на основе структуры которого образуются твёрдые растворы, должно иметь область гомогенности ($\text{Ln}_{1-x}\text{B}_6$) для «стимуляции» внедрения в его кристаллическую структуру растворяющихся элементов. При этом образование твёрдых растворов зависит от термодинамических и кинетических условий процессов внедрения.

Сравнение энтальпии образования ($-\Delta H$), в частности, галлидов (LnGa_2) и гексаборидов РЗМ (LnB_6) показывает возможность образования их полиэлементных твёрдых растворов именно в соответствии с вышеприведёнными условиями [2]. Термодинамические условия сводятся к более лёгкому образованию гексаборида (химической связи) у растворяющегося РЗМ-атома, чем у гексаборида базового элемента (LaB_6 , LaGa_2), который образует кристаллическую решётку. Это относится как к внедрению в точечную вакансию, так и к замене атома в самой базовой структуре. Что же касается кинетических условий, то здесь нет никаких данных и можно высказать лишь предположения. Легче и быстрее других атомов РЗМ внедряться в структуру будут более подвижные атомы или их кластеры в расплаве, меньшие по объёму, имеющие большую чем у других атомов РЗМ-концентрацию в растворе и образующие более прочную химическую связь с базовыми атомами. Следует подчеркнуть, что кинетические условия для различных атомов будут различными.

В настоящей работе были получены и исследованы полиэлементные твёрдые растворы гексаборидов и галлидов РЗМ. Полученные формулы свидетельствуют о возможности образования различных составов твёрдых растворов. При этом, если образуются их кристаллы, то состав их меняется, к примеру, вдоль длинной оси от $\text{La}_{0.4318}\text{Ce}_{0.1165}\text{Pr}_{0.1273}\text{Nd}_{0.1455}\text{Sm}_{0.1558}\text{Eu}_{0.0200}\text{B}_{6.0506}$ на одном конце до $\text{La}_{0.4658}\text{Ce}_{0.1194}\text{Pr}_{0.1163}\text{Nd}_{0.1402}\text{Sm}_{0.1352}\text{Eu}_{0.0232}\text{B}_{5.8705}$ на другом его конце [1]. Это подтверждает различные кинетические условия роста во времени.

Литература

[1] К.М. Макеев, В.Н. Гурин, Л.И. Деркаченко, М.П. Волков, А.С. Кузанын, А.А. Кузанын, Т.Б. Попова, Е.В. Иванова. Получение кристаллов полиэлементных твёрдых растворов гексаборидов РЗМ. ПЖТФ, Т.42, Вып. 1 (2016) 3-8.

[2] В.А. Новоженев. Металлохимия сплавов редкоземельных металлов с галлием. Известия АГУ. 1997. №1.

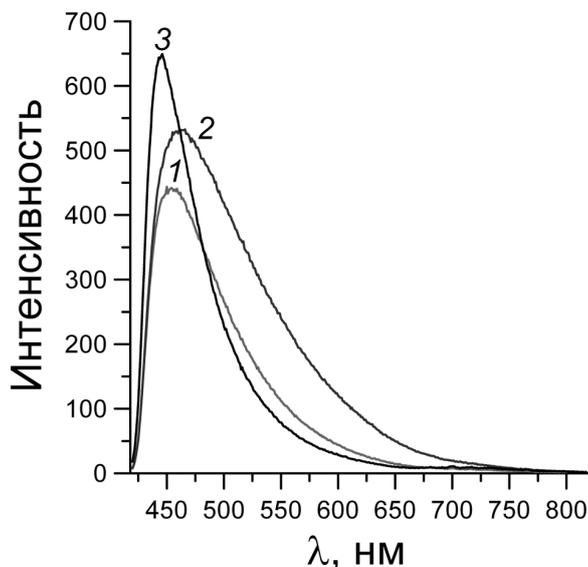
Особенности формирования дефектной структуры наноразмерного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от процедуры термолиза основного формиата $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$

О.И. Гырдасова, В.Н. Красильников, Е.В. Владимирова,
И.В. Бакланова, М.А. Мелкозерова

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: baklanova_i@ihim.uran.ru

Допированный углеродом Al_2O_3 со структурой корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$) известен, как сверхчувствительный люминесцентный материал, используемый в дозиметрах для регистрации всех типов радиационного излучения в окружающей среде и медицине. Несмотря на очевидные преимущества $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, его получение относится к типу энергоемких, поскольку сопряжено с необходимостью длительного нагревания смесей реагентов при очень высоких температурах. В качестве альтернативы нами предложен новый люминесцентный материал состава $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ [1], синтез, которого осуществляли путем термолиза основного формиата $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ в различных условиях.



Дифрактограммы продуктов термического разложения прекурсора в контролируемой газовой среде и в установке для термогидролиза при 600°C подтверждают образование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Продукты термолиза на воздухе и атмосфере гелия в отличие от образца, синтезированного в условиях термогидролиза, представляет собой плохо окристаллизованные нанодисперсные материалы номинального состава $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. Согласно данным элементного анализа, концентрация углерода в образцах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, полученных нагреванием прекурсора на воздухе и в атмосфере гелия составляет 0.1 и 0.49 масс % соответственно. Представленные на рисунке эмиссионные спектры этих

образцов характеризуются широкими интенсивными линиями эмиссии, охватывающими области в пределах $\sim 420 - 650$ нм (линия 1, голубое свечение) и $\sim 420 - 800$ нм (линия 2 - белое свечение). Эмиссионный спектр образца, полученного термогидролизом прекурсора, представляет собой более узкую и интенсивную линию (линия 3), которой соответствует яркая люминесценция синего цвета.

С целью выявления природы дефектов структуры, ответственных за люминесцентные свойства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, синтезированные образцы были исследованы методом ЭПР спектроскопии. Спектр ЭПР образца, полученного в атмосфере гелия, представляет собой одиночную симметричную линию с g-фактором 2.002, обусловленную присутствием в структуре $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ кислородных вакансий V_O^+ , генерированных примесным углеродом в процессе термообработки прекурсора. Подобная, но значительно менее интенсивная линия, наблюдается в спектре образца, синтезированного на воздухе. Установлена взаимосвязь количества V_O^+ в образцах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ с формой и интенсивностью линий в их эмиссионных спектрах.

Работа поддержана проектом РФФИ № 18-03-00296.

Литература

[1] V.N. Krasil'nikov, I.V. Baklanova, V.P. Zhukov, N.I. Medvedeva, A.P. Tyutyunnik, R.F. Samigullina, O.I. Gyrdasova, M.A. Melkozzerova. The luminescence properties of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ produced by precursor method. *J. Alloys Compd.* 2017. 698. 1102-1110.

Прекурсорный синтез и исследование фотоактивных материалов $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0 \leq x \leq 0.2$)

О.И. Гырдасова¹, Н.С. Сычева^{1,2}, В.Н. Красильников¹, И.В. Бакланова¹,
Л.Ю. Булдакова¹, М.Ю. Янченко¹

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

² УрФУ, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

эл. почта: Gyrdasova@ihim.uran.ru

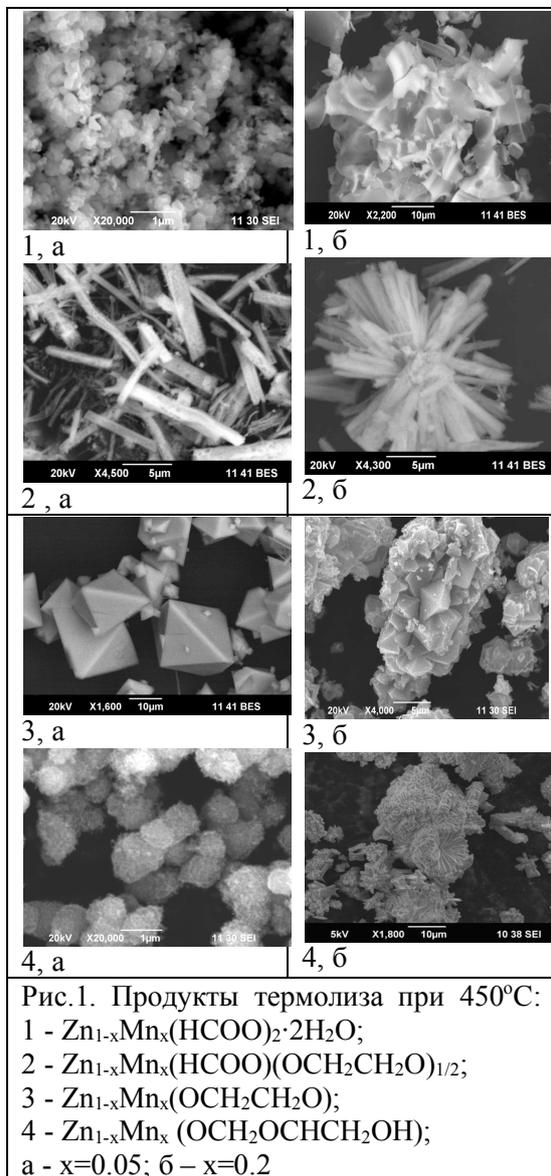


Рис.1. Продукты термоллиза при 450°C:
1 - $Zn_{1-x}Mn_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$;
2 - $Zn_{1-x}Mn_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$;
3 - $Zn_{1-x}Mn_x(OCH_2CH_2O)$;
4 - $Zn_{1-x}Mn_x(OCH_2OCHNCH_2OH)$;
а - $x=0.05$; б - $x=0.2$

Оксид цинка, являясь широкозонным оксидным полупроводником, традиционно используется в качестве фотокатализатора окисления токсичных органических соединений до углекислого газа и воды. Целью работы является получение материалов на основе ZnO с частичной заменой Zn на Mn и исследование их свойств. Твердые растворы $Zn_{1-x}Mn_xO$ и гибридные наноматериалы $Zn_{1-x}Mn_xO/Mn_3O_4$ были получены по прекурсорной технологии. Прекурсорами служили комплексы с органическим лигандом: формиат, формиатогликолят, этиленгликолят и глицеролят Zn/Mn (рис.1). Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (JSM-6390 LA, JEOL), продукты термоллиза всех комплексов при концентрациях Mn ($x \leq 0.05$) наследуют морфологию прекурсора. При увеличении степени допирования ($x \geq 0.075$) наблюдается укрупнение кристаллитов и образование композитов $Zn_{1-x}Mn_xO/Mn_3O_4$ (рис.1), что подтверждено данными РФА, ВА и СЭМ.

Образец	УФ		Синий свет	
	$k_s \times 10^5, c^{-1}$	$\tau, ч$	$k_s \times 10^5, c^{-1}$	$\tau, ч$
Без катализатора	0,53	36,3	0,18	107,0
$Zn_{0,995}Mn_{0,005}O$	2,97	6,5	2,48	7,8
$Zn_{0,975}Mn_{0,025}O$	6,11	3,2	3,02	6,4
$Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$	6,15	3,1	3,44	5,6

Зависимости констант скоростей

окисления гидрохинона катализатора (реакция I порядка) от состава при облучении УФ и синим светом приведены в таблице. Показано, что твердые растворы $Zn_{1-x}Mn_xO$ и гибридные наноматериалы $Zn_{1-x}Mn_xO/Mn_3O_4$, полученные по прекурсорной технологии проявляют фотоактивность в обоих световых диапазонах. При этом увеличение концентрации марганца в образцах приводит к повышению скорости окисления гидрохинона.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Президиума УрО РАН (№ 18-10-3-32)

Синтез и исследование гибридных материалов $Zn_{1-x}Cu_xO/Cu_xO$

О.И. Гырдасова¹, Н.С. Сычева², Е.В. Шалаева¹, И.В. Бакланова¹,
М.Ю. Кузнецов¹, В.Н. Красильников¹

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

² УрФУ, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

эл. почта: Gyrdasova@ihim.uran.ru

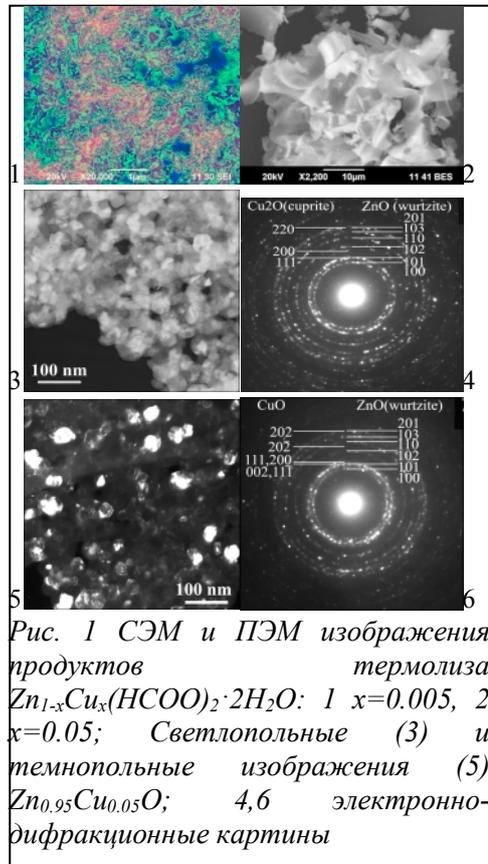
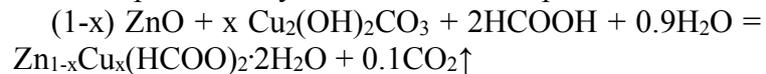


Рис. 1 СЭМ и ПЭМ изображения продуктов термоллиза $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$: 1 $x=0.005$, 2 $x=0.05$; Светлопольные (3) и темнопольные изображения (5) $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$; 4,6 электронно-дифракционные картины

кубическая фаза Cu_2O ($Pn3n$) и моноклинная фаза CuO ($C 2/c$). Результаты ПЭМ дают основания предположить, что оксидные фазы меди не образуют самостоятельной фракции, а формируют эпитаксиальные пленки на кристаллитах оксида цинка. Согласно данным РФЭС: Спектр $Cu2p$ -меди представлен дуплетом $Cu2p_{3/2}$ и $Cu2p_{1/2}$ при 932.4 и 952 эВ соответственно (рис. 2). С учетом энергетического положения и мультиплетного расщепления, а также отсутствия сателлитных линий в высокоэнергетической части спектра, медь в соединении имеет преимущественное зарядовое состояние +1.

Таким образом использование двойного формиата $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ в качестве прекурсора позволяет получать не только твердые растворы $Zn_{1-x}Cu_xO$, но и гибридные наноматериалы типа ядро@оболочка $Zn_{1-x}Cu_xO/Cu_xO$.

Допированные медью твердые растворы и композитные наноматериалы на основе ZnO являются перспективными фотокатализаторами технологически значимых процессов разложения бензолсодержащих соединений. Целью исследования является установление взаимосвязи условий синтеза и функционирования перспективных наноструктур на основе дефектного оксида цинка. Твердые растворы и композиты были получены при термоллизе формиата $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, синтезированного в сольвотермальных условиях согласно реакции:



Согласно данным электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), продукт термоллиза $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ представляет собой неструктурированные поликристаллы (рис.1). Размеры кристаллитов варьируются в диапазоне от 20 до 50 нм. По мере увеличения концентрации меди наблюдается укрупнение и агломерирование частиц. На электронно-дифракционных картинах наблюдается система Дебаевских колец (Рис.1 (4,6)). Основная фаза – вюрцит на основе оксида цинка. Две другие фазы – оксиды

меди,

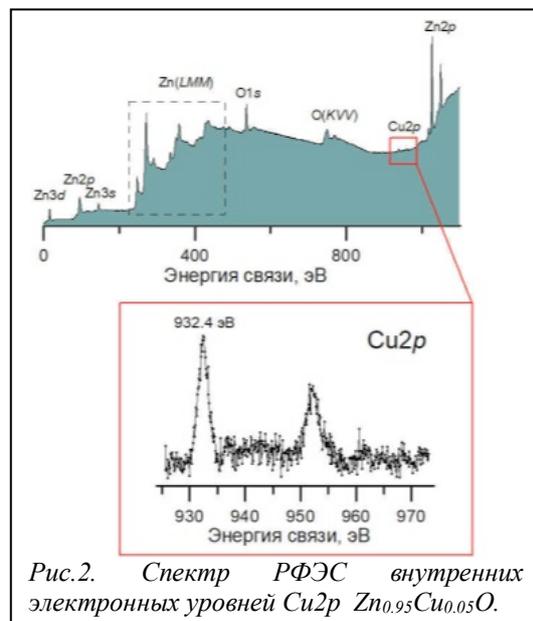


Рис.2. Спектр РФЭС внутренних электронных уровней $Cu2p$ $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$.

РЭС и РФЭС исследование дисульфидов молибдена и вольфрама, замещенных по атому металла или халькогена

С.А. Далматова^{1,2}, А.Д. Федоренко¹, А. Ю. Леднева¹, Л. Н. Мазалов¹

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, Лаврентьева, 3

² НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова, 1

эл. почта: dalmatova.s@yandex.ru

В настоящее время в научном сообществе большое внимание привлекают 2D-материалы, такие, как графен, дихалькогениды переходных металлов и др. Благодаря своим электрическим свойствам дихалькогениды переходных металлов могут применяться в качестве катодного материала в литий-ионных батареях [1], производстве транзисторов [2] и в других областях. Модифицируя дихалькогениды переходных металлов с помощью допирующих примесей можно варьировать такие свойства, как фототок и проводимость [3, 4].

В данной работе исследовались твердые растворы на основе MoS_2 и WS_2 , допированные неизовалентными атомами металла (Re и Nb) или халькогена (Se, Te) методами рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС). Эти методы позволяют детально изучить изменение электронной структуры в результате введения атомов допанта в структуру.

Были получены РФЭС $\text{C}1s$, $\text{O}1s$, $\text{Mo}3d$, $\text{S}2p$, $\text{Re}4f$, $\text{Nb}3d$ и РЭС $\text{Mo L}\alpha$ и $\text{S K}\alpha$ спектры серий $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{S}_2$ ($x=0.05, 0.1, 0.15$) и $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$ ($x=0.05, 0.1$). В РФЭС $\text{Mo}3d$ и $\text{S}2p$ спектрах появляется дополнительная низкоэнергетическая компонента при допировании MoS_2 атомами Re, при повышении концентрации допанта интенсивность данной компоненты увеличивается. Полученные результаты согласуются с предположением о том, что атомы Re замещают атомы Mo; при этом происходит делокализация электронной плотности с атомов Re на близлежащие атомы Mo и S. Из анализа РФЭС $\text{Re}4f_{7/2}$ спектров образцов $\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{S}_2$ следует, что при малых концентрациях Re наблюдается одна компонента. При концентрации Re 15% появляется дополнительная высокоэнергетическая компонента, которая может быть связана с формированием металлокластеров с участием атомов рения.

При замещении серы на селен в MoS_2 , происходит значительное уширение РЭС $\text{MoL}_{\beta_{2,15}}$ спектральной линии, что связано с сильным искажением структуры в результате допирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-03-01061 А. Работа поддержана грантом РНФ 14-13-00674.

Литература

- [1] F. Mak and J. Shan. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nature Photonics*, 2016, 10. 216-226
- [2] Frank Schwierz. Nanoelectronics: Flat transistors get off the ground. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6. 135-136.
- [3] Fedorov, V.E., et al. Tuning Electronic Properties of Molybdenum Disulfide by a Substitution in Metal Sublattice. 2013 36th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (Mipro), 2013. 11-14.
- [4] Wonbong Choi et al. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 2017, 20, 3. 116-130.

Влияние концентрации Zr на электрохимические свойства протонпроводящих материалов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Н.А. Данилов^{1,2}, Ю.Г. Лягаева^{1,2}, Д.А. Медведев^{1,2}, А.К. Демин^{1,2}

¹ ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, 620137, Академическая, 20

² УРФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, Мира, 19
эл. почта: nickdanilov7@gmail.com

Протонпроводящие материалы на основе BaCeO_3 – BaZrO_3 считаются перспективными электролитами для твердооксидных топливных элементов и электролизеров. Хорошо известно, что на целевые свойства этих материалов сильно влияет природа и концентрация допантов. Поэтому, в настоящей работе проведено исследование влияния концентрации Zr на электрохимические свойства материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2 \dots 0.6$, $\Delta x = 0.1$).

Порошки состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ были получены с помощью цитрат-нитратного метода синтеза. Температура синтеза составила 1100 °С (5 ч), а спекания 1450 °С (5 ч). Относительная плотность спеченных керамических образцов была более 93.8 %. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) все исследуемые образцы являлись однофазными и обладали кубической структурой типа перовскита. Анализ данных, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, подтвердил однофазность и высокую плотность образцов. Особенности спекания материалов и их термическое расширение были изучены с помощью высокотемпературной дилатометрии во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм). Спекание керамических порошков проводили при 1450 °С, а исследование термического расширения спеченных керамических образцов в диапазоне 100–1000 °С. На основе полученных данных были определены температуры спекания и фазового перехода и оценены термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР). Обработка керамических образцов атмосферой, содержащей CO_2 , приводит к образованию примесных фаз у соединений с $x = 0.2$, 0.3 и 0.4, в то время как воздействие H_2O не оказывает негативного влияния на фазовый состав. Транспортные свойства материалов были изучены с помощью 2-зондового (переменный ток) и 4-зондового (постоянный ток) методов. 2-зондовые измерения проводили с помощью электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Измерения были осуществлены на симметричных ячейках $\text{Ag}|\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}|\text{Ag}$ во влажном воздухе в диапазоне 150–500 °С. 4-зондовые измерения были проведены при 500–900 °С в окислительных и восстановительных атмосферах с различной влажностью ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03, 0.1, 0.2$ и 0.3 атм). Результаты электрических измерений показывают, что увеличение концентрации Zr приводит к уменьшению электропроводности материалов. Результаты, полученные методом ЭИС, демонстрируют, что объемная проводимость определяет транспортные свойства материалов, начиная с 190 °С для $x = 0.2$ и 470 °С для $x = 0.6$, тогда как при более низких температурах проводимость границ зерен доминирует над объемной проводимостью. Помимо этого, Zr-обогащенные материалы обладают более высоким вкладом электронной проводимости, чем Ce-обогащенные материалы.

Таким образом, введение катионов Zr в структуру материалов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ по-разному влияет на их электрохимические свойства. С одной стороны, увеличение концентрации Zr приводит к повышению химической стабильности таких материалов в атмосфере, содержащей CO_2 . С другой стороны, Zr значительно ухудшает транспортные свойства материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (проект № 14.Z50.31.0001) и Российского научного фонда (проект № 16-19-00104).

Синтез, структура и диэлектрические свойства слоистых перовскитоподобных оксидов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{1-x/2}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

Ю.А. Деева^{1,2}, В.В. Горин², И.С. Сивков², Н.В. Мельникова², Т.И. Чупахина¹

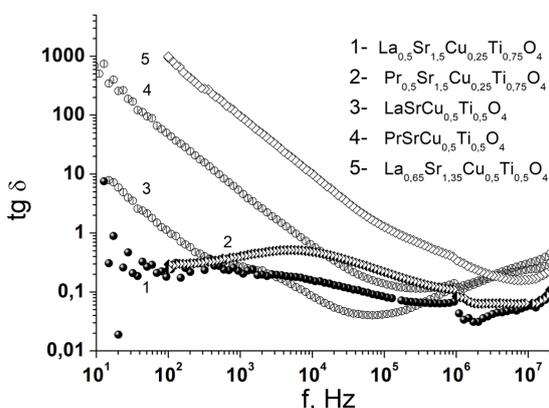
¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Перовомайская, 91

² Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

эл. почта: chupakhina@yandex.ru

Слоистые перовскитоподобные оксиды со структурой типа K_2NiF_4 обладают комплексом физико-химических свойств, которые позволяют рассматривать их в качестве многофункциональных материалов. В наименьшей степени исследованы их диэлектрические характеристики. Однако, после открытия в монокристалле состава $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.8}\text{NiO}_4$ частотно- и температурно-независимой гигантской диэлектрической проницаемости [1] возник интерес к комплексным исследованиям электрических свойств таких объектов. Проблемой, препятствующей рекомендациям данных материалов для практического использования, являются высокие значения тангенса угла диэлектрических потерь. Предполагается, что снижение тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в оксидах со структурой типа K_2NiF_4 снижается при замещении РЗЭ на ЩЗЭ [2].

В настоящей работе приводятся данные, характеризующие новый ряд твердых растворов (ТР) $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) на основе сложных оксидов со структурой типа K_2NiF_4 – область протяженности ТР, кристаллохимические параметры и исследования их диэлектрических свойств методом импеданс- спектроскопии.



Показано, что однофазные образцы в исследуемых системах могут быть получены при условии сопряженного катионного замещения в оксиде $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, что можно описать общей формулой $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{1-x/2}\text{O}_4$. Структура оксидов индицируется на основе пространственной группе $I4/mmm$ (№ 139). Поскольку существует мнение, что в оксидах со структурой типа K_2NiF_4 имеет место корреляция между диэлектрическими свойствами и искажением антипризм AO_9 , являющихся одним из типов координационных полиэдров, входящих

в структуру [2], были определены кристаллохимические параметры и рассчитаны нормированные длины связей для образцов $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{1-x/2}\text{O}_4$ ($x=0,5$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и исследованы их диэлектрические характеристики. Диэлектрическая проницаемость образцов находится на уровне $\sim 10^2$. Представленный на рисунке график частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для оксидов $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$ различных составов показывает наименьшее значение для соединений $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{1-x/2}\text{O}_4$ с $x=0,5$. Сравнение значений нормированных длин связей А-О в координационных полиэдрах AO_9 ($A = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sr}$) свидетельствует о том, что наименьшее сжатие связи $\text{Ln}-\text{O}2b$, коррелирующее со значением $\text{tg}\delta$ имеет место в оксидах с $A = \text{Sr}/\text{La}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 16-02-00857 и УрО РАН №18-10-3-32.

Литература

- [1] S. Krohns, P. Lunkenheimer, Ch. Kant et al. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature, *Applied Phys. Lett.* 2009. 94. 122903(1-3).
- [2] Ch. Y. Shi, Zh. B. Hu, Y. M. Hao. Structural, magnetic and dielectric properties of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$), *J. Alloys Compd.* 2011. 509. 1333-1337.

Оксид железа для газовых сенсоров на подложках Al_2O_3

С.В. Денисюк, Н.И. Мухуров, О.Н. Куданович

ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», Республика Беларусь, г. Минск, 220072, пр. Независимости, 68.

эл. почта: denicuk@oelt.basnet.by

В настоящий момент актуальным является поиск новых газочувствительных материалов для создания сенсоров с высокими параметрами чувствительности и селективности. В работе представлены результаты исследования свойств пленок оксида железа для датчиков на подложках из анодного оксида алюминия (АОА).

Пленки оксида железа получены термическим окислением на воздухе пленок Fe толщиной 0,30 – 0,35 мкм, предварительно сформированных на подложках из АОА ионно-плазменным осаждением в среде аргона. Режим окисления образцов включал нагрев до температуры 580 °С со скоростью 4 °С/мин и выдержку в течении 30 минут. Диэлектрические подложки толщиной 40 мкм получены анодированием алюминия в растворе 3%-ной щавелевой кислоты. Приведены результаты исследования пленки оксида железа методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Газочувствительные свойства оксида железа определены на примере конструкции сенсора с нагреваемой областью площадью $2,0 \times 2,9 \text{ мм}^2$ [1].

По данным рентгенофазового анализа пленки оксида железа поликристаллические и соответствуют α -фазе Fe_2O_3 (гематит). Методом РФЭС установлено отличие фазового состава приповерхностной области пленки оксида и образование смеси оксидов железа с различными степенями окисления (Fe^{2+} и Fe^{3+}). Высокая интенсивность РФЭС-линии (рисунок 1) в области энергии связи Fe-ОН указывает на наличие брэнстедовских центров кислотности, что определяет газочувствительные свойства.

Пленки оксида железа на подложках Al_2O_3 в метано-воздушной смеси с концентрацией 1% демонстрируют отклик, величина которого практически не изменяется с увеличением мощности нагрева до 350 мВт, что соответствует диапазону температур 20 – 220 °С. В газовой смеси, содержащей водород в концентрации 0,8%, в диапазоне температур 100 – 170 °С электрическое сопротивление пленки оксида железа увеличивается в 1,5 – 2,0 раза. При температурах выше 170 °С чувствительность сенсора значительно уменьшается (рисунок 2). Особенности газочувствительных свойств оксида железа позволяют использовать его в двухзонных сенсорах для селективного детектирования метана и водорода путем сравнения сигналов от чувствительных элементов с разной рабочей температурой.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта T14M-141.

Литература

[1] Адсорбционно-резистивный газовый сенсор: пат. РБ №10166 / Н.И. Мухуров, С.В. Денисюк, О.Н. Куданович. – Опубл. 17.03.2014.

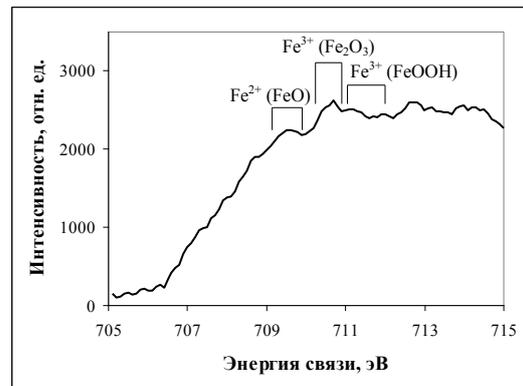


Рисунок 1 – РФЭС-спектр Fe2p в пленках оксида железа

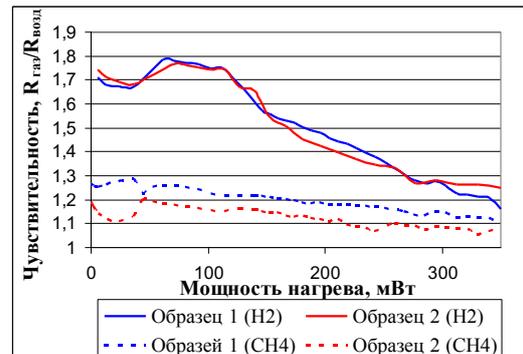


Рисунок 2 – Чувствительность сенсора на основе Fe_2O_3

Физические свойства и структура твердых растворов (1-x)Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - x(PbTiO₃)

И.П. Дмитренко¹, Б.К. Абдулвахидов^{1,3}, А.В. Солдатов¹, К.М. Чарыков¹, Е.И. Ситалло¹,
К.Г. Абдулвахидов¹, М.А. Сирота^{1,2}, В.А. Шкуро¹, С.А. Садыков³, И.В. Мардасова², М.А.
Витченко²

¹ ЮФУ, 344006, Большая Садовая, 105/42, г. Ростов-на-Дону

² ДГТУ, 344000, пл. Гагарина, 1, г. Ростов-на-Дону

³ ДГУ, 367000, ул. Гаджиева, 43-а, г. Махачкала

e-mail: vanekdmitrenko@gmail.com

Твердые растворы перовскитовой структуры на основе ниобата свинца

(1-x)Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-x(PbTiO₃) получили широкое практическое применение благодаря своим диэлектрическим, магнитным, полупроводниковым и электромеханическим свойствам. Целью данной работы явилось получение твердофазным методом и изучение физических свойств и структуры твердых растворов (1-x)Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - x(PbTiO₃), где x = 0.1; 0.15; 0.2; 0.25; 0.3; 0.35; 0.4. Структура соответствующих твердых растворов была установлена с помощью метода рентгеновской дифракции при комнатной температуре (см.

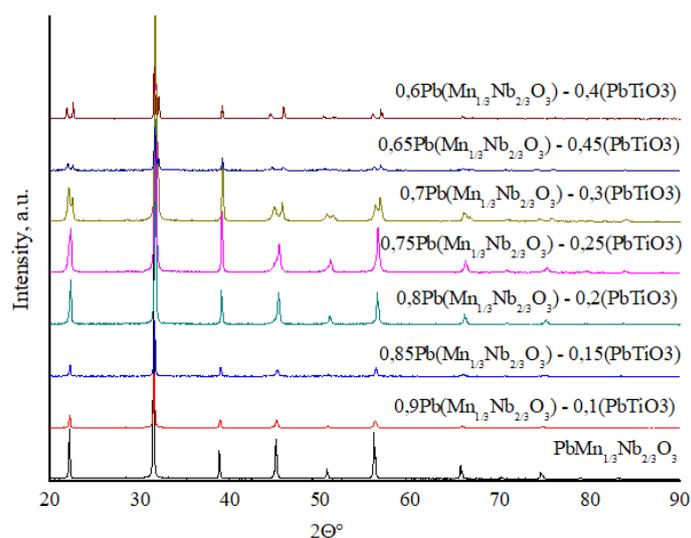
рис). Для всех образцов характерно отсутствие примесных фаз.

В работе изучены ИК-спектры и магнитные свойства составов при комнатной температуре, а также температурная зависимость диэлектрических свойств. Обнаружен сдвиг полос поглощения ИК-спектров, увеличение коэрцитивной силы с ростом концентрации PbTiO₃.

Диэлектрические спектры образцов имеют размытый характер и релаксорное поведение. Фазовый переход является первородным, температура T_m максимума диэлектрической проницаемости ϵ_m с

ростом концентрации PbTiO₃ изменяется немонотонно. Закон Кюри выполняется примерно на 50 °C правее от температуры максимума диэлектрической проницаемости ϵ_m .

Работа поддержана грант № Вн Гр-07/2017-08.



Влияние содержания Со на схему кристаллизации ($\beta+\gamma'+\gamma$) сплавов системы Ni-Co-Al-ЛЭ

А.А. Дроздов^{1,2}, К.Б. Поварова¹, А.Е. Морозов¹, А.В. Антонова¹, М.А. Булахтина¹

¹ ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, 119991, Ленинский проспект, 49

² ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П.Бардина», г. Москва, 105005, ул. Радио, д. 23/9

эл. почта: aadrozдов76@mail.ru

Работа направлена на изучение и разработку ($\beta+\gamma'+\gamma$) сплавов с заданными физико-химическими свойствами: умеренной плотностью ($\leq 7,2$ г/см³) и удовлетворительной жаростойкостью при 1300°C. Сплавы предназначены для использования как конструкционные теплостойкие сплавы, работающие без покрытий. Система Ni-Co-Al выбрана как базовая на основании анализа строения диаграмм состояния тройных и многокомпонентных систем Ni-Al-ЛЭ (легирующий элемент) и выявления закономерностей взаимодействия алюминидов никеля β -NiAl и γ' -Ni₃Al с ЛЭ. В этой системе β -NiAl находится в равновесии как с твердым раствором на основе Ni (γ), так и с γ' -Ni₃Al, основными фазами жаропрочных суперсплавов. В качестве ЛЭ выбраны Cr, Re, Ta, Ti, а также микроприсадки химически активных элементов (La).

Сплавы изготавливали из шихтовых материалов технической чистоты двумя способами: 4-х кратным переплавом на медном водоохлаждаемом подду в дуговой вакуумной печи с вольфрамовым нерасходуемым электродом и вакуумной индукционной плавкой с последующей направленной кристаллизацией с градиентом кристаллизации $G=150^\circ\text{C}/\text{см}$ и скоростью кристаллизации $R=5$ мм/мин. Структуру и фазовый состав сплавов исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии, рентгеновского фазового и энергодисперсионного анализов.

Исследованы особенности формирования структуры гетерофазных сплавов, определены температуры фазовых превращений с участием расплава и β фазы, определен состав фаз и структурных составляющих в литом состоянии и после термической обработки.

Изучено влияние содержания кобальта на строение ($\beta+\gamma'+\gamma$) сплавов системы Ni-Co-Al. Показано, что увеличение содержания кобальта от 0 до 10 ат. % приводит к изменению схемы превращений с участием β NiAl при кристаллизации. В бескобальтовых Ni-Al сплавах и сложнолегированных сплавах типа ВКНА с ≤ 5 ат. % Со сплавобразование ($\gamma'+\gamma$) сплавов при кристаллизации происходит по перитектической реакции $L+\beta\text{NiAl}\leftrightarrow\gamma'\text{Ni}_3\text{Al}$. При увеличении содержания Со до 10 ат. % при $\sim 27-30$ ат. % Al при направленной кристаллизации при $1360\pm 8^\circ\text{C}$ образуется эвтектика $L\leftrightarrow\beta+\gamma$. Ведущей фазой при кристаллизации, образующей оси дендритов, является β NiAl. Твердый раствор на основе никеля γ Ni (вырожденная эвтектика) кристаллизуется в междендритном пространстве. При охлаждении в этих сплавах реализуются высокотемпературный распад β NiAl по схеме $(\gamma+\beta)\rightarrow(\beta+\gamma'+\gamma)$ и далее низкотемпературный распад $(\gamma+\beta)\leftrightarrow\gamma'$, что приводит к формированию перистых крупных и дисперсных выделений $\gamma'\text{Ni}_3\text{Al}$ соответственно. Отмечена высокая стабильность неравновесной высокотемпературной γ -фазы, формирующейся при кристаллизации по реакции $L\leftrightarrow(\beta+\gamma)_{\text{эвт}}$, при температурах 1100-1300°C ниже температур превращений $\beta+\gamma\leftrightarrow\beta+\gamma'+\gamma\leftrightarrow\beta+\gamma'$. При повышении содержания Со до 16 ат. % схема фазовых превращений не изменяется, но увеличивается объемная доля γ Ni по сравнению с базовым сплавом с 10 ат. % Со

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00721-а).

Влияние режимов направленной кристаллизации и ликвационной неоднородности легирующих элементов на строение и свойства Re-содержащих сплавов на основе интерметалида Ni₃Al

А.А. Дроздов^{1,2}, К.Б. Поварова¹, О.А. Базылева³, А.Е. Морозов¹, Э.Г. Аргинбаева³, А.В. Антонова¹, М.А. Булахтина¹

¹ ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, 119991, Ленинский проспект, 49

² ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина», г. Москва, 105005, ул. Радио, д. 23/9

³ ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва, 105005, ул. Радио, д.17

эл. почта: aadrozдов76@mail.ru

Современные жаропрочные сплавы, основанные на твердорастворном и дисперсионном упрочнении металлической матрицы, не могут в полной мере обеспечить требования конструкторов перспективных ГТД. Частично решить эту задачу можно с помощью новых жаропрочных материалов на основе интерметаллидов. Сплавы на основе γ' -Ni₃Al являются более легкими и жаростойкими, чем жаропрочные никелевые суперсплавы второго и третьего поколений, благодаря более высокому содержанию Al и более низкому (в 1,5-2,3 раза) содержанию тяжелых тугоплавких металлов.

Составы литейных сплавов системы Ni-Al-Cr-Ti-Hf-W-Mo-Re были выбраны таким образом, чтобы обеспечить соотношение в сплаве γ' -Ni₃Al и γ -Ni фаз, равное (или близкое) эвтектическому с небольшим избытком первичных выделений γ' -Ni₃Al (упорядоченная типа L1₂ г.ц.к. кристаллическая решетка). Это обеспечивает неизменность фазового состава сплава и, следовательно, его высокую термостабильность при повышении температуры вплоть до температуры плавления (создание «естественного эвтектического композита») и обеспечивает низкотемпературную пластичность, поскольку твердый раствор на основе никеля γ -Ni имеет неупорядоченную г.ц.к. кристаллическую решетку и является вязкой структурной составляющей. Дальнейшее упрочнение литейных сплавов и повышение их долговечности, может быть достигнуто путем стабилизации структуры этих сплавов и дополнительного упрочнения нано и микродисперсными частицами дополнительных фаз.

Для решения этих задач был выполнен комплекс работ, связанных с получением высококачественных интерметаллидных сплавов с монокристаллической структурой методом направленной кристаллизации, изучением особенностей распределения легирующих элементов и характера дендритной микроликвации в монокристаллических отливках с ячеисто-дендритной структурой, эволюции структуры при испытаниях в различных температурно-временных условиях и схемах нагружения.

На основании проведенных исследований определены температурно-временные параметры направленной кристаллизации, обеспечивающие оптимальные значения таких параметров структуры монокристаллов, как объемная доля, периоды и мисфит кристаллических решеток γ' - и γ - фаз, что позволило достичь высокие характеристики жаропрочности сплавов при 1100-1200°C. Изучены особенности дендритной микроликвации в монокристаллах и влияние термической обработки на структуру и некоторые характеристики прочности и жаропрочности ИМ сплавов.

Изучение процессов хлорирования поверхности кремнезема парами POCl_3 и TiCl_4 с применением квантовой химии и термодинамики

Е.О. Дроздов, С.Д. Дубровенский

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: xdeox88@gmail.com

Метод молекулярного наслаивания (ALD) позволяет проводить постадийное формирование покрытий, ковалентно связанных с поверхностью твердофазных матриц. Перспективным представляется использование метода ALD для направленного синтеза многокомпонентных низкоразмерных систем с новыми свойствами. В частности, фосфор-титаноксидные покрытия на поверхности кремнезема представляют интерес в качестве перспективных фотокатализаторов и ионообменных материалов.

В ряде работ было показано, что на стадии обработки поверхности подложки парами хлоридов, помимо образования элементсодержащих групп, возможно протекание процессов нуклеофильного замещения с участием галогенидов и выделяющегося хлороводорода. Сложность в экспериментальном исследовании подобных структурно-химических превращений делает актуальным применение квантовохимических подходов для их анализа.

Квантовохимические расчеты выполнялись с использованием программного пакета Gaussian@09 на уровне теории B3LYP/6-31G(d,p) [1]. Моделирование элементсодержащих центров на поверхности кремнезема осуществлялось в рамках кластерного подхода [1]. Расчет равновесных концентраций осуществляли методом поиска экстремумов характеристических функций для закрытой изобарно-изотермической системы.

Для сравнения глубины протекания конкурирующих процессов образования элементсодержащих групп, прямого хлорирования поверхности кремнезема парами и молекулярных реагентов (POCl_3 , TiCl_4), а также конденсации гидроксохлоридов были получены концентрационные прогнозы для равновесной закрытой системы.

Согласно полученным результатам, с повышением температуры процесс хлорирования может стать более выгодным, чем формирование связей Si-O-P или Si-O-Ti. Для POCl_3 температура присутствия равного количества привитых групп и групп Si-Cl составляет около 830 К, а для TiCl_4 — около 920 К. Таким образом, оксохлорид фосфора является более сильным хлорирующим агентом по отношению к силанольным группам. Поликонденсация гидроксохлоридов с выделением молекул воды является термодинамически менее вероятным процессом. При относительно низких температурах хемосорбции, к примеру, при 473 К, ожидаемая степень хлорирования для обоих модификаторов не превышает 17%.

Таким образом, с привлечением квантовохимических подходов показано протекание частичного хлорирования реагентами ОН-групп поверхности кремнезема с образованием молекулярных соединений $\text{Cl}_3\text{Ti-O-TiCl}_3$ или $\text{Cl}_2\text{PO-O-POCl}_2$, не приводящего к формированию объемных фаз соответствующих оксидов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 16.1798.2017/4.6)

Литература

[1] Е.О. Дроздов, С.Д. Дубровенский, А.А. Малыгин. Применение квантовохимических подходов для оптимизации режимов синтеза двухкомпонентных фосфор-титаноксидных структур на поверхности кремнезема. Журнал общей химии. 2016. 86 [10]. 1613-1623.

Синтез высокодисперсного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, легированного РЗЭ, для сцинтилляционных приложений

А.В. Егорышева¹, О.М. Гайтко¹, В.О. Веселова¹,
В.Д. Володин², О.К. Алимов³, П.П. Федоров³

¹ ИОНХ РАН, Москва, 119991, Ленинский пр-т, 31

² ГЕОХИ РАН, Москва, 119991, ул. Косыгина, 19

³ ИОФ РАН, Москва, 119991, ул. Вавилова, 38

эл. почта: anna_egorysheva@rambler.ru

Среди известных сцинтилляционных материалов монокристаллический ортогерманат висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) выделяется рядом достоинств. К ним относятся большая плотность ($7,13 \text{ г/см}^3$), высокий эффективный атомный номер ($Z_{\text{эф}} 73$), малая радиационная длина ($1,13 \text{ см}$), длина волны излучения ($\lambda=480 \text{ нм}$), позволяющая использовать BGO как с фотоэлектронными умножителями, так и с фотодиодами, негигроскопичность, повышенная химическая, термическая и радиационная стойкость. Легирование BGO атомами РЗЭ существенно расширяет область его применения. Однако получение качественных монокристаллов BGO связано с большими время- и энергозатратми. Создание недорогих керамических сцинтилляторов из высокодисперсных порошков BGO позволит увеличить объем выпуска сцинтилляционных детекторов в массовом производстве, а также достичь необходимого разнообразия их форм и размеров. Целью нашей работы является разработка методики синтеза высокодисперсного BGO, легированного Pr, Nd, Er, и Yb.

В качестве способа синтеза был выбран гидротермально-микроволновой метод. Изучены процессы кристаллизации в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_3/\text{NaOH}$ при гидротермально-микроволновом (ГТМВ) воздействии, и установлено влияние на фазовый состав и морфологию продуктов реакции следующих параметров: химического состава прекурсоров, состава и концентрации минерализатора, температуры и продолжительности синтеза, степени заполнения автоклава, общей концентрации реагентов в системе. Изучены особенности кристаллизации BGO в присутствии добавок Pr, Nd, Er, и Yb (0.4-5 мол.%). Показано, что микроморфология порошков практически не зависит от концентрации РЗЭ.

Изучение спектров и кинетики рентгенолюминесценции показало, что синтезированные высокодисперсные порошки BGO по своим характеристикам практически не уступают монокристаллическим образцам. Полоса рентгенолюминесценции лежит в области 380-600 нм и имеет сложную четко выраженную структуру. Показано, что время высвечивания сцинтилляции зависит от нескольких параметров синтеза: концентрации реагентов в растворе, температуры ГТМВ обработки и степени заполнения автоклава. Оптимизация условий синтеза позволила получить образцы BGO, отличающиеся наличием единственной интенсивной быстрой компоненты сцинтилляции со временем высвечивания менее 30 нс, что на порядок меньше, чем для монокристаллов BGO (~300 нс). Особое значение данного результата определяется тем, что малые времена высвечивания обеспечивают высокую скорость счета событий высокочувствительными детекторами. Изучено влияние концентрации активирующих добавок Pr, Nd, Er, и Yb в различных концентрациях на оптические, люминесцентные и сцинтилляционные характеристики высокодисперсного BGO. Показана возможность появления в активированном BGO эффекта переноса энергии с возбужденных уровней Bi^{3+} на ионы РЗЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00231).

Механохимический синтез альфа-алюмината лития

Н.В. Еремина¹, В.П. Исупов¹, Р.Н. Ниязова², И.А.Бородулина¹

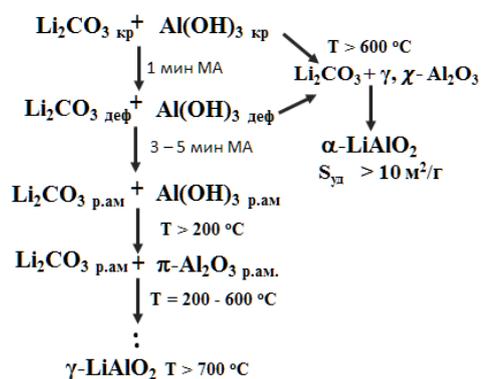
¹ ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18

² НГТУ, Новосибирск, 630073, пр-т К.Маркса, 20

эл. почта: *eremina_n@ngs.ru*

Альфа-алюминат лития (α -LiAlO₂) применяют в качестве материала матричного электролита карбонатрасплавленных топливных элементов. Важными условиями его использования являются - величина удельной поверхности не менее 10 м²/г и наличие бимодального, распределения частиц по размерам, что обеспечивает механическую прочность и газонепроницаемость матричного электролита. Традиционные методы синтеза α -LiAlO₂ – керамический и золь-гель метод, обладают определенными преимуществами, однако они дорогостоящи, не экологичны, требуют продолжительного времени и высоких температур синтеза. Поэтому интересно было бы использовать механохимический метод, который основан на механической активации смесей реагентов в специальных мельницах-активаторах с их последующей термической обработкой. Работы по механохимическому синтезу альфа-алюмината лития отсутствуют. Целью настоящей работы являлось исследование возможности и условий синтеза высокодисперсного α -LiAlO₂ при термической обработке механически активированной смеси гидроксида алюминия и карбоната лития.

В работе использовали кристаллический Al(OH)₃ (гиббсит) марки «ч.д.а.» и Li₂CO₃ марки «х.ч.». Механическую активацию (МА) проводили в планетарном активаторе АГО-2, при ускорении 10 g, в интервале от 0 до 5 мин. Термическую обработку проводили в лабораторной печи SNOL в течение 4 ч, при температурах 600, 650, 700 °С. Полученные смеси исследовали методами РФА, РФА in situ, ТГА, гранулометрического анализа, измерения удельной поверхности. На рентгенограммах смесей с увеличением времени МА снижается интегральная интенсивность рефлексов Al(OH)₃ и Li₂CO₃, они уширяются, что говорит об изменениях дефектности (уменьшении размера кристаллитов и увеличении микродеформаций) этих соединений, а также об образовании рентгеноаморфных фаз.



При термической обработке смесей, вклад рентгеноаморфной и дефектной составляющих, обуславливает синтез разных модификаций моноалюмината лития (рис). Кристаллический или дефектный Al(OH)₃ переходит в (γ, χ)-Al₂O₃ в интервале температур 200 – 500°С, и затем, при температуре более 600 °С взаимодействует с Li₂CO₃ образуя чистый α -LiAlO₂ с высокой удельной поверхностью. π -Al₂O₃, образующийся при разложении рентгеноаморфного Al(OH)₃ при температуре более 200 °С, взаимодействует с Li₂CO₃

в интервале температур 200 – 600 °С с образованием, в конечном итоге, γ -LiAlO₂.

Таким образом, предварительная механическая активация смеси Al(OH)₃ и Li₂CO₃ в АГО-2, при условии минимального образования рентгеноаморфного гидроксида алюминия и дальнейшей термической обработки, обеспечивают получение практически монофазного высокодисперсного α -LiAlO₂. Величины удельной поверхности и дисперсности алюмината позволяют использовать его в качестве материала матричного электролита карбонатрасплавленных топливных элементов. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2018-0006).

Формирование и свойства массивов наноструктур Ag и нитевидных монокристаллов Si

Ю.А. Жарова, В.А. Толмачев, С.И. Павлов, Е.В. Гущина

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: piliouguina@mail.ioffe.ru

Монокристаллический кремний (с-Si) является одним из основных материалов, применяемых в производстве фотоэлектрических преобразователей, электронных и др. приборов. Использование его полупроводниковых и оптических свойств расширяется при формировании в виде наноструктур. В данной работе для получения массивов из с-Si использован метод метал-стимулированного химического травления (МСХТ) [1], который включает 3 стадии, среди которых две основные: (1) формирование маски-катализатора из слоя наночастиц Ag, (2) химическое травление с образованием пустот под частицами Ag и формирование из нетравленной части поверхности (с-Si) нитеподобных вертикальных наноструктур. На всех трех стадиях исследовались свойства структур с помощью сканирующей электронной (рис.1 а-с) и атомно-силовой микроскопии, а также методом многоугловой спектральной эллипсометрии (рис.1d).

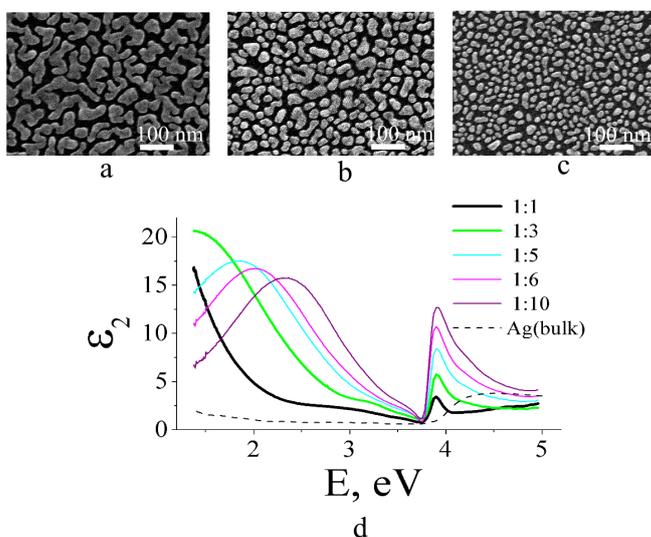


Рис.1 (а-с) СЭМ снимки массива наночастиц Ag на с-Si, полученные химическим осаждением из растворов с разными концентрациями AgNO_3+HF , для последующего процесса МСХТ; (d) мнимая часть диэлектрической функции ϵ_2'' , вычисленная из эллипсометрического эксперимента для 5 образцов (при разной концентрации раствора AgNO_3+HF , соотношения на графике), показывает резонансные особенности в зависимости от морфологии слоя Ag.

В результате проведения процесса МСХТ были сформированы нитеобразные структуры с-Si с высокой пористостью и плотностью упаковки. Установлено влияние параметров маски-катализатора на формирование кремниевых структур. Использование эллипсометрии в сочетании с методами СЭМ и АСМ позволило отследить оптические и морфологические характеристики на всех трех стадиях процесса МСХТ, включая самое начало химического травления, когда происходит появление зародышей нанонитей. Проведенные исследования предназначены для разработки композитных нанослоев «с-Si-Ag» с усиленным плазмонным резонансом в широком спектральном диапазоне.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-02-01116 А.

Литература

[1] Ю.А. Жарова, В.А. Толмачев, А.И. Бедная, С.И. Павлов. *ФТП*.2018. 52 [3] 333-336.

Синтез и изучение распределения ионов марганца в модифицированных фторцирконатных стеклах

И.А. Жидкова¹, С.П. Солодовников², М.Н. Бреховских¹, Л.В. Моисеева^{1,3}

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 31

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119991, ул. Вавилова, 28

³ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, ул. Вавилова, 38
эл. почта: mbrekh@igic.ras.ru

Синтезированы активированные MnO_2 фторцирконатные стекла в системе ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF (ZBLAN), в которых анионы фтора частично замещены анионами хлора. Методом ЭПР изучено распределение и валентное состояние ионов марганца в стеклах после синтеза.

Показано, что ионы марганца находятся в двух состояниях: в виде изолированных ионов, регистрируемых по спектрам ЭПР со сверхтонкой структурой (СТС), и в кластерных образованиях, регистрируемых в виде широких линий. Диполь-дипольные взаимодействия между магнитными моментами ионов, расположенных в кластерах на близких расстояниях, приводят к увеличению ширины линии и к смазыванию сверхтонкой структуры.

В спектрах ЭПР фторидных стекол наблюдали шесть четких линий сверхтонкой структуры, возникающих за счет взаимодействия неспаренного электрона с магнитным моментом ядра ^{55}Mn , спин которого $I=5/2$ [1], и широкие линии, приписанные кластерным образованиям. В спектрах фторидхлоридных стекол наблюдали дополнительные пики и точки перегиба на линиях сверхтонкой структуры, свидетельствующие об ионах марганца, расположенных в двух различных катионных вакансиях.

Ввиду неустойчивости состояния марганца (4^+) и высокотемпературных условий получения стекол есть определенная вероятность его перехода в состояние (2^+). Известно, что g-факторы Mn^{2+} и Mn^{4+} отличаются незначительно и в малых пределах изменяются в зависимости от природы матрицы. Для Mn^{2+} характерны несколько большие величины констант сверхтонкого расщепления по сравнению с Mn^{4+} [2]. Предполагается, что ЭПР спектры фторидных цирконатных стекол в большей степени соответствуют состоянию Mn^{2+} , а спектры фторидхлоридных стекол – состоянию Mn^{4+} . Нахождение ионов марганца в разных валентных состояниях в синтезированных стеклах можно объяснить различиями в протекании окислительно-восстановительных реакций между компонентами фторидных и фторидхлоридных стекол и MnO_2 при их синтезе.

Работа выполнена при поддержке РФФ грант № 18-13-00407.

Литература

[1] Д. Вертц, Д. Болтон. Теория и практические применения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. С. 277-337.

[2] А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1967. С. 341-434.

Синтез и фотолюминесцентные свойства наночастиц $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ со структурой рутила и анатаза

А.Ю. Завьялова^{1,2}, А.Н. Бугров^{1,3}, Р.Ю. Смыслов^{3,4}

¹ СПбГТИ (ТУ), 190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26

² СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, 197376, ул. Проф. Попова, 5

³ ИВС РАН, Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В.О., 31

⁴ ПИЯФ НИЦ КИ, 188300 Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, 1

эл. почта: zavialova.a.y@gmail.com

Ионы Eu^{3+} являются основными активаторами люминесценции для оптических и биомедицинских приложений. Изучение люминесцентных свойств ионов Eu^{3+} в различном кристаллическом окружении открывает новые возможности для создания материалов с настраиваемым спектром излучения. В данной работе рассматривается влияние кристаллической решетки наночастиц TiO_2 со структурой анатаза и рутила на фотолюминесцентные свойства ионов Eu^{3+} .

Методом сольвотермального синтеза, используя ацетилацетонат европия (III) и *n*-бутоксид титана (IV) в качестве исходных реагентов, были получены наночастицы $\text{TiO}_2:2 \text{ мол.}\% \text{ Eu}^{3+}$. Элементный состав наночастиц подтверждали методами рентгенофлуоресцентного анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Размер, форму и фазовый состав синтезированных частиц определяли методом рентгеноструктурного анализа (РСА), электронной микродифракции и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В зависимости от условий синтеза были получены наночастицы $\text{TiO}_2:2 \text{ мол.}\% \text{ Eu}^{3+}$ со структурой анатаза, а также содержащие смесь фаз анатаз/рутил в соотношении 30/70. Средний размер кристаллитов рассчитанный по уширению линий рентгеновской дифракции, используя формулу Шеррера, составил для наночастиц представленных исключительно фазой анатаза 13 ± 2 нм, а для образца включающего обе полиморфные модификации 21 ± 2 нм для анатаза и 32 ± 2 нм для рутила. Согласно микрофотографиям ПЭМ однофазные частицы $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ имеют форму близкую к сферической, а их диаметр совпадает с размером кристаллитов установленным РСА, в случае же смеси рутила с анатазом нанокристаллический диоксид титана имеет стержневидную форму.

Наночастицы $\text{TiO}_2:2 \text{ мол.}\% \text{ Eu}^{3+}$ со структурой анатаза и рутила были исследованы методом люминесцентной спектроскопии. Спектры возбуждения люминесценции наночастиц $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ показали смещение интегральной интенсивности из области 230-270 нм в более длинноволновую 380-540 нм с максимумом $\lambda_{\text{возб.}} = 396$ нм. Также наблюдались нехарактерные для иона Eu^{3+} максимумы возбуждения на длинах волн 463 и 532 нм. На спектрах люминесценции наночастиц $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ присутствовали спектральные термы оптических переходов ${}^7\text{F}_j-{}^5\text{D}_0$, характерные для ионов Eu^{3+} , находящихся в кристаллическом окружении. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдалась при возбуждении длиной волны 399 нм. Показано, что профиль спектра люминесценции зависит от длины волны возбуждения. При возбуждении наночастиц длинами волн 231, 248 и 301 нм наблюдается расщепление спектрального терма ${}^7\text{F}_2-{}^5\text{D}_0$, отсутствующее для $\lambda_{\text{возб.}} = 399-537$ нм. Кроме того, для УФ диапазона длин волн возбуждения отмечено смещение терма ${}^7\text{F}_4-{}^5\text{D}_0$ на спектрах люминесценции наночастиц $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ при 679-710 нм в область 710-725 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60227

Модифицирование ионного состава поверхностных слоев монокристаллов LiNbO_3 в расплаве $\text{KNO}_3 - \text{PbCl}_2$

И.Д. Закирьянова^{1,2}, Б.Д. Антонов¹, А.А. Панкратов¹, В.Н. Докутович¹, Л.А. Акашев³

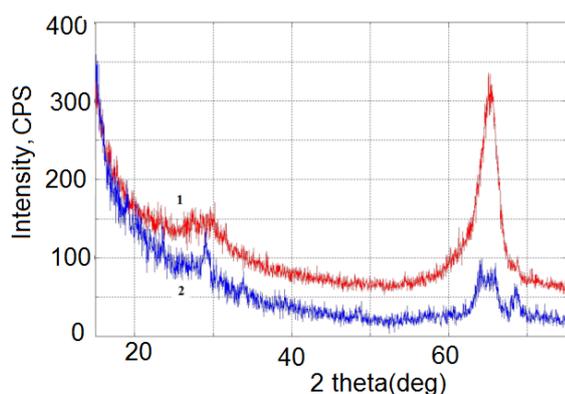
¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, 620000, ул. Академическая, 20

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19

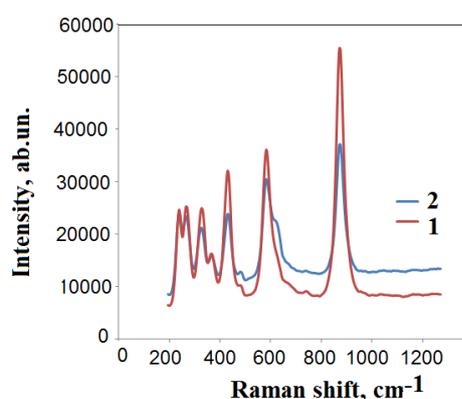
³ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620000, ул. Первомайская, 91
эл. почта: optica96@ihte.uran.ru

Проведены поисковые исследования по модифицированию в солевом расплаве $\text{KNO}_3 - \text{PbCl}_2$ при температуре 360°C катионного состава поверхностных слоев монокристаллов LiNbO_3 . Результаты малоуглового РФА, Рамановской спектроскопии, элементного анализа реакционной среды и поверхности кристалла после проведения эксперимента позволили сделать вывод о протекании обменной реакции $2\text{LiNbO}_3(\text{тв}) + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}(\text{NbO}_3)_2(\text{тв}) + 2\text{Li}^+$ в поверхностном слое монокристалла LiNbO_3 . Получены и аттестованы образцы с новыми функциональными характеристиками.

Обнаружено существенное изменение практически значимых оптических свойств модифицированных монокристаллов: изменение показателя преломления от 2.14 для исходного монокристалла LiNbO_3 до 2.47 для модифицированного образца. Толщина модифицированного слоя монокристалла ниобата лития определена методом эллипсометрии и составила 128 нм.



РФА в скользящем пучке исходного (1) и модифицированного (2) монокристалла LiNbO_3



Рамановские спектры исходного (1) и модифицированного (2) монокристалла LiNbO_3

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-00368а).

Механизм и тепловые эффекты процесса термической дегидратации кристаллогидрата $GdCl_3 \cdot 6H_2O$

И.Д. Закирьянова^{1,2}, И.В. Корзун¹, Е.В. Николаева^{1,2}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, 620000
ул. Академическая, 20

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19

эл. почта: *optica96@ihte.uran.ru*

Проведено комплексное исследование процесса термической дегидратации кристаллогидрата $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ с использованием методов синхронного термического анализа, масс-спектрометрии, рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии и расчетов термодинамических параметров протекающих химических реакций.

Показано, что изменение фазового состава при нагревании кристаллогидрата $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ происходит по схеме: $GdCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow GdCl_3 \cdot 3H_2O \rightarrow GdCl_3 \cdot 2H_2O \rightarrow GdCl_3 \cdot H_2O \rightarrow GdCl_3 + GdOCl \rightarrow GdOCl$.

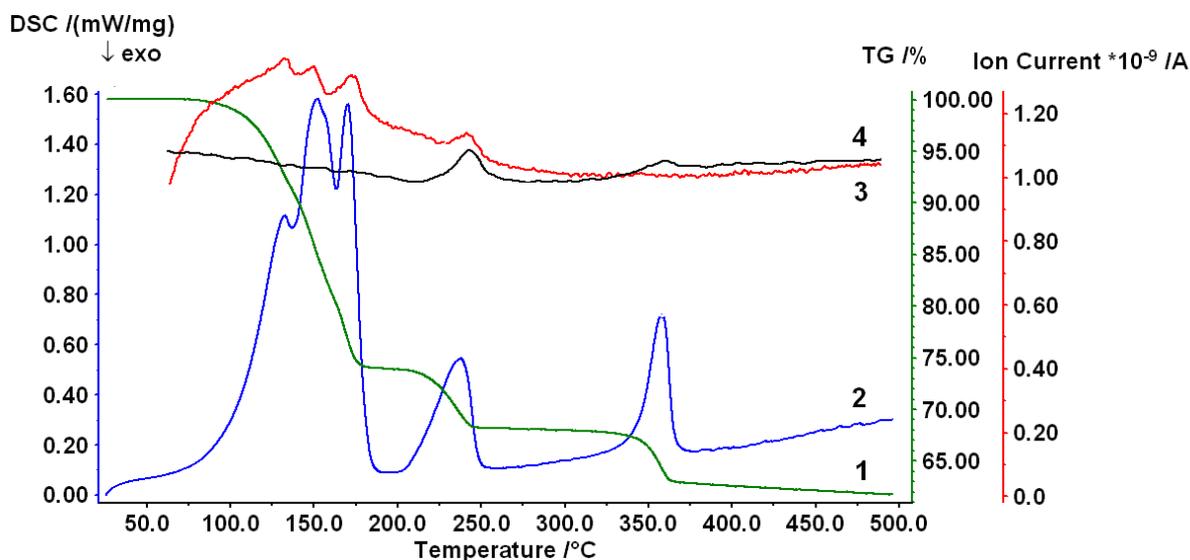


Рис. Масса образца (1), тепловой поток (2), ионный ток молекул воды (3) и HCl (4) при СТА и масс-спектрометрическом анализе кристаллогидрата $GdCl_3 \cdot 6H_2O$.

Таблица. Термодинамические характеристики (T – температура, ΔH – энтальпия) химических реакций, протекающих при термической дегидратации $GdCl_3 \cdot 6H_2O$, рассчитанные по ДСК-кривой с использованием программного обеспечения PEAK SEPARATION

Химическая реакция	T , °C	ΔH , кДж/моль
$GdCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow GdCl_3 \cdot 3H_2O + 3H_2O \uparrow$	129,0	173,78
$GdCl_3 \cdot 3H_2O \rightarrow GdCl_3 \cdot 2H_2O + H_2O \uparrow$	153,2	182,96
$GdCl_3 \cdot 2H_2O \rightarrow GdCl_3 \cdot H_2O + H_2O \uparrow$	170,7	70,92
$GdCl_3 \cdot H_2O \rightarrow GdCl_3 + H_2O \uparrow$ $GdCl_3 \cdot H_2O \rightarrow GdOCl + HCl \uparrow$	235,3	44,41
$GdCl_3 + H_2O \rightarrow GdOCl + HCl \uparrow$	356,8	46,98

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00561a).

Термодинамическое изучение летучих разнолигандных комплексов магния

Л.Н. Зеленина^{1,2}, А.А. Назарова¹, Е.С. Викулова¹, Е.А. Вормс²

¹ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, Лаврентьева 3

²НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова 2

эл. почта: nazarova@niic.nsc.ru

В последнее время все большее внимание привлекают тонкие пленки MgO и MgF₂, получаемые методом металл-органического химического осаждения из газовой фазы (метод MOCVD). Оксид магния, MgO, широко используется при создании фотонных устройств связи, благодаря большой ширине запрещенной зоны (7.2 эВ), высокой термической стабильности ($T_{пл} = 2900^\circ\text{C}$) и электроизоляционных свойств ($\epsilon \sim 9.8$). Фторид магния широко используется в оптической промышленности вследствие уникального сочетания низкого показателя преломления с высоким коэффициентом дисперсии, прозрачности в широком диапазоне и благоприятных механических и теплофизических характеристик. Композиционные оксидно-фторидные материалы перспективны для использования в качестве двухслойных просветляющих покрытий, защитных покрытий для люминофоров, инфракрасных антибликовых покрытий.

Одним из важнейших элементов для успешного роста тонких пленок методом MOCVD является наличие эффективных металл-органических соединений, используемых в качестве летучих прекурсоров и количественных сведений об их термодинамических свойствах. Традиционными предшественниками для получения тонких пленок методом MOCVD являются β -дикетонаты металлов, но в случае магния они имеют высокие температуры плавления и низкую летучесть вследствие олигомерного строения. Решением этой проблемы является разнолигандное комплексообразование с нейтральными бидентатными донорами, в качестве которых наиболее перспективны диамины [1]. Вместе с тем, количественные термодинамические данные о таких соединениях практически отсутствуют.

В данной работе проведено детальное исследование процессов парообразования и термического поведения в конденсированной фазе разнолигандных комплексов магния с β -дикетонатами L и диаминами Q ($Q = R_2N(CH_2)_2NR_2$, R = H (en) или CH₃ (tmeda); L = R¹C(O)CHC(O)R², где R¹ = R² = CF₃ (hfac), C(CH₃)₃ (thd) или их комбинация (ptac)). В ходе работы с высокими выходами синтезированы комплексы Mg(ptac)₂(tmeda), Mg(thd)₂(en), Mg(hfac)₂(tmeda). Методами рентгенофазового и элементного анализа подтверждена чистота и индивидуальность полученных фаз. Термическое исследование выполнено методом статической тензиметрии и ДСК (Setaram 111). Определены области термической стабильности изученных соединений, впервые получены p - T зависимости насыщенного пара и термодинамические характеристики ($\Delta_{пер}H$, $\Delta_{пер}S$) фазовых переходов. Полученные данные будут использованы для определения оптимальных условий проведения MOCVD экспериментов и термодинамического моделирования этих процессов.

Литература

[1] Hatanpää T, Kansikas J, Mutikainen I, Leskelä M. // Inorg. Chem. 2001;40:788-794.

Гидротермальный синтез и фазовые трансформации оловооксидных наноструктур

Т.М. Зима^{1,2}

¹ ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18

² НГТУ, Новосибирск, 630092, пр. К. Маркса, 20

эл. почта: zima@solid.nsc.ru

Повышенный интерес к синтезу и изучению оловооксидных наноструктур обусловлен удачным сочетанием их полупроводниковых свойств и оригинальной морфологии, демонстрирующей новые поверхностные свойства. Наноструктурированные SnO и SnO₂ со стабильными степенями окисления в настоящее время успешно синтезированы и охарактеризованы несколькими группами авторов. Однако оловооксидные наноструктуры с промежуточными степенями окисления, такие как Sn₂O₃, Sn₃O₄, Sn₅O₆, не только редко синтезируются, но и крайне плохо изучены, несмотря на то, что их существование многократно предсказано теоретическими расчетами, а сами соединения известны в течение десятилетий. Сложность изучения таких оксидов связана с трудностью их получение в виде чистых кристаллических фаз. При этом экспериментально показано, что однофазные нестехиометрические оксиды олова способны проявлять более высокие, например, сенсорные свойства по сравнению с SnO₂, имеющем подобную морфологию.

В представляемой работе изучалась возможность получения нестехиометрических оловооксидных наноструктур с контролируемой морфологией и фазовым составом гидротермальным методом в присутствии щавелевой кислоты (ЩК) и влияние этой органической добавки на морфологию, текстуру и фазовый состав образующихся продуктов. В качестве исходного реагента, в отличие от наиболее часто используемых оловосодержащих солей, нами был выбран нанокристаллический порошок t-SnO₂, приготовленный из гидрозоль, предварительно синтезированного электрохимическим золь-гель способом. Это означает, что фазовый состав используемого в качестве прекурсора порошка был предопределен составом тех полиядерных гидроксокомплексов и соединений, которые сформировались при проведении электрохимического золь-гель процесса и термообработки продуктов электросинтеза в результате осуществления последовательного перехода «золь → гель → твердое тело».

Результаты проведенных нами исследований показали, что морфология и фазовый состав образующихся при гидротермальном синтезе наноструктур существенно зависят от концентрации ЩК, введенной в исходную реакционную смесь. При введении в реакционную смесь до 30 мас.% ЩК, фазовый состав продуктов соответствует смеси двух фаз – SnO₂/Sn₃O₄ с существенным преобладанием нестехиометрического оксида олова. При этом на типичных СЭМ и ПЭМ снимках продуктов синтеза отчетливо видны трехмерные цветочно-подобные структуры, состоящие из плотно собранных в произвольном направлении гексагональных листов толщиной до 100 нм, и более крупные двумерные образования гексагональной формы. Гидротермальная обработка t-SnO₂ в присутствии свыше 75 мас.% ЩК приводит к образованию SnO в виде односторонне-выпуклых дисков диаметром 4–6 мкм. Однофазный Sn₃O₄ образуется при введении в реакционную смесь только около 30–75 мас.% органической добавки. В этом случае продукты синтеза формируются в виде отдельных гексагональных пластин толщиной около 20–30 нм. По данным электронной дифракции, эти двумерные образования хорошо окристаллизованы. Типичные картины дифракции соответствуют (100), (110) и (020) плоскостям триклинной модификации Sn₃O₄. После прокаливании на воздухе при 500 °С кристаллическая фаза Sn₃O₄ переходит в более устойчивую форму – тетрагонального SnO₂. При этом текстура и морфология наноструктурированного материала полностью сохраняются.

Нанолюминофоры на основе силикатов и германатов РЗЭ

М.Г. Зуев¹, А.А. Васин¹, В.Г. Ильвес², С.Ю. Соковнин²

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

² ИЭФ УрО РАН, Екатеринбург, 620016, Амундсена, 106

эл. почта: zuev@ihim.uran.ru

Путем испарения импульсным электронным пучком микроразмерных фосфоров силикатов и германатов РЗЭ со структурой оксиапатита, активированных ионами Eu^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} получены нанофосфоры в аморфном состоянии [1, 2]. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (40-1400 °С) изучены процессы кристаллизации аморфных нанопорошков. Обнаружена модификация КР-спектров образцов при уменьшении частиц от микро- до наноразмерного состояния благодаря незначительной полимеризации тетраэдров $\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_4$, а также образованию глобул с ядром, состоящим из комбинаций тетраэдров SiO_4^{n-} ($n=0, 1, 2, 3$). При этом ионы Er , Yb , Sr , Y находятся на поверхности глобул. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики образцов в микро- и наносостояниях. Установлено, что Eu^{3+} образует два типа оптических центров. При испарении фосфоров $\text{Ca}_2\text{M}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2: \text{Eu}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}$) и $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2: \text{Eu}$ впервые получены синие и белые фосфоры. При возбуждении глобул (испарение фосфоров $\text{Sr}_2\text{Y}_{6.8}\text{Yb}_1\text{Er}_{0.2}\text{Si}_6\text{O}_{26.8}$) излучением лазера с длиной волны $\lambda_{\text{ex}}=980$ нм наблюдается антистоксовская люминесценция и цвет свечения становится красным, а интенсивность его увеличивается в 350 раз по сравнению с микроразмерными образцами. Благодаря строению глобул типа ядро/оболочка уменьшается взаимодействие ионов Er и Yb с дефектами ядра, которые обычно тушат люминесценцию. Вероятно, поэтому увеличивается интенсивность свечения. В отличие от известных моделей наночастиц типа ядро/оболочка для получения указанных наноаморфных люминофоров не требуется специального создания оболочки на ядре. Кроме того, улучшение люминесцентных характеристик антистоксовских люминофоров происходит благодаря созданию в них фотонной лавины. В образовании лавины участвуют два иона-активатора: $\text{Yb}(1)$ и $\text{Er}(2)$. Заселенность иона 2 во втором возбужденном состоянии происходит за счет поглощения фотонов в метастабильном состоянии. Затем происходит кросс-релаксация между ионами 1 и 2 и возникает петля возбуждения. Этот тип ап-конверсионной люминесценции имеет пороговое значение мощности возбуждения. При превышения порога мощности происходит значительное увеличение интенсивности люминесценции.

Наши результаты показывают возможность дизайна новых эффективных материалов для преобразования УФ- и ИК-излучения в видимое излучение. Полученные эффективные люминофоры могут быть перспективны в качестве люминесцентных зондов в биологических исследованиях, для фундаментальной терапии, а также для новых дисплейных технологий.

Литература

- [1] Sokovnin S.Yu., Il'ves V.G., Zuev M.G. Production of complex metal oxide nanopouders using pulsed electron beam in low-pressure gas for biomaterials application. Chapter 2, in book: Engineering of Nanobiomaterials Applications of Nanobiomaterials, vol. 2. P. 29-75 / Collective of authors. Ed. A. Grumezescu. Oxford: Elsevier, 2016. 564 p.
- [2] Mikhail G. Zuev, Vladislav G. Il'ves, Sergey Yu. Sokovnin, Andrei A. Vasin and Elena Yu. Zhuravleva. New amorphous nanophosphors obtained by evaporation of silicates and germanates REE. *Pure Appl. Chem.* 2017. 89 [10]. 1505-1520.

Влияние метода синтеза на строение и каталитические свойства Sr_2TiO_4

Ю.А. Иванова, Е.Ф. Сутормина, Л.А. Исупова

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 пр. Академика Лаврентьева, 5

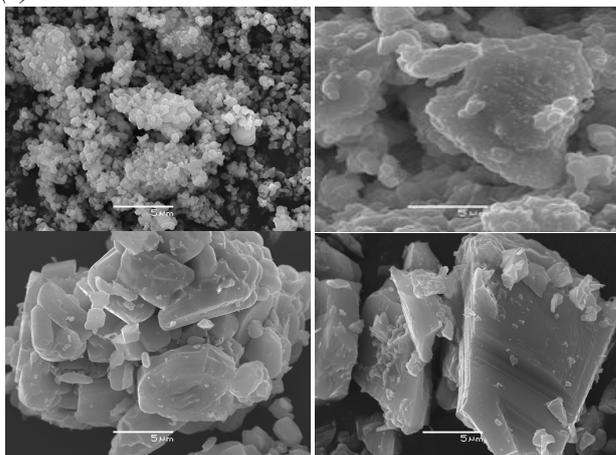
эл. почта: ivanova@catalysis.ru

Смешанный оксид Sr_2TiO_4 со структурой слоистого перовскита обладает высокой каталитической активностью и селективностью в реакции окислительной димеризации метана (ОДМ) [1]. Фазовый состав получаемых образцов Sr_2TiO_4 , морфология и размер частиц, наличие кристаллических дефектов, свойства поверхности, а также каталитическая активность может зависеть от способа и условий его приготовления.

Цель работы: получение оксидной системы Sr_2TiO_4 разными методами синтеза с различными структурными характеристиками, и определение каталитической активности в реакции ОДМ.

Образцы Sr_2TiO_4 получали с использованием методов золь-осаждения (ЗО), механохимической активации исходных оксидов (образец МА), соосаждения (СО) и полимерных комплексов - цитратный метод (образец СТ). Все образцы прокаливали при температуре 1100°C в течение 4 часов.

Рисунок. Фотографии сканирующей электронной микроскопии с разрешением $5\ \mu\text{m}$ для образцов Sr_2TiO_4 : (а) ЗО, (б) МА, (в) СО и (г) СТ.



Полученные катализаторы исследовали методами РФА, БЭТ, РФЭС, СЭМ, каталитическую активность в ОДМ определяли на фракции $0.25\text{-}0.50\ \text{mm}$ при температуре $850\text{--}900^\circ\text{C}$ и времени контакта $0.024\ \text{s}$ в реакционной смеси содержащей 45% CH_4 в воздухе ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 \sim 4, \text{N}_2 = 43\%$).

Результаты характеристики показали, что различные способы приготовления позволяют получать Sr_2TiO_4 с различной структурой слоистого перовскита и различными размерами частиц (рис). Было показано, что наличие титаната стронция на поверхности катализаторов обеспечивает высокую конверсию метана (образцы ЗО и МА), тогда как обогащение соединениями стронция приводит к

значительному снижению удельной поверхности катализаторов и низкой конверсии метана (образцы СО и СТ). Наблюдаемое обогащение поверхности оксидом стронция, генерируют кислородные центры разной природы, которые играют ключевую роль в реакции ОДМ. В результате, каталитическая активности снижается в ряду образцов $\text{ЗО} \approx \text{МА} > \text{СО} > \text{СТ}$. Было определено, что C_2 -выход наиболее активного катализатора составляет $12,1\%$, что соответствует C_2 -селективности $56,6\%$ при 850°C .

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0004)

Литература

[1] React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 54, No. 1, 21-27 (1995)

Zn_{2-2x}M_{2x}SiO₄ (M=Cu,Ni): синтез, кристаллохимические и пигментные свойства

И.В. Иванова^{1,2}, Р.Ф. Самигуллина², Т.И. Красненко²

¹ УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ИЕНиМ, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

² ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: *ivanova.irina21@yandex.ru*

Допированный атомами переходных металлов силикат цинка со структурой виллемита Zn₂SiO₄ в настоящее время широко используется как люминофор (Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO₄), и синий пигмент (Zn_{2-2x}M_{2x}SiO₄, M=Co) [1,2]. Отмечена перспектива практического использования Zn_{2-2x}M_{2x}SiO₄ (M=Cu,Ni) в качестве пигментных и диэлектрических материалов [3]. Однако обозначенная область применения этих соединений была представлена лишь для образцов с малой фиксированной концентрацией допанта, не превышающей 0.05ат.%. Так, образцы медьзамещенного силиката, с содержанием меди 0.05ат%, имели светло голубую окраску, высокие значения диэлектрической проницаемости и малый тангенс угла потерь. Поскольку кристаллохимические и пигментные свойства зависят от концентрации допанта, в настоящей работе стояла задача определить максимальную изоморфную емкость ионов меди и никеля, получить концентрационные и температурные кристаллохимические характеристики, определить коэффициенты термического расширения, исследовать пигментные свойства Zn_{2-2x}M_{2x}SiO₄ (M=Cu,Ni).

Первый этап работы состоял в отработке технологических параметров синтеза Zn_{2-2x}M_{2x}SiO₄ (M=Cu,Ni) двумя способами: золь-гель методом и твердофазным синтезом, каждый из которых имеет свои преимущества. При использовании золь-гель метода синтеза была приготовлена смесь ТЭОС и спиртовых растворов Ni(CH₃COO)₂, Cu(CH₃COO)₂ и Zn(CH₃COO)₂, исходными веществами при твердофазном синтезе были предварительно отожженные ZnO, CuO и SiO₂, взятые в необходимых соотношениях. О фазовом составе судили по неизменности дифракционной картины продуктов реакции при вариации температуры и времени отжига. Установленная сопоставлением дифракционных данных изоморфная емкость твердых растворов и рассчитанные по методу Ритвельда параметры элементарной ячейки однофазных образцов исследуемых твердых растворов приведены в таблице. Показано, что область гомогенности для медьзамещенного силиката составляет 0 ≤ x ≤ 0.075, для никельзамещенного силиката - 0 ≤ x ≤ 0.15. Характерно, что кристаллохимические параметры практически не зависят от концентрации допантов. Методом дифференциально-термического анализа установлено, что температура плавления всех однофазных образцов также неизменна и составляет 1512 ± 2 °С. Установлено, что коэффициенты объемного термического расширения твердых растворов слабо зависят от концентрации допанта и составляют (8-9) * 10⁻⁶ град⁻¹ и мало отличаются от такового для Zn₂SiO₄, равного 11 * 10⁻⁶ град⁻¹.

Полученные твердые растворы Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO₄ имеют светло-голубую, а Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO₄ – ярко-голубую окраску, что расширяет палитру пигментов на основе виллемита. Высокая термическая устойчивость и близость объемного термического расширения к фарфору и фаянсу позволяют провести дальнейшие исследования этих материалов в качестве подглазурных пигментов для керамических изделий.

Таблица. Кристаллохимические параметры Zn_{2-2x}M_{2x}SiO₄ (M=Cu,Ni) при различных концентрациях допанта

x (Zn _{2-2x} Cu _{2x} SiO ₄)	a, Å	c, Å	V, Å ³	x (Zn _{2-2x} Ni _{2x} SiO ₄)	a, Å	c, Å	V, Å ³
0	13,928	9,302	1562,9	0	13,923	9,303	1561,8
0.025	13,922	9,313	1563,3	0.05	13,918	9,306	1561,5
0.050	13,927	9,305	1562,9	0.10	13,914	9,31	1560,9

0.075	13,928	9,303	1563,0	0.15	13,908	9,314	1560,3
-------	--------	-------	--------	------	--------	-------	--------

Работа выполнена в рамках ГЗ ИХТТ УрО РАН (проект № АААА-А16-116122810217-0)

Литература

- [1] A.E. Lavat, G.X. Gayo, In situ formation of coloured M(II)-doped Zn₂SiO₄ – willemite in ceramic glazes (M=Mn, Co, Ni, Cu). *J. Ceram. International*. 2014. 11947-11955.
- [2] G.T. Chandrappa, S. Ghosh, K.C.Patil, Synthesis and Properties of Willemite, Zn₂SiO₄, and M²⁺:Zn₂SiO₄ (M=Co and Ni). *J. of Mater. Synth. and Process*. 1999. 7 [5].
- [3] B.C. Babu, S. Buddhudu, Spectral analysis of Cu²⁺: Zn₂SiO₄ and Co²⁺: Zn₂SiO₄ nanocomposites by sol-gel method. *Indian J. Phys.* 2014.

Диаграммы фазовых равновесий системы Ti-Si-C-O

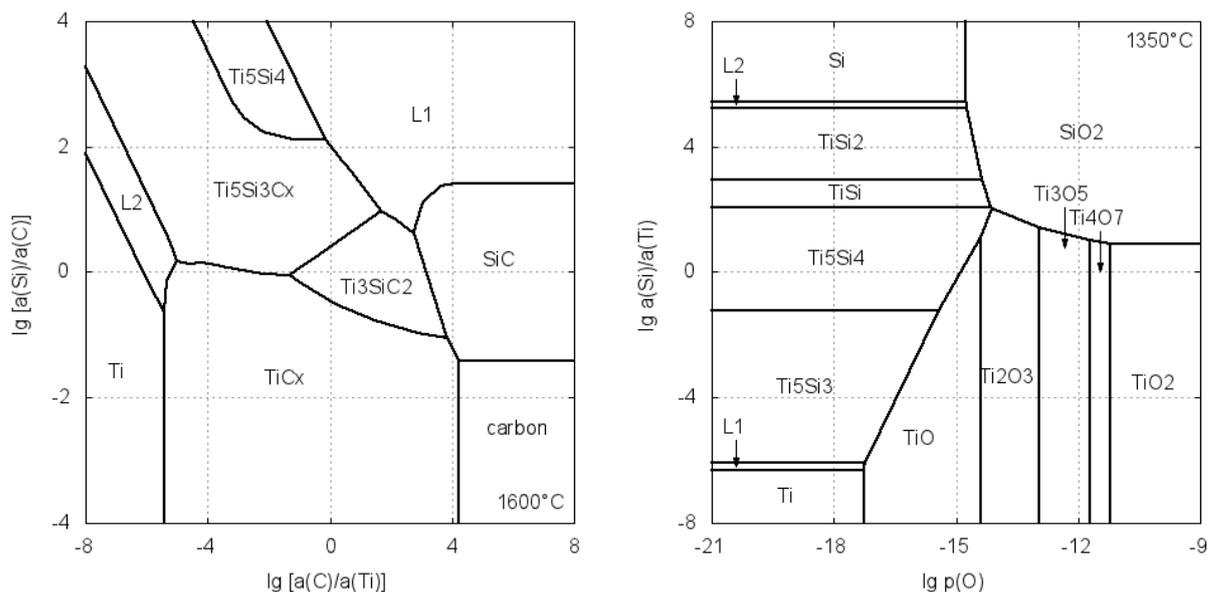
П.В. Истомин

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982, Первомайская, 48

эл. почта: istomin-pv@yandex.ru

Перспективным подходом к синтезу МАХ фазы Ti₃SiC₂ и получению материалов на её основе является использование не традиционных для данной области химического материаловедения реагентов: 1) металлического титана в непорошковых макроразмерных формах, таких как фольги, ленты, стержни, проволоки, трубки; 2) оксидных соединений, таких как TiO₂, SiO₂, SiO. В первом случае ключевую роль в синтезе играет титан-кремний-углеродный расплав, позволяющий радикально ускорить транспорт вещества в зону реакции, во втором – газовая фаза. Для оптимизации условий синтеза целевого продукта необходимо иметь представление о том, какое влияние химические компоненты этих сред оказывают на фазовые равновесия в системах Ti-Si-C и Ti-Si-C-O, соответственно.

В работе проведён термодинамический расчёт фазовых равновесий «твёрдое тело – расплав» для системы Ti-Si-C и «конденсированная фаза – газ» для системы Ti-Si-C-O в широком интервале температур. В расчётах использовались собранные из открытых литературных источников данные по температурным зависимостям свободной энергии Гиббса G°(T) для газов, стехиометрических соединений, а также бескислородных фаз переменного состава, включая силицид титана (Ti_{5+3y-2z}Si_{3-3y+2z}C_x), карбид титана (TiC_x), титан-кремний-углеродный расплав (Ti_{1-x-y}Si_xC_y). На основании выполненных расчётов построены диаграммы фазовых равновесий. Ниже на рисунках приведены примеры таких диаграмм.



Работа представлена при поддержке Программы УрО РАН, проект 18-3-3-31.

Магнитотранспортные свойства композитов на основе манганитов

Ю.В. Кабиров¹, В.Г. Гавриляченко¹, А.С. Богатин¹, К.Г. Абдулвахидов²,
М.В. Белокобыльский¹, Н.В. Пруцакова³, Е.В. Чебанова³

¹ ЮФУ, Ростов-на-Дону, 344006, Большая Садовая, 105/42

² МИЦ «Интеллектуальные материалы», ЮФУ, Ростов-на-Дону, 344090, Сладкова, 178/24

³ ДГТУ, Ростов-на-Дону, 344010, пл. Гагарина, 1

эл. почта: salv62@mail.ru

В нашей работе исследованы зависимости плотности токов спин-поляризованных электронов в магниторезистивных составах $x\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3(\text{LSMO})/(1-x)\text{GeO}_2$, $x = 0.95 - 0.65$, а также LSMO/C от напряженности магнитного поля и приложенного электрического напряжения. Методика синтеза образцов и их магниторезистивные свойства описаны в работах [1 - 3]. Согласно данным SEM использованная методика синтеза в один шаг приводит к появлению многочисленных фрактальных структур и значительного числа магнитных туннельных контактов между гранулами LSMO.

Согласно модели [4] в двухфазных композитах на основе LSMO помимо токов спин-поляризованных носителей заряда в магнитном поле существуют токи, независимые от взаимной ориентации намагниченности гранул. Такие токи дают основной вклад в поток носителей заряда, однако для композитных материалов типа проводник-диэлектрик магниторезистивность определяется лишь спин-зависимой частью туннельного тока. Изменение вольт-амперных (ВАХ) характеристик в магнитном поле явилось предметом изучения в нашей работе для керамических композитов. Нелинейная зависимость вольт-амперной характеристики особенно ярко выражена для образца 85%LSMO/15%GeO₂. Этот факт свидетельствует о преобладании туннельных токов для данного состава, находящегося вблизи порога перколяции. Линейность ВАХ проявляется для составов с крупнокристаллическим графитом LSMO/C, показывающим в отличие от обычных туннельных структур положительную магниторезистивность [3].

В работе [4] отмечается уменьшение значений магниторезистивности планарных контактов при возрастании приложенного напряжения, в наших керамических составах наблюдается обратный эффект: в случае очень малых напряжений (как правило, до 20 mV) спин-зависимое туннелирование оказывается подавленным для составов LSMO/GeO₂. Этот факт, вероятно, связан с неупругим рассеянием поляризованных электронов на несовершенствах туннельных барьеров в магнитных туннельных контактах.

Литература

- [1] Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Н.В. Лянгузов, Т.В. Гавриляченко, Б.С. Медведев. Отрицательная магниторезистивность композитной керамики $(1-x)\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/x(\text{GeO}_2, \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$. *Письма в ЖТФ*. 2016. 42 [6]. 1-5.
- [2] Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Т.И. Чупахина, Н.В. Лянгузов. Магниторезистивные композитные материалы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3(\text{GeO}_2, \text{Sb}_2\text{O}_3)$. *Сборник тезисов докладов "10 Всероссийский симпозиум с международным участием Термодинамика и материаловедение"*. 2015. С. 158 (7 сентября-11 сентября, г. Санкт-Петербург).
- [3] Ю.В. Кабиров, В.Г. Гавриляченко, А.С. Богатин, Н.В. Лянгузов, Т.В. Гавриляченко, А.А. Кленушкин. Положительное магнитосопротивление композитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{C}$ при комнатной температуре. *Физика твердого тела*. 2016. 58 [7]. 1263-1265.
- [4] C. Hofener, J. B. Philipp, J. Klein, L. Alff, A. Marx, B. Buchner and R. Gross. Voltage and temperature dependence of the grain boundary tunneling magnetoresistance in manganites. *Europhys. Lett*. 2000. 50 [5]. 681-687.

Влияние допантов на структуру и свойства $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$

О.С. Каймиева¹, Е.С. Буянова¹, С.А. Петрова^{1,2}

¹ УрФУ, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

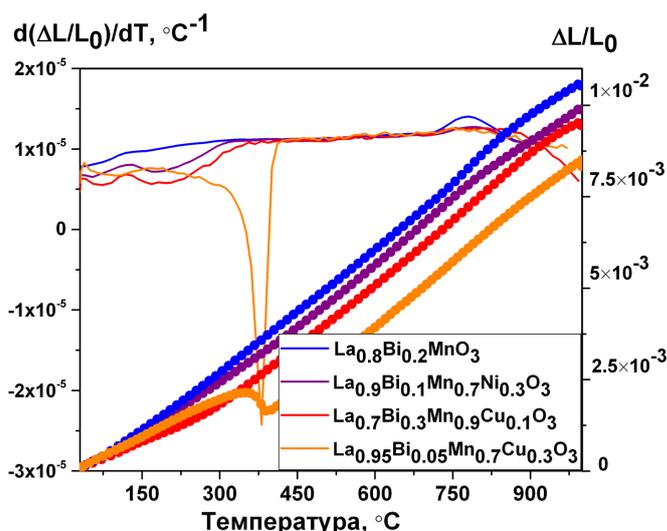
² ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, 620016, Амундсена, 101

эл. почта: kaimi-olga@mail.ru

На сегодняшний день малоизученным остается влияние различных допантов на структуру и свойства висмутзамещенного манганита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ в области высоких температур, что может быть интересно с практической точки зрения при рассмотрении манганитов лантана в качестве основы композитных электродных материалов для твердых электролитов на основе оксида висмута.

Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$; $x=0.0-0.5$, $y=0.0-0.5$), полученные твердофазным и цитратно-нитратным методом синтеза, аттестованы с помощью рентгенофазового анализа. Определено, что введение дополнительных ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} в структуру $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, приводит к изменению структуры с ромбоэдрической (пр.

гр. $R-3c$) на орторомбическую (пр. гр. $Pmna$) при комнатной температуре. В зависимости от типа допанта и его концентрации при 220-375 °C происходит полное перестроение структуры $Pmna \rightarrow R-3c$. Методом термогравиметрического анализа показано, что наиболее термически устойчивыми (наименее склонными к обмену кислородом с окружающей средой) являются образцы с большим содержанием Cu^{2+} и Ni^{2+} . Плотность спеченных брикетов, определенная методом гидростатического взвешивания, практически не зависит ни от состава образцов, ни от метода их



получения и в среднем составляет 75 %. По результатам исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что размер зерен образцов, полученных цитратно-нитратным методом синтеза, меньше и составляет 1-5 мкм, при твердофазном методе синтеза 10-20 мкм. Для всех исследуемых образцов с ромбоэдрической структурой коэффициент термического расширения равен $12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, с орторомбической – $7.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Наибольшими значениями электропроводности обладают $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$, полученные цитратно-нитратным методом синтеза. Однако увеличение содержания ионов висмута в образцах и замещение ионами переходных металлов приводит к ухудшению электропроводности. С одной стороны, это связано с $6s^2$ электронной парой ионов висмута, уменьшающей подвижность электронов через связи O-Mn-O. С другой стороны – с, вероятно, постоянной степенью окисления ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} в данных соединениях, что уменьшает электронную составляющую проводимости.

Парамагнитные центры и термолюминесценция LiMgPO_4

М.О. Калинин¹, Р.М. Абашев², А.И. Сюрдо², Е.В. Заболоцкая¹, Д.Г. Келлерман¹

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

² ИПЭ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, С.Ковалевской, 20

эл. почта: kalinkin@ihim.uran.ru

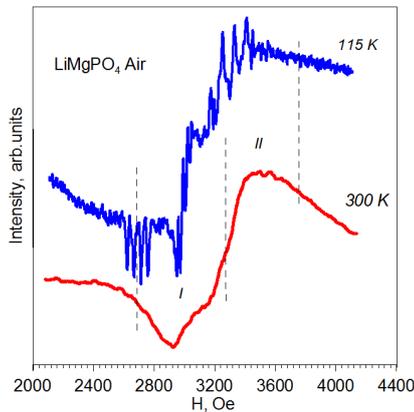


Рис.1. Спектр ЭПР LiMgPO_4

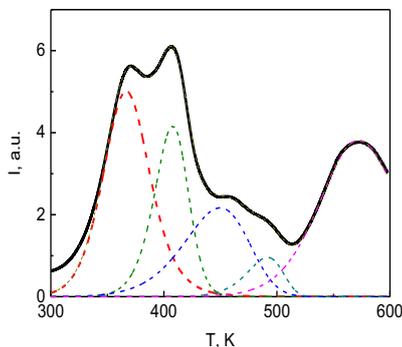


Рис.2. ТСЛ в LiMgPO_4

Литий-магниевый фосфат LiMgPO_4 со структурой оливина рассматривается в последнее время как один из самых перспективных материалов для ОСЛ и ТСЛ дозиметров ионизирующего излучения [1-2]. Установление механизма стимулированной люминесценции в облученном LiMgPO_4 и оптимизация состава материала, предназначенного для создания высокоэффективного детектора невозможны без получения информации о собственной дефектности матрицы. В данной работе установлено, что в недопированном LiMgPO_4 присутствуют дефекты различной природы, часть из них содержит неспаренные электроны и может быть зафиксирована методом ЭПР (Рис.1). К числу таких дефектов относятся адсорбированные на поверхности радикалы CO_3^- с планарной структурой и нулевым орбитальным моментом [3], комплексы $\text{O}^{2-} - \text{Li}^+ - \text{O}^{1-}$, демонстрирующие при низких температурах сверхтонкую структуру, обусловленную взаимодействием неспаренного электрона с ядром лития ($I=3/2$), заряженные кислородные вакансии и др. На этих центрах захвата (ловушках) могут локализоваться электроны и дырки, образовавшиеся под действием ионизирующего излучения. Захваченные электроны и дырки высвобождаются при дополнительном термическом воздействии; процесс сопровождается фотоэмиссией (Рис.2). Кривая высвечивания состоит из нескольких

перекрывающихся сигналов. Энергии активации, определенные для каждого из них, находятся в пределах 0.7-1-эВ. Световой выход для недопированного LiMgPO_4 достаточно велик, но низкая температура высвечивания ограничивает использование фосфата в качестве термолюминесцентного материала. Для улучшения функциональных характеристик вводится ион-активатор, например, тербий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект No. 18-08-00093 –а.

Литература

- [1] N.S. Bajaj, C.B.Palan, K. A. Kopardkar, M. S. Kulkarni, S. K. Omanwar. Preliminary results on effect of boron co-doping on CW-OSL and TL properties of LiMgPO_4 : Tb, В. *J. Lumines.* 2016. 175. 9–15.
- [2] W. Gieszczyk, D. Kulig(Wróbel), P. Bilski, B. Marczevska, M. Kłosowski. Analysis of TL and OSL kinetics in lithium magnesium phosphate crystals. *Radiation Measurements* 2017. 106 100–106.
- [3] G. Preda, G. Pacchioni, E. Giamello. Formation of CO_2^- Radical Anions from CO_2 Adsorption on an Electron-Rich MgO Surface: A Combined *ab Initio* and Pulse EPR Study. *J. Phys. Chem. C.* 2008.112. 19568–1957.

Фотокаталитическая активность LiMgPO_4

М.О. Калинин, Д.Г. Келлерман, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, А.В. Дмитриев
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91
эл. почта: kalinkin@ihim.uran.ru

В настоящее время становится все более актуальной проблема очистки воздуха и воды от органических загрязнителей. Одним из способов решения этой проблемы является разрушение загрязняющих веществ под действием фотокатализатора. Фотокатализ – изменение скорости или возбуждение химической реакции под действием света в присутствии фотокатализаторов. В последнее время разработано большое количество веществ, обладающих фотокаталитической активностью: TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZnS , WO_3 , CdS , CdSe , BiPO_4 [1–3].

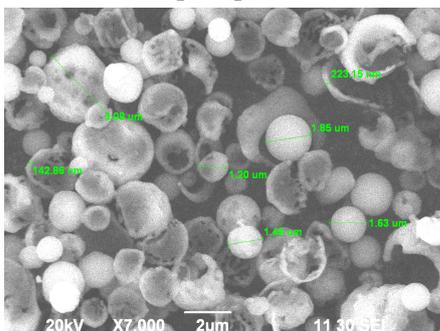


Рис.1 Микрофотография LiMgPO_4 , полученного спрей-пиролизом

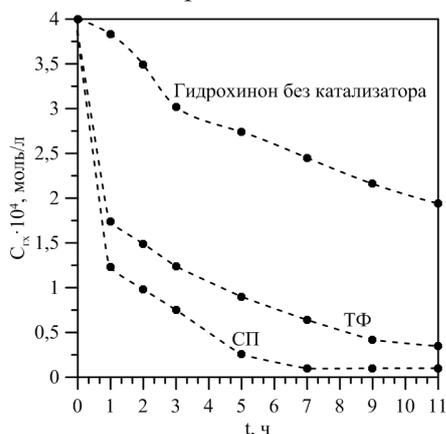


Рис.2 Окисление гидрохинона при ультрафиолетовом освещении

В нашей работе впервые в качестве фотокатализатора был исследован LiMgPO_4 , литий–магний фосфат со структурой оливина. В качестве модельной реакции, разрушения органических загрязнителей, было выбрано окисление гидрохинона в растворе. Процесс проводился при облучении ультрафиолетовой лампой, в синем свете и при дневном освещении. Использовалась вольтамперметрическая регистрация концентрации гидрохинона.

Образцы для исследования были получены двумя различными способами: классическим твердофазным (ТФ) и методом спрей-пиролиза (СП). С помощью сканирующей электронной микроскопии было определено, что ТФ LiMgPO_4 характеризуется частицами неправильной формы с размером частиц 2-15 мкм, в то время как в СП LiMgPO_4 все частицы имеют форму полых микросфер размером 2–3 мкм (Рис.1).

Было установлено, что при всех условиях эксперимента фотокатализатор на основе СП LiMgPO_4 существенно превосходит как материал, полученный твердофазным методом (Рис.2), так и хорошо известные фотокатализаторы на основе TiO_2 и ZnO . Константы скорости реакции окисления для СП и ТФ LiMgPO_4 различались в ≈ 1.5 раза. Полученный эффект может быть связан с развитой поверхностью и наличием большого количества поверхностных дефектов в СП LiMgPO_4 .

Работа выполнена в рамках программы No. АААА-А16-116122810214-9.

Литература

- [1] R. Dagher, P. Drogui, D. Robert. Modified TiO_2 for environmental photocatalytic applications: a review. *I and EC research* 2013. 52. 3581–3599.
- [2] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, J. C. Juan. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water research* 2016. 88. 428–448.
- [3] C. Pana, Y. Zhu. A review of BiPO_4 , a highly efficient oxyacid-type photocatalyst, used for environmental applications. *Catal. Sci. Technol.*, 2015. 5. 3071-3083.

Синтез и магнитные характеристики композитов на основе оксидов железа и титана, полученных в гидротермальных условиях

С.А. Кириллова¹, А.К. Гурылев¹, К.Г. Гареев¹, П.В. Харитонский^{1,2},
А.А. Костеров², Е.С. Сергиенко², Е.В. Шевченко²

¹ СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, 197376,
ул. Проф. Попова, 5

² СПбГУ, Санкт-Петербург, 199034, Университетская набережная 7-9
эл. почта: refractory-sveta@mail.ru

Магнитные наночастицы используют для детектирования, концентрирования и сепарации суспензий тяжелых металлов, нуклеиновых кислот и белков. Также существует возможность проводить очистку воды от нефти, используя композиты на основе магнетита. Нашли применение методики магнитной гипертермии для лечения раковых опухолей. Поэтому синтез и изучение магнитных характеристик подобных наночастиц является перспективным направлением исследований.

Синтез композиций осуществляли методом осаждения Fe_3O_4 в суспензии порошка TiO_2 , с последующей гидротермальной обработкой при $240^\circ C$ и 50 МПа, $470^\circ C$ и 42 МПа в течение 4 ч. Образцы до гидротермальной обработки содержат субмикронные частицы TiO_2 , на которых осаждены магнитные наночастицы оксидов железа. Гранулометрический состав образца после гидротермальной обработки при $470^\circ C$ и 42 МПа представлен частицами и/или агломератами от нескольких микрометров до частиц порядка десятков нанометров. С увеличением содержания TiO_2 удельная поверхность порошка снижается ($240^\circ C$ и 50 МПа, 4 ч).

Размеры частиц обуславливают их магнитные свойства: устойчивое ферримагнитное состояние с высокими значениями коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. При увеличении содержания TiO_2 в исходной суспензии с 0.5 до 2 г при $240^\circ C$ удельный магнитный момент насыщения снижается с 26.4 до 14.1 эме/г, коэрцитивная сила при этом составляет 70–75 Э. Повышение температуры до $470^\circ C$ не приводит к существенному изменению удельного магнитного момента насыщения – 23.9 эме/г, при этом коэрцитивная сила возрастает до 110 Э.

Анализ рентгеновских дифрактограмм показывает наличие ферримагнитной фазы (магнетит/маггемит), что хорошо согласуется с экспериментальными гистерезисными параметрами и теоретическими оценками, проведенными с помощью модели диполь-дипольно взаимодействующих частиц, объединенных в кластеры.

Для установления магнитного состояния и характерных размеров частиц были построены кривые разрушения идеальной (безгистерезисной) остаточной намагниченности и их коэрцитивные спектры при комнатной температуре. Полученные значения магнитных характеристик позволили оценить отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения ($M_{rs}/M_s \approx 0.2-0.3$) и коэрцитивной силы по остаточной намагниченности к коэрцитивной силе ($H_c/H_c \approx 2-3$) образцов. Такие величины рассматриваемых отношений соответствуют объектам, в которых магнитные свойства обусловлены либо однодоменными и/или псевдооднодоменными частицами с характерными размерами более 20–30 нм, либо магнитостатически взаимодействующими суперпарамагнитными частицами, объединенными в кластеры с такими же характерными размерами (более 20–30 нм).

При выполнении работы использовано оборудование Научного парка СПбГУ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты №16-32-60010 и №18-05-00626.

Мультифункциональные материалы на основе феррита гадолиния со структурой перовскита

С.А. Кириллова

СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, 197376,
ул. Проф. Попова, 5

эл. почта: refractory-sveta@mail.ru

Получение нанокристаллических перовскитоподобных ортоферритов редкоземельных элементов, а также твердых растворов и композиционных материалов на их основе, в настоящее время является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений исследований. Интерес к указанному классу неорганических веществ во многом связан с возможностью практического применения присущих ортоферритам редкоземельных элементов практически важных свойств в системах хранения данных, газовых сенсорах, топливных ячейках, фотокатализаторах и др.

Предметом исследования являются материалы на основе системы $GdFeO_3-CaZrO_3$. Для синтеза материалов на основе ортоферрита гадолиния используется метод совместного осаждения с последующей гидротермальной обработкой и/или термообработкой на воздухе, а также метод горения растворов.

Качественный и количественный элементный анализ проб осуществлялся методом рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеноспектрального микроанализа, а макро-, микроструктура и особенности строения – с помощью сканирующей электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии. Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа. Идентификация пиков на дифрактограмме проводилась с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match. На основании полученных рентгеновских дифрактограмм порошков были рассчитаны средние размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния), параметры элементарной ячейки кристаллической решетки.

В работе приводятся данные о фазообразовании в системе $CaO-ZrO_2-Fe_2O_3-Gd_2O_3$ в гидротермальных условиях, в условиях горения реакционных сред, при термической обработке на воздухе. Особое внимание уделено синтезу наночастиц $GdFeO_3$. Исследован характер влияния параметров гидротермальной обработки (pH, введения минерализаторов, температуры и продолжительности изотермической выдержки) на физико-химические свойства (фазовый состав, морфологию, дисперсность) образующихся кристаллических частиц $GdFeO_3$. Показана возможность получения композиционных материалов на основе системы $CaO-ZrO_2-Fe_2O_3-Gd_2O_3$, в частности на основе разреза $GdFeO_3-CaZrO_3$ (наночастицы $GdFeO_3$, заключенные в матрицу $CaZrO_3$). При получении композитов в системе $CaO-ZrO_2-Fe_2O_3-Gd_2O_3$ в условиях горения реакционных сред получен ряд твердых растворов $GdFeO_3-CaZrO_3$ со структурой перовскита. При проведении исследований большое внимание уделено термохимическим аспектам синтеза и поведения рассматриваемых материалов при нагревании.

Диэлектрические свойства твердых растворов $(\text{Bi}, \text{Ln})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, Г.И. Минаков, А.А. Глинская, Л.А. Башкиров

БГТУ, Минск, 220006, Свердлова, 13А, Республика Беларусь

эл. почта: klyndyuk@belstu.by

Титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ является сегнетоэлектриком с высокой температурой Кюри ($T_C = 948 \text{ K}$ [1]), ввиду чего способен сохранять сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур и перспективен для радио-, акусто- и оптоэлектроники, будучи пригоден для изготовления оптических дисплеев, пьезоэлектрических преобразователей, фильтров, радиотехнических конденсаторов и запоминающих устройств различных типов. Улучшение функциональных свойств $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ может быть достигнуто путем частичного замещения в нем висмута редкоземельными элементами (РЗЭ) [2], в связи с чем образующиеся при таком замещении твердые растворы представляют значительный научный и практический интерес.

В данной работе твердофазным методом синтезированы твердые растворы $(\text{Bi}, \text{Ln})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) с небольшой (до 3.75 мол.%) степенью замещения висмута РЗЭ, изучены их структура, микроструктура, электропроводность, термо-ЭДС и диэлектрические свойства.

Найдено, что полученная в работе керамика $(\text{Bi}, \text{Ln})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ была однофазной, в пределах погрешности РФА, а параметры кристаллической структуры твердых растворов $(\text{Bi}, \text{Ln})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ были близки к таковым для незамещенной фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Установлено, что материалы $(\text{Bi}, \text{Ln})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ являются полупроводниками p -типа, температура Кюри, электропроводность и диэлектрические потери которых ниже, диэлектрическая проницаемость – выше (для $\text{Ln} = \text{La}$ – ниже), а коэффициент термо-ЭДС имеет примерно такие же значения, что и для базовой фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. При фазовом переходе сегнетоэлектрик \rightarrow параэлектрик энергия активации электропроводности на постоянном токе (E_A) уменьшается (для $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ от 1.56 эВ до 0.49 эВ), причем частичное замещение в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ висмута РЗЭ приводит к снижению E_A керамики в сегнето- и параэлектрической областях. Температура Кюри керамики $(\text{Bi}, \text{Ln})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ частотно независима, из чего можно заключить, что эти материалы являются нормальными сегнетоэлектриками. Возрастание частоты переменного электрического тока приводит к заметному снижению диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь керамики вследствие уменьшения числа вкладов в ее поляризацию при высоких частотах.

Согласно результатам комплексной импедансной и модульной спектроскопии, сопротивление керамики $(\text{Bi}, \text{Ln})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) определяется сопротивлением зерен. На частотных зависимостях мнимых частей импеданса (Z'') и электрического модуля (M'') керамики наблюдались максимумы, указывающие на наличие поляризационных процессов. Значения энергии активации релаксации твердого раствора $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, полученные из зависимостей $\ln[f_{\max}(Z'')] = f(1/T)$ и $\ln[f_{\max}(M'')] = f(1/T)$, составили 0.60 эВ и 0.44 эВ соответственно, причем первое значение близко к величине энергии активации внутризеренной проводимости керамики (0.65 эВ). Данные спектроскопических исследований указывают на то, что керамика $(\text{Bi}, \text{Ln})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) является электрически неомогенной, а релаксационные процессы в ней носят недебаевский характер.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.17.

Литература

- [1] J.F. Scott, C.A. Araujo. Ferroelectric memories. *Science*. 1989. 246. 1400–1405.
 [2] B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, W. Jo. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature*. 1999. 401. 682–684.

Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO}_y$

А.И. Клындюк¹, Е.А. Чижова¹, И.В. Мацукевич², Е.А. Тугова³, Н.С. Красуцкая¹

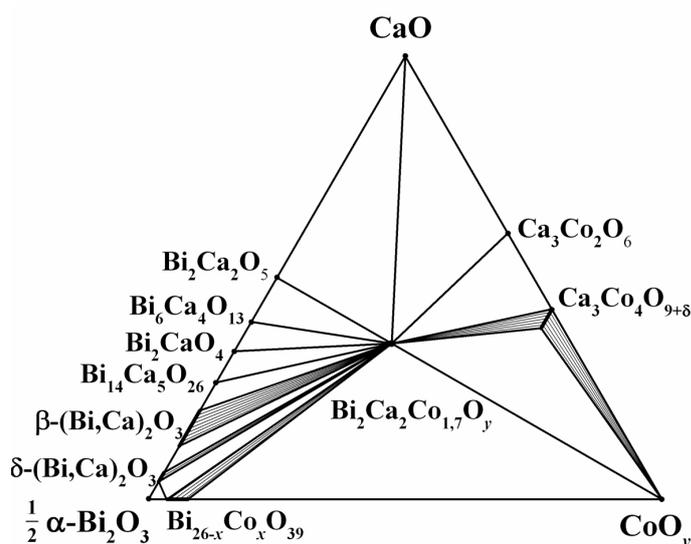
¹ БГТУ, Минск, 220006, Свердлова, 13А, Республика Беларусь

² ИОНХ НАН Беларуси, Минск, 220072, Сурганова, 9/1, Республика Беларусь

³ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: klyndyuk@belstu.by

Перспективными оксидными термоэлектриками *p*-типа являются материалы на основе слоистых кобальтитов $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, образующихся в квазитернарной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO}_y$. Диаграмма состояния этой системы в литературе отсутствует, и для ее построения нами при помощи РФА с привлечением ЭМ/ЭЗМА были изучены фазовые равновесия в субсолидусной области системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO}_y$ на воздухе. Найдено, что в данной системе образуется только один тройной оксид состава $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, а также ограниченный ряд твердых растворов на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0.0 < x \leq 0.3$). На основании результатов собственных исследований с учетом литературных



исследований с учетом литературных данных о фазовых равновесиях в граничных квазибинарных системах CaO--CoO_y , $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CoO}_y$ [1–3] проведена триангуляция системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO}_y$ на воздухе при температуре 973 К.

Тройной оксид $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ может находиться в равновесии с одной из фаз CaO , $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, CoO_y , $\text{Bi}_{26-x}\text{Co}_x\text{O}_{39}$, $\delta\text{-(Bi,Ca)}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-(Bi,Ca)}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$, Bi_2CaO_4 , $\text{Bi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$, а твердые растворы $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ с одной из фаз $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ и CoO_y .

На воздухе при температуре 973 К треугольник $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO}_y$ состоит из 17 областей, в 12 из которых в равновесии находится три фазы ($\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ с CaO и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, CaO с $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ с $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ с CoO_y и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, CoO_y с $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ с $\text{Bi}_{25.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{39}$ и $\delta\text{-(Bi,Ca)}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с $\text{Bi}_{25.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{39}$ и $\delta\text{-(Bi,Ca)}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ с $\delta\text{-(Bi,Ca)}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-(Bi,Ca)}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ с $\beta\text{-(Bi,Ca)}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ с $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$ и Bi_2CaO_4 , $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ с Bi_2CaO_4 и $\text{Bi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ с $\text{Bi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$, а в 5 – 2 фазы ($\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ и $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и CoO_y , $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ и $\text{Bi}_{26-x}\text{Co}_x\text{O}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ и $\delta\text{-(Bi,Ca)}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ и $\beta\text{-(Bi,Ca)}_2\text{O}_3$).

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26.

Литература

- [1] E. Woermann, A. Muan. Phase equilibria in the system CaO--cobalt oxide in air. *J. inorg. Nucl. Chem.* 1970. 32. 1455–1459.
- [2] O. Jankovsky, D. Sedmidubsky, Z. Sofer. Phase Diagram of the Pseudobinary System Bi--Co--O . *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. 33 [13–14]. 2699–2704.
- [3] B. Hallstedt D. Risold, L.J. Gauckler. Thermodynamic Assessment of the Bismuth–Calcium–Oxygen Oxide System. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. 80 [10]. 2629–2636.

Синтез и структура полисурьмяной кислоты, допированной ионами ванадия

Л.Ю. Коваленко, В.А. Бурмистров, И.Н. Ковалёв

ЧелГУ, Челябинск, 454001, Братьев Кашириных, 129

эл. почта: LKovalenko90@mail.ru

Гетерополикислоты, благодаря высоким значениям протонной проводимости, могут быть использованы как компоненты мембран топливных элементов [1]. Одной из перспективных гетерополикислот является полисурьмяная кислота (ПСК) состава $[(\text{H}_3\text{O})\text{H}]\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($1 \leq n < 5$), кристаллизующаяся в структуре типа пирохлора (пр. гр. симм. $Fd\bar{3}m$). Отличительной особенностью ПСК является её кристалличность, высокая симметричность элементарной ячейки, состоящей из соединённых вершинами SbO_3^- - октаэдров и гексагональных полостей, в которых расположены протоны и молекулы воды [2]. Для повышения протонпроводящих свойств ПСК необходимо заместить часть сурьмяных октаэдров на гетерополианион, обладающий меньшей протоноакцепторной способностью по сравнению с ионами SbO_3^- [3].

В связи с этим цель работы состояла в разработке способа допирования ПСК ионами ванадия при соосаждении из растворов, получении образцов с различным соотношением Sb/V и исследовании структуры полученных соединений.

Синтез ПСК был осуществлён по известной методике. Образцы ВСК получены сливанием растворов трёххлористой сурьмы, предварительно окисленной азотной кислотой, с водным раствором ванадата натрия заданной концентрации и дальнейшим гидролизом. Полученные осадки отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции фильтрата на ионы хлора и высушивали на воздухе. Элементный анализ полученных соединений проводили на EDXRF спектрометре ARL Quant'X.

Структуру ПСК и ВСК исследовали рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-3М (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ - излучение) в диапазоне углов дифракции $10 < 2\theta < 70$ град. У исходной ПСК и у образца с максимальной степенью допирования рассчитали параметр элементарной ячейки для дальних углов дифракции по рефлексам 10.6.2 и 12.0.0.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, в синтезированных соединениях соотношение V/Sb составляет 0,04 - 0,25. На рентгенограммах образцов не наблюдается существенного перераспределения интенсивностей рефлексов с чётными и нечётными индексами. Анализ набора дифракционных максимумов свидетельствует о том, что эти соединения имеют структуру типа пирохлора.

Параметр элементарной ячейки у образца ВСК с максимальной степенью допирования оказывается существенно меньше, чем у ПСК (10,360 Å) и составляет 10,314 Å. Точность определения параметров - 0,005 Å. Однофазность ВСК и уменьшение параметра элементарной ячейки свидетельствуют об изменении расстояния между SbO_3^- - октаэдрами по сравнению с ПСК и о внедрении ионов ванадия в структуру. В докладе обсуждаются вероятные способы размещения ионов ванадия в структуре типа пирохлора.

Литература

- [1] Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Перспективы практического использования гибридных мембран // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. №1. С. 3-16.
- [2] Klestchov D., Burmistrov V., Sheinkman A., Pletnev R. Composition and structured phases formed in the process of hydrated antimony pentoxide thermolysis // Journal of Solid State Chemistry. 1991. Т. 94. № 2. С. 220-226.
- [3] Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. №3. С. 241-251.

Однореакторный синтез наноструктурированного ZnS для фотокаталитического окисления ароматических соединений

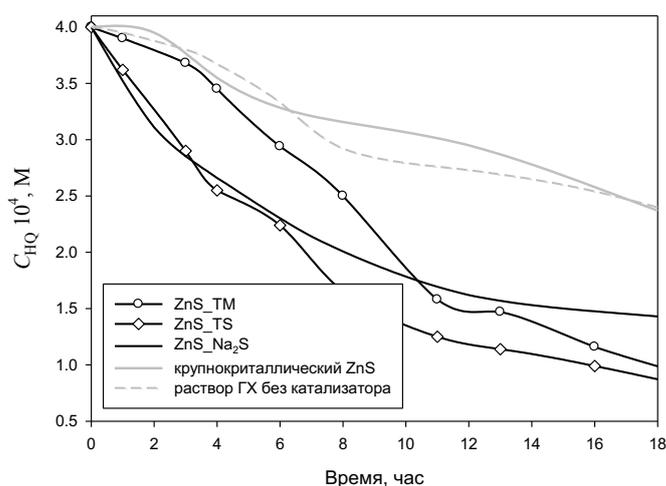
Н.С. Кожевникова¹, А.С. Ворох¹, А.А. Урицкая², Л.Ю. Булдакова¹, М.Ю. Янченко¹

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

² УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

эл. почта: kozhevnikova@ihim.uran.ru

Активное использование ZnS в качестве оптического материала для фотоники определяется его высокими значениями интегрального пропускания (~0.72 в диапазоне 400-14000 нм) и коэффициента преломления (2.3 при длине волны 1 мкм) [1]. Благодаря этим свойствам ZnS в прикладной люминесценции играет примерно такую же роль, как кремний в полупроводниковой электронике [2]. Однако основное ограничение для применения ZnS в качестве фотоактивного материала связано с большим значением ширины запрещенной зоны (3.91 эВ) [3].



В данной работе предложен низкотемпературный однореакторный метод синтеза ZnS, обладающего фотоактивностью в реакциях окисления органических соединений. Синтез проводили путем осаждения из водных растворов, содержащих комплексную соль цинка и сульфидизатор. В качестве сульфидизатора использовали тиомочевину (ТМ), тиосульфат натрия (ТС) и сульфид натрия (Na₂S). Установлено, что кристаллическая структура ZnS не совпадает с типичными для этого материала

структурами вюрцита В4 (ГПУ) и сфалерита В3 (ГЦК) и идентифицируется как структура со случайной плотнейшей упаковкой (СПУ). Фотокаталитическая активность образцов ZnS изучена в модельной реакции окисления гидрохинона (ГХ). Результаты убедительно показывают, что при облучении синим светом с максимумом эмиссии в диапазоне длин волн 440–460 нм концентрация ГХ в водном растворе убывает. Таким образом, предложенный метод синтеза нанокристаллического ZnS с СПУ-структурой позволяет получать ZnS, обладающий фотокаталитическими свойствами в видимом диапазоне оптического спектра.

Работа поддержана Российским научным фондом (Проект № 17-79-20165).

Литература

- [1] W.Park, J.S.King, C.W.Neff, C.Liddell, C.J. Summers. *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2002. 229 (2). 949-960.
- [2] P.F.Smet, I.Moreels, Z.Hens, D.Poelman. *Materials*. 2010. 3. 2834-2883.
- [3] X.Fang, T.Zhai, U.K.Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golberg. *Progr. Mater. Sci.* 2011. 56 (2). 175-287.

Влияние объемных заместителей на свойства солевых спиропиранов

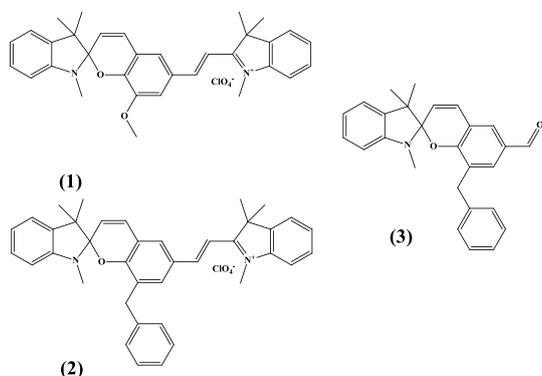
А.С. Козленко, А.Д. Пугачев, М.Б. Лукьянова, И.В. Ожогин, О.А. Комиссарова,
В.И. Малай, Б.С. Лукьянов

НИИ Физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, 344090, Стачки, 194/2
эл. почта: lab.811@ipoc.sfedu.ru

Спиропираны представляют собой перспективный класс органических фотохромных соединений. Введение спиропиранов в структуру позволяет создавать материалы с фотоконтролируемыми свойствами. В связи с этим вызывает интерес возможность применения спиропиранов в различных областях, в том числе для изготовления носителей информации более ёмких по сравнению с существующими в настоящее время.

Введение катионного заместителя в молекулу спиропирана в сочетании с объемным анионом позволит облегчить переход соединения в открытую форму в твердой фазе благодаря особенностям кристаллической решетки [1]. Наличие катионного фрагмента делает подобные соединения перспективными составляющими молекулярных магнетиков с фотоконтролируемыми магнитными свойствами [2].

Синтезирован новый катионный спиропиран **2**, а также его аналог **3**, содержащий формильную группу в положении 6'. Структура соединений была подтверждена методами ЯМР и ИК спектроскопии.



№	Форма	λ_{\max} , нм	$\tau_{1/2}$, с
1.	A	246, 274, 295, 393, 464	118.6
	B	668	
2.	A	203*; 249; 303; 457	264.5
	B	648	
3.	A	255; 300; 331*	26.7
	B	567	

Табл. 1. Данные фотохимических исследований растворов спиропиранов

В ходе фотохимических исследований выявлено, что введение катионного заместителя в структуру спиропиранов **1** и **2** вызывает bathochromный сдвиг максимума поглощения фотоиндуцированной открытой формы В по сравнению с соединением **3**. При введении объемного бензильного заместителя в положение 8' наблюдается значительное увеличение времени жизни открытой формы спиропирана **2** по сравнению с описанным ранее в [3] соединением **1**.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-439.2017.3

Литература

- [1] Benard S., Yu P., Adv. Mater., 2000, 12, № 1, . 48-50.
[2] Aldoshin S.M., Sanina N.A., Minkin V.I., Voloshin N.A., Ikorskii V.N., Ovcharenko V.I., Smirnov V.A., Nagaeva N.K., J. Mol. Struct., 2007, 826, № 2-3, p. 69-74.
[3] Патент РФ № 2627358. Перхлораты 1,3,3-триметилспиро[хромен-2,2'-индолина], обладающие фотохромными свойствами// Патент России № 2627358. 2017. Бюл. № 22. / Минкин В.И., Лукьянова М.Б., Лукьянов Б.С. [и др.].

Люминесцирующие комплексы Zn(II), Cd(II) и Cu(I) с хиральными лигандами, содержащими фрагменты 1,10-фенантролина и природных монотерпеноидов (+)-3-карена или (-)-лимонена

Т.Е. Кокина^{1,2}, Ю.П. Устименко³, М.И. Рахманова¹, Л.А. Шелудякова^{1,2},
А.М. Агафонцев³, А.В. Ткачев^{2,3}, С.В. Ларионов^{1,2}

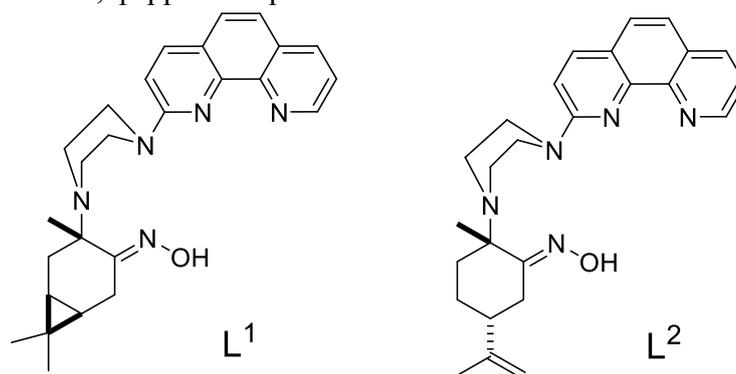
¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, Пр-т Ак. Лаврентьева, 3

² НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова, 2

³ НИОХ, Новосибирск, 630090, Пр-т Ак. Лаврентьева, 7

эл. почта: kokina@niic.nsc.ru

Люминесцирующие комплексы переходных металлов с новыми типами хиральных гибридных лигандов, содержащих как фрагменты природных монотерпеноидов, так и различные флуорофоры перспективны в качестве флуоресцентных хемосенсоров. Материалы, полученные на основе хиральных координационных соединений, способны проявлять фотофизические, ферроэлектрические и магнитные свойства.



Синтезированы комплексы $Zn(L^{1,2})Cl_2 \cdot 0.5CH_2Cl_2$ (**1**, **2**), $Cd_2(L^{1,2})Cl_4$ (**3**, **4**) и $Cu(L^{1,2})(PPh_3)I \cdot 1.5H_2O$ (**5**) с хиральными производными 1,10-фенантролина, содержащими фрагменты природных монотерпеноидов (+)-3-карена (**L**¹) или (-)-лимонена (**L**²). По данным ЯМР и ИК-спектроскопии ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} координируют атомы N фенантролинового фрагмента. В низкочастотной области ИК-спектров комплексов **1–4** обнаружены полосы колебания связи M–N. В спектрах соединений **1–4** расщепленные полосы $\nu(M–Cl)$ свидетельствуют о наличии мостиковых и концевых атомов Cl. На основании этого можно предположить, что комплексы Zn(II) и Cd(II) имеют полиядерное строение. Исследованы люминесцентные свойства соединений **L**¹, **L**² и комплексов, полученных на их основе. Определены времена жизни возбужденных состояний и значения квантовых выходов люминесценции (ϕ_f). При переходе от свободных лигандов **L**¹ и **L**² к комплексам **1–5** значения ϕ_f повышаются ($\phi_f = 0.4–4.4\%$). Особенностью синтезированных соединений является значительный bathochromный сдвиг (на ~ 100 нм) положения полос в спектрах фотолюминесценции комплексов по сравнению с положением полос в спектрах свободных лигандов. Для свободных лигандов наблюдается голубая флуоресценция, а комплексы Zn(II) и Cd(II) люминесцируют в зеленой области спектра и проявляют лиганд-центрированную фотолюминесценцию. В состав разнолигандного комплекса **5** входит дополнительный лиганд PPh_3 , который является флуорофором и используется для улучшения эмиссионных свойств комплексов Cu(I). В спектре ФЛ этого соединения наблюдается полоса с $\lambda_{max} = 660$ нм ($\phi_f = 0.4\%$), которая обусловлена переносом заряда металл→лиганд.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 17-43-540857

Исследование морфологии тонких плёнок висмута методами электронной микроскопии

В.Ю. Колосов¹, А.А. Юшков¹, Л.М. Веретенников^{1,2}, А.О. Бокуняева¹

¹ Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, 620002, Мира, 19

² Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург, 620144, 8 Марта/Народной Воли, 62/45

эл. почта: a.o.bokuniaeva@urfu.ru

Тонкие пленки висмута в настоящее время активно исследуются в связи с их необычными термоэлектрическими, магнитными и квантовыми свойствами [1].

Образцы пленок были получены путем термического напыления в вакууме и помещены на стандартные медные сетки. Исследование проводилось на микроскопах JEM-2100 (просвечивающий с ускоряющим напряжением 200 кВ) и LVEM-5 (сканирующе-просвечивающий с ускоряющим напряжением 5 кВ).

Сопоставление снимков в режиме сканирующей и просвечивающей микроскопии показало (рис. 1), что выделяющиеся зёрна (рис. 1а) имеют более правильную форму и они располагаются поверх поверхности плёнки. Также заметно (рис. 1б), что многие из этих частиц очень тонкие для электронного пучка, что позволяет видеть низлежащую микроструктуру плёнки. В большинстве кристаллитов наблюдаются изгибные контуры [2], соответствующие изгибу от слабого, несколько град/мкм, до сильного, 110 град/мкм. Кристаллиты с изгибными контурами располагаются в том числе в областях, свободных от механической деформации, что указывает на внутренний изгиб кристаллической решетки.

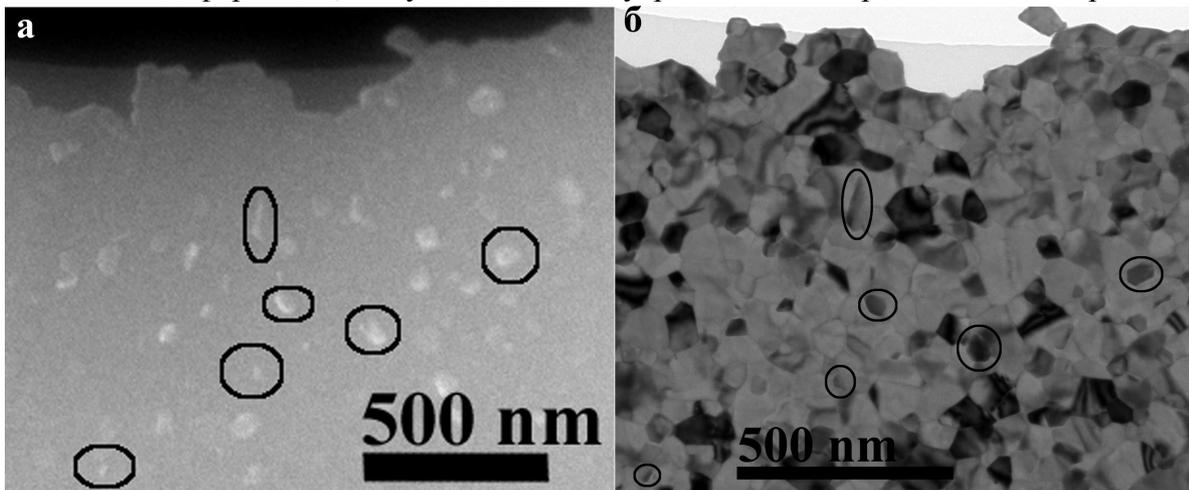


Рис. 1. а - участок образца в сканирующем режиме с некоторыми выделенными частицами; б – снимок того же участка образца в просвечивающем режиме, выделены те же самые частицы.

Литература

[1] Neklyudova, M., Sabater, C., Erdamar, A. K., van Ruitenbeek, J. M., & Zandbergen, H. W. (2017). In situ transmission electron microscope formation of a single-crystalline Bi film on an amorphous substrate. *Appl. Phys. Lett.* 2017. 110 [10]. 103101.

[2] Kolosov V. Yu., Thölen A. R., Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films. *Acta Mater.* 2000. 48 [8]. 1829-1840.

Биоматериалы на основе наночастиц гидроксиапатита и феррита бария: получение и функциональные характеристики

В.Д. Кондратьев, М.Г. Осмоловский, Н.П. Бобрышева, О.М. Осмоловская
СПбГУ, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26
эл. почта: kondratyev_vadim@mail.ru

В последнее время биосовместимые материалы активно используются в медицине для лечения или восстановления поврежденных тканей живого организма, в том числе костной ткани. Большое внимание приковано к материалам двойной функциональности, позволяющим одновременно восстанавливать костные дефекты и проводить лечение раковых заболеваний методом гипертермии. В основе этого метода лежит способность магнитной составляющей к нагреванию под действием переменного магнитного поля, что позволяет уничтожать злокачественные образования, не нанося при этом вреда здоровым клеткам. Основная проблема при получении подобных макропористых материалов заключается в необходимости достижения оптимального соотношения магнитных и механических характеристик.

Целью данной работы является построение и сравнение фазовых диаграмм функциональная характеристика (модуль упругости, коэрцитивная сила и пористость) – массовый состав смеси, и определение оптимального соотношения компонентов для достижения заданных параметров.

Методами твердофазного синтеза и фазового разделения получены образцы магнитной керамики и полимерно-неорганические композиты на основе феррита бария и гидроксиапатита, соответственно, их морфология изучена методами РФА, СЭМ и БЭТ.

Изучены функциональные (магнитные и механические) свойства полученных материалов, построены трехмерные зависимости определенных параметров от массового содержания компонентов.

Показано, что при твердофазном синтезе образцов максимальное положительное воздействие на механические свойства из трех компонентов оказывает гидроксиапатит, воздействие порога на функциональные характеристики не зафиксировано.

В методе фазового разделения в определенном диапазоне массовых составов полимерно-неорганических композитов зафиксировано образование сложной самоорганизованной структуры, сформированной из частиц феррита бария, сформированных на них наночастиц гидроксиапатита и крахмала, которая характеризуется оптимальными значениями функциональных характеристик.

Различие между двумя методами обусловлено не только различиями в составе исходных компонентов, но и возможностью в методе фазового разделения протекания процессов самоорганизации, приводящих к созданию сложных упорядоченных структур.

Авторы выражают благодарность научному парку СПбГУ, в частности, ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Геомодель» и «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

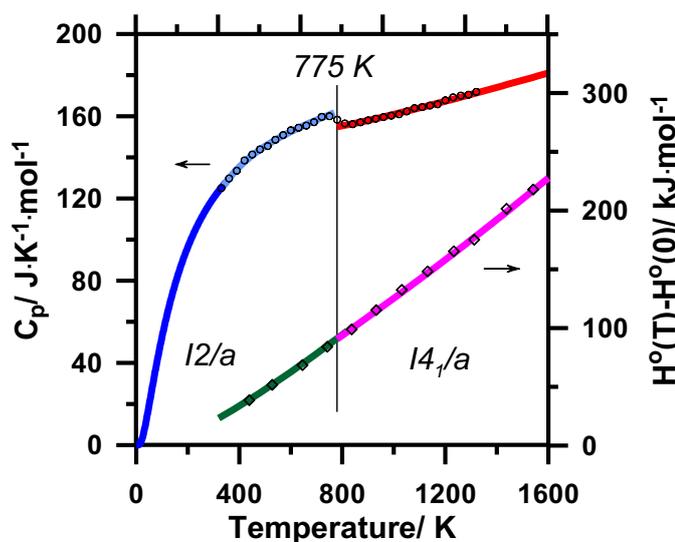
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-01066.

Термодинамические свойства ортониобата лантана

О.Н. Кондратьева, Г.Е. Никифорова, А.В. Хорошилов, А.В. Тюрин, К.С. Гавричев
ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 199991, Ленинский проспект, 31
эл. почта: gen@igic.ras.ru

Благодаря высокой химической и термической стабильности ортониобаты редкоземельных элементов являются перспективными соединениями для создания композитных материалов, используемых в качестве люминофоров, твердых электролитов, материалов электронной техники и др. Для прогнозирования стабильности и поведения этих материалов в широком интервале температур необходимы надежные термодинамические и структурные данные.

Особенностью данного класса соединений является наличие обратимого фазового перехода. При комнатной температуре все ортониобаты имеют моноклинную структуру минерала фергусонита $(Y, Ln)NbO_4$ (пр.гр. $I2/a$). В области высоких температур происходит сегнетоэластичный переход в тетрагональную структуру шеелита ($I4_1/a$), который сопровождается изменением диэлектрических свойств [1,2].



Экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости сглаживали с помощью уравнения, представляющего собой линейную комбинацию функций Дебая и Эйнштейна, и стыковали с данными ДСК. Кривая теплоемкости $C_p(T)$ в высокотемпературной области имеет явно выраженную ступеньку, температура которой совпадает с температурой фазового перехода, полученной в результате рентгенографических [1] и диэлектрических исследований [2]. Аппроксимацию обеих ветвей $C_p(T)$ проводили по отдельности с помощью уравнения Майера-Келли.

На основе данных по теплоемкости были рассчитаны температурные зависимости энтропии S° и изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$. Рассчитанные и экспериментальные значения изменения энтальпии совпадают в пределах $\pm 2\%$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00343.

Литература

- [1] И.А. Кондратьева, С.К. Филатов, Л.В. Андрианова и др. Термические полиморфные превращения и деформации ортониобатов $LaNbO_4$, $NdNbO_4$, $ErNbO_4$. *Неорганические материалы*. 1989. 25 [10]. 1710-1714.
[2] L.L. Kukueva, L.A. Ivanova, Y.N. Venevtsev. Ferroelastics with the fergusonite type structure. *Ferroelectrics*. 1984. 55 [1]. 129-133.

Термодинамические свойства ортониобата лантана изучали тремя различными методами в широком интервале температур. Особое внимание уделяли области фазового перехода.

Теплоемкость $LaNbO_4$ была измерена методом адиабатической калориметрии в интервале 4.94 – 344,47 К и методом ДСК в интервале 320 – 1370 К в режиме нагрева и охлаждения.

Изменение высокотемпературной энтальпии изучали методом дроп-калориметрии в интервале 438.42 – 1541.5 К.

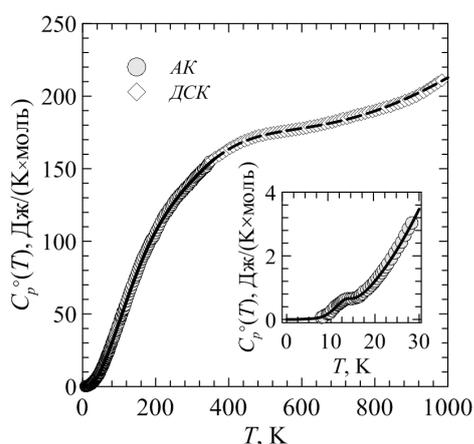
Термодинамические свойства $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в области 0–1000 К

О.Н. Кондратьева, Г.Е. Никифорова, А.П. Крицкая, К.С. Гавричев

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 199991, Ленинский проспект, 31

эл. почта: *ol.kondratieva@gmail.com*

В докладе приведены результаты исследования термодинамических свойств ферримагнитной шпинели $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$, имеющей широкие перспективы применения в качестве керамического материала, сочетающего магнитные и полупроводниковые свойства. Образец $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ получен по методике, приведенной в работе [1]. Фазовая чистота и химический состав образца подтверждены методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D 8 Advance, Германия) и оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр Shimadzu ICPE-9000, Япония). Термическая стабильность образца в интервале $0 < T, \text{K} \leq 1000$ подтверждена с помощью термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (синхронный термический анализатор NETZSCH STA 449 F1 Jupiter®, Германия).



Методом адиабатической калориметрии (теплофизическая установка БКТ-3, АОЗТ “Термис”, Россия) изучена низкотемпературная зависимость теплоемкости $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в интервале $7.82 \leq T, \text{K} \leq 348.75$. На основе имеющихся экспериментальных и литературных данных [1] проведено согласование низко- и высокотемпературных ветвей теплоемкости. В результате получены температурные зависимости теплоемкости $C_p^\circ(T)$, энтропии $S^\circ(T)$, приращения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$ в интервале $0 < T, \text{K} \leq 1000$.

Установлено, что на температурной зависимости $C_p^\circ(T)$ образца $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ ниже 60 К имеется размытая аномалия с максимумом при $T = 14$ К. Аномалия, соответствующая магнитному фазовому переходу из парамагнитного в ферримагнитное состояние при температуре Кюри ($T_C \approx 490$ К), на кривой $C_p^\circ(T)$ не обнаружена.

С использованием фрактальной модели из данных низкотемпературной $C_p^\circ(T)$ была рассчитана температура Дебая Θ_D , которая составила ≈ 660 К. Оценено значение стандартной энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ для $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$. С использованием этой величины оценена температурная зависимость энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(T)$ шпинели из простых веществ и сопоставлена со значениями $\Delta_f G^\circ(T)$ для MgFe_2O_4 [2]. Полученные величины могут быть учтены при разработке новых функциональных материалов, а также при моделировании химических процессов с участием изученного соединения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00252.

Литература

- [1] О.Н. Кондратьева, А.В. Хорошилов, В.А. Кецко, К.С. Гавричев. Теплоемкость и термодинамические функции $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ в области высоких температур. *ЖНХ*. 2015. 60 [12]. 1686-1689.
- [2] R.A. Robie, B.S. Hemingway, J.R. Fisher. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1452. 1978. 456 p.

Влияние примесей углерода или азота на электронную структуру, оптические свойства и фотокаталитическую активность частично восстановленного диоксида титана

М.Г. Костенко, В.П. Жуков, А.А. Ремпель

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: makskostenko@yandex.ru

На основе расчетов методом PAW [1] электронной зонной структуры и энергии образования вакансий в кислородной подрешетке анатаза без примесей, а также содержащего примеси углерода или азота проанализировано влияние примесей на концентрацию вакансий и фотокаталитическую активность частично восстановленного анатаза в видимой области оптического спектра. Было показано, что для «чистого» анатаза высокая концентрация вакансий не может быть получена ни при высокой температуре синтеза, ни при низком парциальном давлении кислорода. Однако энергия образования вакансий может быть существенно понижена, а их концентрация повышена при наличии примесных атомов углерода или азота, замещающих атомы кислорода. Особенно сильным этот эффект является для примесей азота. Но в этом случае из-за малого времени рекомбинации электрон-дырочных пар, возбужденных внутри зоны проводимости, и высокой энергии фундаментального поглощения не следует ожидать существенного повышения фотокаталитической активности восстановленного анатаза. Хотя N-допированный анатаз является классическим объектом фотокаталитических исследований, имеется ряд экспериментальных свидетельств о том, что его активность невелика [2,3].

Высокая фотокаталитическая активность C-допированного анатаза была показана в работах [4,5]. Наши расчеты свидетельствуют о возрастании оптического поглощения в частично восстановленном C-допированном анатазе за счет межзонных переходов с энергией вблизи максимума интенсивности солнечного излучения, т.е. о возможном синергетическом эффекте возрастания фотокаталитической активности при одновременном допировании анатаза кислородными вакансиями и углеродом.

Литература

- [1] G. Kresse, M. Marsman, and J. Furthmuller. VASP the GUIDE. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/guide/vasp.html>, 2011.
- [2] M. Mrowetz, W. Balcerski, A.J. Colussi, and M.R. Hoffmann. Oxidative Power of Nitrogen-Doped TiO₂ Photocatalysts under Visible Illumination. *J. Phys. Chemistry*. В.2004.108 [45]. 17269-17273.
- [3] H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO_{2-x}N_x Powders. *J. Phys. Chem*. В.2003.107 [23]. 5483-5486.
- [4] В. Н. Красильников, А. П. Штин, О. И. Гырдадова, Е. В. Поляков, Л. Ю. Булдакова, М. Ю. Янченко, В. М. Зайнуллина, В. П. Жуков. Синтез и фотокаталитическая активность вискероидов Ti_{1-x}V_xO_{2-y}C_y в реакции окисления гидрохинона в водной среде. *Журнал неорганической химии*. 2010, 55 [8]. 1–8.
- [5] N. Krasil'nikov, V. P. Zhukov, I.V. Baklanova, O.I. Gyrdasova, L.Yu. Buldakova. Optical and Photocatalytic Properties of Carbon-Activated Anatase with Spherical Shape of Aggregates *Catal. Lett.* 2015. 145. 1290–1300.

Морфология поверхности гетероструктур V/оксид/GaP с наноразмерным оксидным слоем, сформированным методами термического и импульсного фотонного отжига

П.В. Костенко, И.Я. Миттова, Б.В. Сладкопевцев, А.А. Соловьёва

ВГУ, Воронеж, 394018, Университетская площадь, 1

эл. почта: pavel7530@gmail.ru

С целью улучшения оптических характеристик и варьирования электрофизических свойств в широком диапазоне (создание как полупроводниковых, так и диэлектрических плёнок нанометрового масштаба толщины и контролируемой наноструктуры) могут быть использованы новые процессы формирования и последующей обработки гетероструктур Me/оксид/GaP и MeO/оксид/GaP. Данные подходы позволят осуществить целевую модификацию свойств собственного оксидного слоя и характеристик внутренней границы раздела. Цель работы: установление влияния метода предварительного создания на GaP слоя собственного оксида на морфологию поверхности гетероструктур V/оксид/GaP.

В работе использовали пластины n-GaP (ФГЭСЧ (100)), предварительно обработанные травителем состава HNO_3 (72%) : HCl (35-36%) = 1 : 3 в течение 1-2 минут, промытые в дистиллированной воде и высушенные на воздухе. Для формирования наноразмерного слоя собственного оксида на поверхности GaP использовали два подхода: 1) термическое оксидирование (ТО) в печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500 в потоке кислорода (30 л/ч) при температурах 650–750 °С и максимальном времени процесса 60 мин.; 2) импульсная фотонная обработка (ИФО) на установке УОЛП – 1М при времени обработки 0,2 - 0,8 с (плотность энергии импульса от 30 до 115 Дж/см² соответственно). Наноразмерные (~30 нм) слои ванадия наносили методом магнетронного распыления (вакуумная установка ионного распыления Covap II).

Установлено, что при ТО в режиме 700 °С, 60 мин. формируются плёнки собственного оксида толщиной порядка 80 нм (по данным растровой электронной микроскопии, JEOL JSM-6380LV). Как было показано в [1], ИФО пластин InP – эффективный и быстрый метод синтеза плёнок, при этом плотность энергии 115 Дж/см² является порогом, выше которого происходит разрушение самого полупроводника. Обработка GaP на воздухе в различных режимах приводит к ускоренному формированию плёнок собственного оксида. Толщина их закономерно растёт с увеличением длительности обработки. Согласно данным сканирующей туннельной микроскопии (СТМ, НТК «Умка») поверхность гетероструктуры V/оксид/GaP, собственный оксид которой получен методом ТО, является более шероховатой, чем поверхность гетероструктуры, собственный оксид которой сформирован методом ИФО. Максимальная высота рельефа поверхности плёнок металл во втором случае не превышает в среднем 11 нм (для области сканирования 6х6 мкм²).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00354а. Результаты исследований получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

Литература

[1] Миттова И.Я. Влияние различных видов отжига на термооксидирование структур V_xO_y/InP , сформированных осаждением геля оксида ванадия(V), фазовый состав и морфологию пленок / И.Я. Миттова, Е.В. Томина, Б.В. Сладкопевцев, А.И. Донцов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – № 9. – С. 91–100.

Синтез и функциональные свойства нанесенных и индивидуальных наночастиц меди

С.В. Котельникова, И.П. Мосягин, М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская
СПбГУ, Санкт-Петербург, Петергоф, 198504, Университетский пр., 26
эл. почта: sofya.kotelnikova@gmail.com

Благодаря своим уникальным магнитным, оптическим, каталитическим, антибактериальным и электрическим свойствам наночастицы металлов имеют широкий круг применения. В настоящее время материалы на основе наночастиц используются в таких областях, как: медицина, авто- и авиапромышленность, электроника, катализ [1]. Для использования наночастиц в конкретной области необходимо получать образцы с определенными свойствами.

По причине высокой реакционной способности наночастицы традиционно получают в органических средах. Наиболее популярными методами синтеза являются полиольный (где синтез проводится при атмосферном давлении) и сольвотермальный (где частицы получают в герметичном автоклаве при повышенном давлении) [2]. Для предотвращения окисления поверхности индивидуальных наночастиц кислородом воздуха и регулирования их размеров используют стабилизаторы различной химической природы и с различным механизмом действия. Наночастицы металлов также могут быть на поверхности матриц различной химической природы (т.н. нанесенные наночастицы), при этом, в ряде случаев матрица оказывает значительное влияние на их свойства. Путем варьирования условий проведения процесса, природы и концентрации стабилизатора и природы матрицы могут быть получены наночастицы с определенными размерами и свойствами.

В данной работе было исследовано влияние природы и концентрации стабилизатора на функциональные характеристики индивидуальных и нанесенных наночастиц меди, которые синтезировались с использованием двух методов (полиольного и сольвотермального); образцы охарактеризованы методами РФА, СЭМ, БЭТ и ИК-спектроскопии. В случае полиольного синтеза использование стабилизатора способствует агломерации частиц. Для образцов, полученных сольвотермальным методом, наоборот, наблюдалось уменьшение размеров частиц при повышении концентрации стабилизатора. Обнаруженное явление, вероятно, связано с различным механизмом роста наночастиц в зависимости от условий проведения процесса. При этом, только использование сольвотермального метода позволяет получить нанесенные наночастицы с однородной структурой и фазовым составом. Исследование антибактериальных свойств наночастиц меди против колоний E-coli показало стопроцентную гибель бактерий при времени инкубации более 6 часов. Изучение каталитических свойств наночастиц меди в реакциях окисления органических соединений продемонстрировало наличие влияния состава их поверхности на состав образующихся продуктов.

Литература

- [1] B. Bagchi, S. Dey, S. Bhandary, S. Das, A. Bhattacharya, R. Basu, P. Nandy. Antimicrobial efficacy and biocompatibility study of copper nanoparticle adsorbed mullite aggregates. *Materials Science and Engineering C*. 2012. 1897–1905.
- [2] B.K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J.S. Kim. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *J. of Colloid and Interface Science*. 2007. 311 [2]. 417-424.

Оценка методами ЭСМ распределения статического заряда на поверхности полимеров

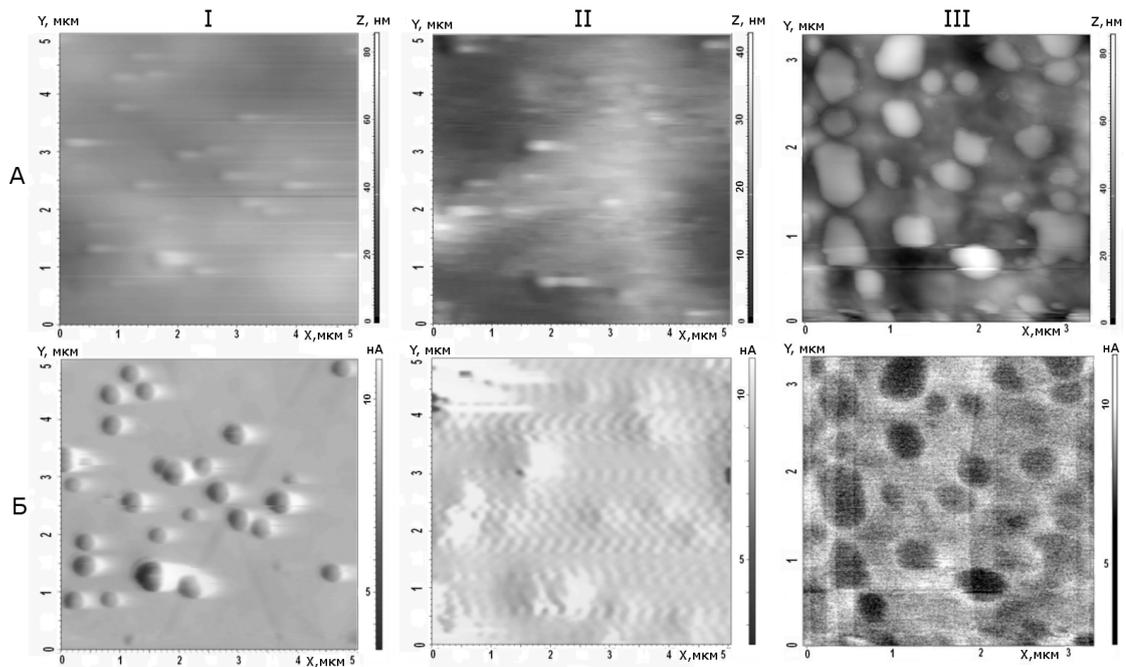
А.С. Кочеткова, Е.А. Соснов

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: *annuwka_08@list.ru*

Одной из особенностей полимерных диэлектрических материалов является способность к накоплению статического электричества на поверхности. Для оценки распределения статических зарядов, накапливаемых полимером, проведено исследование методом электросиловой микроскопии (ЭСМ) таких активно используемых полимерных материалов, как поливинилхлорид (ПВХ) и полиэтилен (ПЭ).

Анализ поверхности ПВХ показал, что накопленный статический заряд сосредоточен преимущественно в области топографических дефектов поверхности - выступов (рис., I А). При этом величина накопленного заряда, оцениваемая по диаметру изопотенциальной поверхности вокруг дефекта, пропорциональна объёму выступающего над поверхностью структурного дефекта (рис., I Б).



А - топография, Б - распределение зарядов

ЭСМ-изображения поверхности: ПВХ со статическим зарядом (I) и после коронного разряда (II), и ПЭ, модифицированного фосфороксидными структурами (III)

Однако, в случае накопления полимером значительного заряда, например, в результате обработки коронным разрядом, наблюдаемая ранее картина распределения зарядов осложняется появлением интерференции, вызванной одновременным воздействием на зонд микроскопа зарядов, локализованных на разных дефектах поверхности (рис., II).

Аналогичное электростатическое поле возникает вокруг пленочных электретов, на поверхности которых для повышения поляризационного эффекта вместо топографических сформированы «химические» энергетические ловушки, способные длительное время удерживать заряд на поверхности полимера (рис., III). Одним из способов создания таких глубоких энергетических ловушек является химическая прививка на поверхности матрицы электроноакцепторных структур, например, фосфор- или титаноксидных группировок. При этом за счет равномерного распределения привитых группировок по поверхности матрицы возможно формирование полимерных электретов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Прекурсорный синтез и магнитные свойства $Mg_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075$)

В.Н. Красильников¹, О.И. Гырдасова¹, А.П. Тютюнник¹, Т.В. Дьячкова¹,
Ю.А. Перевозчикова², В.В. Марченков^{2,3}

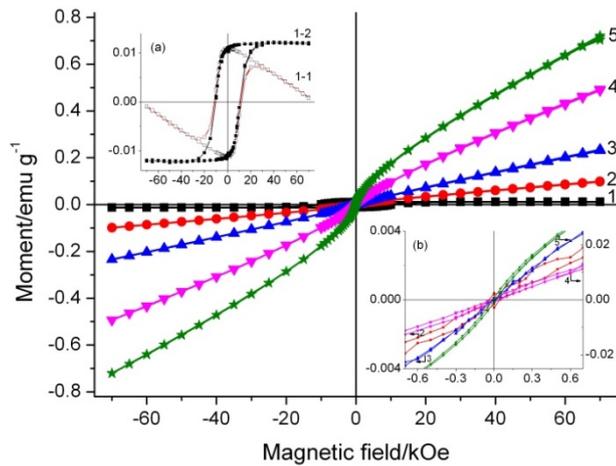
¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

² ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН, Софьи Ковалевской, 18

³ УрФУ, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

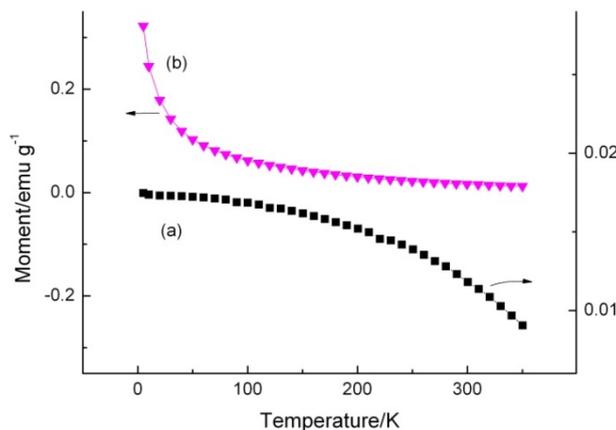
эл. почта: kras@ihim.uran.ru

Развитие передовых направлений современной науки и техники таких, как спиновая электроника, в основе которой лежит идея использования спиновой поляризации в полупроводнике, невозможно без создания новых функциональных материалов,



эффективно совмещающих свойства полупроводника и ферромагнетика. К материалам такого рода относятся оксиды цинка, кадмия и магния, которые в силу развитой дефектной структуры обладают свойством намагничиваться при комнатной температуре. Допирование оксидов катионами переходных металлов приводит к усилению этого эффекта. В отличие от широкозонного ZnO ($E_g = 3.37$ эВ) и узкозонного CdO ($E_g = 2.2$ эВ) полупроводников, оксид магния является изолятором ($E_g = 7.8$ эВ). Тем не менее, в

результате его допирования железом был синтезирован ферромагнитный оксид состава $Mg_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0.05$) с высоким значением намагниченности при комнатной температуре [1]. Нами разработан прекурсорный способ получения $Mg_{1-x}Fe_xO$, где $x = 0$ (1), 0.01 (2), 0.025 (3), 0.05 (4), 0.075 (5), основанный на



низкотемпературном термоллизе формиата $Mg_{1-x}Fe_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ в воздушной среде. Подобный способ был использован ранее для получения $Zn_{1-x}Fe_xO$ и $Cd_{1-x}Fe_xO$. Как видно из верхнего рисунка, замена атомов магния на атомы железа в структуре MgO приводит к возрастанию намагниченности. Величина намагниченности насыщения синтезированного образца $Mg_{0.95}Fe_{0.05}O$ при 300 K ($m_s = 0.11$ emu/g) сравнима с полученной в работе ($m_s = 0.14$ emu/g) [1].

Нижний рисунок демонстрирует температурные зависимости намагниченности для образцов с $x = 0.0$ (a) и 0.05 (b), измеренные в режиме ФС в магнитном поле 1 кЭ. Вид кривых $m(T)$ аналогичен зависимостям, полученным для образцов этих же составов в [1], и свидетельствует, что значения температуры Кюри для обоих образцов находятся выше 350 K.

Литература

[1] S. Phokha, J. Klinkaewnarong, S. Hunpratub, K. Boonserm, S. Maensiri. Ferromagnetism in Fe-doped MgO nanoparticles. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2016. 27. 33-39.

Прекурсорный синтез углеродсодержащих нанокompозитов $M_xO_y||nC$, $M||nC$ (M - металл) и углеродных наноструктур с различной морфологией агрегатов

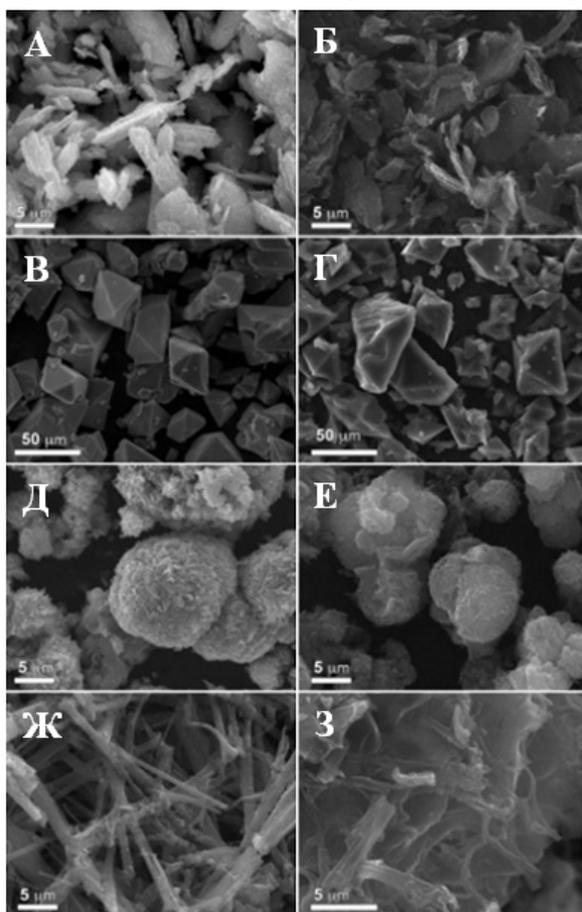
В.Н. Красильников¹, О.И. Гырдасова¹, И.В. Бакланова¹, А.П. Тютюнник¹,
Н.В. Таракина¹, Е.В. Поляков¹, Н.А. Хлебников^{1,2}

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

² УрФУ, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

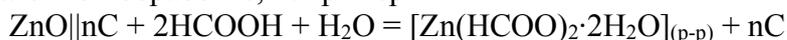
эл. почта: kras@ihim.uran.ru

В последние годы наблюдается повышенный интерес к углеродным наноструктурам и углеродсодержащим нанокompозитам с развитой поверхностью и различной морфологией агрегатов, что вызвано перспективой их применения в современных технологиях и технике.



Один из эффективных способов управления пористостью и морфологией агрегатов углеродных материалов основан на развиваемой авторами сообщением идеологии прекурсорного синтеза, построенной на способности кристаллов углеродсодержащих комплексных соединений псевдоморфно трансформироваться в агрегаты композитов $M_xO_y||nC$ и $M||nC$ при нагревании в инертной атмосфере. С использованием в качестве прекурсоров алкоксидов и карбоксилатов металлов были синтезированы композиты $M_xO_y||nC$, где M – Ti, V, Mo, Cr, Mn, Fe, Zn, Al и $M||nC$, где M – Co, Ni, Cu, Cd, Pb, Bi, агрегаты которых в большинстве случаев копируют форму кристаллов прекурсоров. Эту закономерность хорошо иллюстрируют представленные на рисунке изображения морфологии агрегатов нанокompозитов ZnO||nC (левая группа) и выделенного из них углерода (правая группа). В качестве прекурсоров были использованы: тартрат (А, Б), гликолят (В, Г), глицеролат Д, Е) и формиатогликолят (Ж, З) цинка. По данным просвечивающей электронной микроскопии

размер частиц ZnO в композитах ZnO||nC не превышал 15 нм. Для выделения углеродной составляющей в виде отдельной фракции синтезированные композиты, в зависимости от свойств формирующего их оксида (M_xO_y) или металла (M), подвергали кислотной или щелочной обработке, например:



Выбор прекурсора отвечает не только за морфологические и размерные характеристики продукта термолитиза, но и за содержание в нем углерода.

Установленное многообразие морфологических структур продуктов карботермического превращения вызвано, различием в условиях роста граней микрочастиц прекурсоров в процессе формирования ими насыщенных и пересыщенных растворов. В следствие этого оказывается возможным получение ультрадисперсных порошков композитов $M_xO_y||nC$, $M||nC$ и аморфного углерода с развитой удельной поверхностью и пористостью, которая для отдельных прекурсоров достигает величин от 800 до 1700 м²/г и более.

Структурно-фазовые превращения фосфатов кальция в гидроксипатитовой пенокерамике при термическом отжиге

В.К. Крутько¹, О.Н. Мусская¹, А.И. Кулак¹, Т.В. Сафронова²

¹ ИОНХ НАН Беларуси, Минск, 220072, Сурганова, 9/1

² МГУ, Москва, 119991, Ленинские горы, 1

эл. почта: mususkaja@igic.bas-net.by

Обширные повреждения костных тканей приводят к хирургическим вмешательствам и требуют использования синтетических биоматериалов, одним из которых является пористая кальцийфосфатная керамика. Пористый матрикс обеспечивает адсорбцию белков и адгезию клеток, а фосфаты кальция, главным образом, гидроксипатит (ГА) и трикальцийфосфат (ТКФ) – биосовместимость и остеокондуктивность. Целью работы являлось изучение структурно-фазовых превращений фосфатов кальция в процессе получения пенокерамики при термическом отжиге.

Кальцийфосфатную пенокерамику получали методом прямой реплики с использованием выгорающей пенополиуретановой (ППУ) матрицы с размером ячеек 420 мкм и пористостью 80–90%. Матрицы ППУ пропитывали суспензиями на основе 1% раствора поливинилового спирта (ПВС) и кальцийфосфатных порошков с размером частиц 63–71 мкм: ГА (800°C), ГА (60°C), ТКФ (800°C), ГА (800°C) / ГА (60°C) либо ТКФ (800°C) / ТКФ (70°C) при соотношении порошок / 1% раствор ПВС=1:2. Заготовки спекали при 800°C, 5 ч и отжигали при 1200°C, 3 ч.

Полное выгорание ППУ происходит при 400°C, при этом образцы сохраняют форму полимерной матрицы, но при 800°C остаются хрупкими. Последующий отжиг при 1200°C приводит к объемной усадке пенокерамики и повышению ее статической прочности.

Согласно данным РФА в пенокерамике на основе порошка ГА (800°C) с 10% добавкой ГА (60°C) после 1200°C происходит частичное разложение ГА до α -ТКФ (до 34%). В случае пенокерамики на основе ГА / 20% α -ТКФ (800°C) после отжига также повышается количество α -ТКФ (до 40%), а на основе смеси порошков β -ТКФ (800°C) и 30% β -ТКФ (70°C) происходит практически полный переход ТКФ из β - в α -модификацию.

Пенокерамика на основе ГА (60°C) либо ТКФ (800°C) является непрочной в отличие от образцов на основе ГА (800°C) с максимальной статической прочностью до 7,0 МПа и пористостью ~45%. Введение в ГА (800°C) суспензию 30% порошка ГА (60°C) приводит к уменьшению статической прочности до 0,2 МПа и снижению пористости до 38%. Пенокерамика на основе порошка ГА (800°C) с 20% примесью α -ТКФ, которая образуется в процессе синтеза ГА, имеет пористость 27% и статическую прочность от 0,2 до 4,0 МПа.

По данным СЭМ, поверхность пенокерамики на основе порошка ГА (800°C) после 1200°C имеет микро- и макропористую структуру, образованную конгломератами размером 4–10 мкм, которые сформированы сферическими частицами размером от 0,5 до 2,0 мкм. В присутствии ТКФ такая пенокерамика имеет более плотную структуру.

Таким образом, наличие примесных либо низкотемпературных фосфатов кальция в составе ГА пенокерамики после отжига при 1200°C способствует его частичному разложению до ТКФ, а также снижению пористости пенокерамики до 27–38% и значительному уменьшению статической прочности до 0,2–0,4 МПа. Максимальная статическая прочность 7,0 МПа достигается у пенокерамики на основе однофазного ГА (800°C). Полученная кальцийфосфатная пенокерамика перспективна для использования в регенеративной медицине для замены поврежденной костной ткани.

Работа выполнена при поддержке программы «БРФФИ–РФФИ-2016» (проекты: X16P-030 бел. и 16-53-00154 рос.).

Влияние размеров и формы наноструктур на перемещение атома гелия

Н.А. Крылова, Е.В. Калашников

Московский государственный областной университет, Москва, 105005, ул. Радио, 10А
эл. почта: *na.krylova@mail.ru*

В задачах переноса атомов (ионов, молекул) через вещество существенную роль играет неоднородность этого вещества. Эта неоднородность проявляет себя в виде дефектов, формы которых могут способствовать или препятствовать перемещению инородных атомов [1]. Размеры и формы дефектов варьируются от межатомных расстояний - долей нанометра (точечные дефекты – вакансии) до нескольких десятков и сотен нанометров (дислокации с большим вектором Бюргерса) и межкристаллитных границ. Для исследования влияния размеров и формы дефектов рассматривается пара « кристалл кварца с дефектами – атом гелия». Приближение локальных цепочек [2,3], позволяет учесть влияние формы и размеров дефектов. В результате использования этого приближения поведение атома гелия в кристалле с дефектами можно свести к лагранжиану \mathcal{L}

$$\mathcal{L} = \sum_n \left[\frac{m}{2} \left(\frac{d\vec{\Gamma}_n}{dt} \right)^2 - \frac{1}{2} \alpha_\gamma (1 - \sum_k \sigma_k) (\vec{\Gamma}_n - \vec{\Gamma}_{n-1})^2 - A(1 - \cos(2\pi\Gamma_n/a_n)) \right],$$

который описывает перемещение атома гелия в виде солитона Френкеля-Конторовой (Ф-К). Здесь $\vec{\Gamma}_n$ - вектор смещения на n –ом узле, m – масса атома гелия, α_γ – постоянная взаимодействия атома гелия с ближайшим окружением, σ_k – «площадь поверхности» k –ого дефекта, a_n – минимальное расстояние в направлении вектора \vec{n} , указывающий позицию, при переходе в которую сохраняется ближний порядок для атома гелия. Вычисляется эффективная масса, энергия активации такого Ф-К солитона в зависимости от формы и размеров дефекта.

Литература

- [1] Крылова Н.А., Клявин О.В., Калашников Е.В. Локальная симметрия канала для транспорта атомов, молекул и его внутренние размеры. Письма ЖТФ, 2018, т.44, N7, с.10-15.
- [2] Калашников Е.В., Толстихин И.Н., Певзнер Б.З. Перемещение атома гелия через кристалл кварца с дефектами. ФТТ, 20 10, т.52, N7, с.1283-1290
- [3] Kalashnikov E.V., Tolstikhin I.N, Krylova N.A. Motion Equations of Helium Atom Through Ordered and Disordered Quartz Structure. Defect and Diffusion Forum journal 2018 (10 pages)

Полимерно-неорганические композиты на основе наночастиц диоксида ванадия: получение и функциональные свойства

А.А. Кудинова, М.Г. Осмоловский, Н.П. Бобрышева, О.В. Левин,
Ю.В. Петухова, О.М. Осмоловская

СПбГУ, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26

эл. почта: kudinovaanaska@yandex.ru

Одной из динамично развивающихся областей материаловедения в последнее время является разработка материалов, обладающих фазовым переходом, который сопровождается резкими пороговыми изменениями функциональных свойств, что обуславливает их широкое применение как в технике, так и в повседневной жизни. Одним из самых перспективных материалов в технологической сфере является диоксид ванадия, который, в зависимости от кристаллографической модификации, обладает фазовым переходом полупроводник-металл (ФППМ), сопровождающимся резким изменением магнитных, электрических и оптических свойств (фаза $\text{VO}_2(\text{M})$), и слоистой структурой в случае фаз $\text{VO}_2(\text{A})$ и $\text{VO}_2(\text{B})$. Полимерный компонент может выступать либо в качестве связующего, обеспечивающего легкость формовки материала для получения конечного изделия, либо придавать материалу дополнительную функциональность. Целью работы являлось получение полимерно-неорганических материалов на основе наночастиц диоксида ванадия и апробация их в качестве «термопрерывателей» и электродов для литий-ионных батарей. В работе были изучены оба типа полимерного компонента: связующий (полиэтиленгликоль, ПЭГ) и проводящий (полианилин, ПАНИ).

Направленный синтез фаз А и В диоксида ванадия проводили в гидротермальных условиях с использованием предварительно синтезированных зародышей с соответствующей кристаллической структурой (CuO для моноклинной фазы В и SnO_2 для тетрагональной фазы А). Фазу М получали термообработкой фазы В в инертной атмосфере при 400°C . Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, СЭМ, БЭТ, ИК-спектроскопии и микронзондового анализа. Для получения полимерно-неорганических композитов с ПЭГ использовали фазу М (от 10 до 50 мол%). В случае ПАНИ композиты были получены для всех трех фаз с использованием двух подходов: модификацией поверхности наночастиц и непосредственным смешением исходных веществ. Отметим, что первый подход является оригинальным; в ходе работы были разработаны и оптимизированы условия проведения процесса.

Исследование электрических свойств полученных образцов проводили методом импедансной спектроскопии, было зарегистрировано ожидаемое пороговое изменение температурных характеристик. Эксперименты по изучению электрохимического поведения полученных композитных материалов в составе литий-ионных батарей показали, что немодифицированные фазы А и В демонстрируют высокую емкость, но низкую стабильность, и достаточно высокую емкость и удовлетворительную стабильность, соответственно. Для всех модифицированных образцов наблюдаются диффузионный контроль происходящих в батарее процессов. Значения емкости (от 150 до 200 мАч/г) значительно превосходят литературные данные. Таким образом, полученные нами материалы демонстрируют перспективные для их практического применения характеристики.

Авторы выражают благодарность научному парку СПбГУ, в частности, ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Геомодель» и «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-03-00167-а.

Синтез amino-производных слоистых перовскитоподобных титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)

С.А. Курносенко, О.И. Силуков, И.А. Зверева

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Петергоф, 198504, Университетский пр., 26
эл. почта: oleg.silyukov@spbu.ru

Структура перовскитоподобных титанатов ALnTiO_4 и $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (A = щелочной металл, $\text{Ln} = \text{La}$ или лантаноид), относящихся к фазам Раддлсдена-Поппера, характеризуется полным упорядочением катионов A^+ и Ln^{3+} между блоками со структурой перовскита и межслоевым пространством. Протонированные формы HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ могут быть получены путем ионного обмена межслоевых катионов A в водных растворах кислот [1,2]. Они могут использоваться как исходные для получения новых соединений в реакциях ионообмена, пиролиза, интеркаляции и графтинга.

Продукты интеркаляции органических оснований (в частности, аминов) в межслоевое пространство перовскитоподобных оксидов представляют интерес как прекурсоры в расщеплении последних на монослои – наноразмерные объекты, обладающие большой удельной поверхностью и, как следствие, являющиеся перспективными катализаторами, фотокатализаторами и материалами для электроники [3].

Однако, на данный момент интеркаляционная активность слоистых титанатов в реакциях с органическими основаниями изучена недостаточно. В частности, в литературе отсутствует информация о синтезе гибридных органо-неорганических производных на основе титанатов HLnTiO_4 .

В настоящем исследовании рассматривается получение метиламиновых и бутиламиновых производных на основе HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, а также изучаются их свойства. Особое внимание уделено применимости различных синтетических методов «мягкой химии» к поставленной задаче, выбору оптимальных условий, их влиянию на структуру продуктов и вопросу термической стабильности получаемых соединений. Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, синхронного термического анализа, сопряженного с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов, методами ИК-спектроскопии, элементного CHN-анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 16-33-60082 и 18-03-00915)

Автор выражает благодарность ресурсным центрам научного парка СПбГУ: Рентгенодифракционные методы исследования, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Методы анализа состава вещества, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии»

Литература

- [1] S. Byeon, J.-J. Yoon, S.-O. Lee. A New Family of Protonated Oxides HLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Gd). *J. Solid State Chem.* 1996. 127 [1]. 119–122.
- [2] J. Gopalakrishnan, V. Bhat. $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (A = potassium or rubidium; $\text{Ln} = \text{lanthanium}$ or rare earth): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange. *J. Inorg. Chem.* 1987. 26 [26]. 4299–4301.
- [3] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*. 2013. 340 [6139]. 1226419–1226419.

Влияние облучения на ионную проводимость стеклообразного композитного материала $\text{AgGe}_{1.6}\text{As}_{0.4}(\text{S}+\text{CNT})_3$

К.В. Курочка^{1,2}, Н.В. Мельникова¹, Т.Е. Куренных², Д.О. Аликин¹

¹ УрФУ ИЕНиМ, Екатеринбург, 620000, Ленина, 51

² ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, 620000, Софьи Ковалевской, 18

эл. почта: kirill.k.v@yandex.ru

Известно, что при относительной влажности воздуха больше ноля, протонная проводимость может влиять на электрические свойства халькогенидных стекол, обладающих ионным переносом. В случае применения данных материалов в электронике, например, в качестве твердых электролитов в элементах памяти на основе программируемой металлизации, воздействие протонной проводимости на такие материалы может оказывать существенное влияние на стабильность работы приборов. Для обеспечения предсказуемой работы различных устройств с применением халькогенидных материалов в условиях различных экстремальных условий, таких как повышенная влажность окружающей среды, воздействие потока заряженных частиц и т.д. необходимо провести исследования физических свойств таких материалов в широком диапазоне соответствующих внешних параметров.

Данная работа посвящена исследованию воздействия пучка заряженных частиц (дейтронов или протонов) на электрические свойства аморфного композитного материала $\text{AgGe}_{1.6}\text{As}_{0.4}(\text{S}+\text{CNT})_3$, содержащего около 7 атомных процентов одностенных углеродных нанотрубок и обладающего долей ионной проводимости не менее 99% при комнатной температуре [1].

Облучение образцов проводили на 2 МВ ускорителе Ван де Граафа. Исследуемые образцы имели форму параллелепипедов, толщина образцов составляла 500 мкм. Часть образцов облучали пучком дейтронов с энергией частиц пучка 900 кэВ в течение различных промежутков времени, проективный пробег дейтронов в материале $\text{AgGe}_{1.6}\text{As}_{0.4}(\text{S}+\text{CNT})_3$ при этом составил порядка 8.67 мкм. Другая часть образцов была подвергнута облучению пучком протонов с энергией пучка 762 кэВ, проективный пробег протонов составил 7.75 мкм.

В случае образца, облученного дейтронами в течении 2228 секунд, наблюдается существенное изменение электрических свойств материала, однако доля ионной компоненты проводимости остается большой и равна 98% при $T = 300$ К. Наблюдается существенное изменение морфологии поверхности материала $\text{AgGe}_{1.6}\text{As}_{0.4}(\text{S}+\text{CNT})_3$, а также изменение атомного состава материала со стороны облученной поверхности.

При времени воздействия пучком дейтронов не превышающем 715 секунд; а также при облучении материала пучком протонов в течение 317 и 2801 секунды, изменений в химическом составе образцов по данным EDS не наблюдается. На зависимости сопротивления от времени при приложении постоянной разности потенциалов к ячейке с образцом $\text{AgGe}_{1.6}\text{As}_{0.4}(\text{S}+\text{CNT})_3$ наблюдается более быстрый рост сопротивления по сравнению с необлученным материалом, площадь под кривой электросопротивления от времени приложения постоянной разности потенциалов увеличивается, что может быть следствием увеличения числа положительно заряженных носителей заряда в материале.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-02-01137 и 16-02-00857, а также при поддержке ФАНО (тема “Электрон” № 01201463326).

Литература

[1] Н. В. Мельникова и др. *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2015. 79 [6]. 796-800.

Синтез, аттестация и свойства $\text{LaNb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ ($x=0.1-0.5$, $\Delta=0.2$)

М.С. Лавелина, М.В. Морозова, Е.С. Буянова

УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

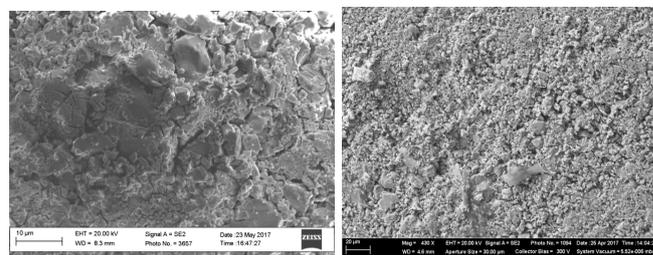
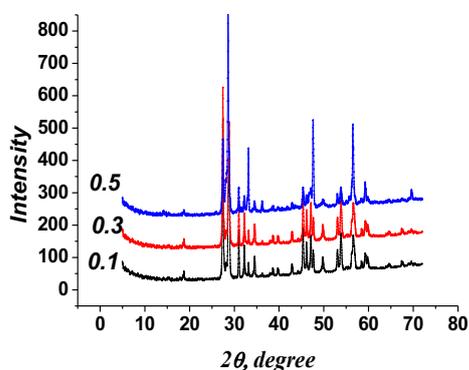
эл. почта: masha_klyukina@mail.ru

В современном научном обществе ведётся активный поиск материалов, обладающих высокой кислородно-ионной проводимостью. Наибольший интерес вызывают сложные оксиды, кристаллизующиеся в низшей симметрии, например производные флюоритоподобных и перовскитоподобных структур. К таким соединениям можно отнести группу $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$. Замещение катионов в сложных оксидах $\text{LaNb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ осуществляется с целью модифицирования проводящих свойств.

Целью настоящей работы является синтез и аттестация LnMO_4 на примере ниобатов лантана, допированных цирконием по В – подрешетке.

Образцы сложных оксидов состава $\text{LaNb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Zr}$; $x=0.1 - 0.5$; с шагом $\Delta x=0.2$), были получены твердофазным методом синтеза. Все исходные вещества предварительно прокаливались для удаления влаги и получения устойчивых модификаций. Далее образцы $\text{LaNb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ подвергались отжигу в интервале температур 873 - 1673 К.

Полученные соединения были аттестованы рентгенографически с целью определения их фазового состава и уточнение границ областей гомогенности.



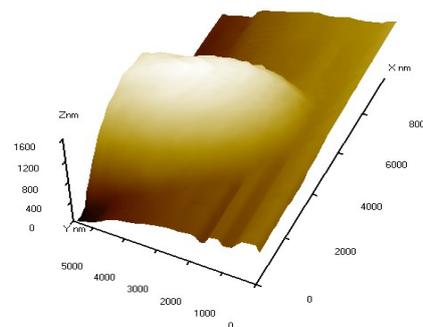
Установлено, что формируются неоднородные составы, область существования моноклинной модификации $\text{LaNb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_4$ ограничена составами $x=0.1$ и 0.3 (пр. гр. $I2/b$), при дальнейшем увеличении концентрации допанта формируются кристаллы, имеющие кубическую сингонию элементарной ячейки (Пр. гр. $Fm\bar{3}m$).

С помощью сканирующей электронной микроскопии на примере образца $\text{LaNb}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_4$ была оценена поверхность образцов в виде: порошка, спрессованного порошка, спрессованного и далее спеченного порошка.

Из анализа полученных изображений видно, что образец пористый, не однофазный, межзеренная область чистая, контрастность определяется его топографией. Таким образом, данные, полученные с помощью СЭМ, подтвердили результаты РФА. Образец $\text{LaNb}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_4$ является не однофазным.

Методом сканирующего зондового микроскопа была исследована структура образца $\text{LaNb}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_4$. По данным результатам, можно сделать вывод о том, что частицы исследуемого образца имеют сферическую форму.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента (СП-3376.2016.1).



Аналоги берлинской лазури в роли катодных материалов для магний-ионных батарей

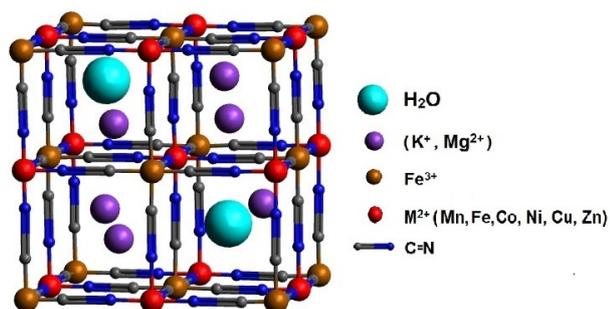
А.В. Лаптенкова, А.А. Селютин

СПбГУ, Санкт-Петербург, 199034, Университетская набережная, 7-9

эл. почта: laptenkova15@gmail.com

Аналоги берлинской лазури изучаются на протяжении долгого времени, но за последнее десятилетие внимание учёных к ним особенно возросло из-за широких возможностей их применения в качестве катодных материалов [1]. Наибольший интерес представляют ферроцианиды переходных металлов из-за высокой устойчивости ферроцианидного аниона и положительного значения восстановительного потенциала.

Особенности строения данных соединений делают перспективным их использование в роли катодных материалов для водных аккумуляторов [2, 3]. Кубическая структура большинства гексацианоферратов позволяет катионам щелочных и щелочноземельных металлов замещать 3d-металлы и обратимо интеркалировать в полость решётки.



По этим причинам возможно большее число кристаллических структурных аналогов с различными катионами. Варьируя состав, можно управлять свойствами соединений, что отразится на характеристиках катодных материалов, созданных на их основе. Состав

ферроцианидов переходных металлов зависит не только от концентраций исходных веществ, но и от условий синтеза [4].

В рамках данной работы был получен ряд новых аналогов берлинской лазури, допированных ионами магния. Предполагается, что введение в состав ионов магния благоприятно отразится на электрохимических характеристиках катодных материалов.

Химический анализ методом АЭС-ИСП позволил определить качественный и количественный элементный состав синтезированных веществ. ТГА показал наличие молекул воды в кристаллической структуре. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА с использованием методики обсчёта по Ритвельду. Было установлено, что размеры кристаллитов не превышают 100 нм. Методом СЭМ изучен внешний вид кристаллитов, возможность срастания частиц в агломераты. Особенности электрохимического поведения полученных катодных материалов на основе гексацианоферратов исследованы гальваностатическими и вольтамперометрическими методами.

Литература

- [1] T. Gupta et. al. Improving the cycle life of a high-rate, high-potential aqueous dualion battery using hyper-dendritic zinc and copper hexacyanoferrate. *J. Power Sourc.* 2011. 305. 22-29.
- [2] M. Pasta, C. Wessells, R. Huggins, Y. Cui. A high-rate and long cycle life aqueous electrolyte battery for grid-scale energy storage. *Nat. Comm.* 2012. 3. 1149-1155.
- [3] C. Wessells et. al. Effect of insertion species on nanostructured open framework hexacyanoferrate battery electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2012. 159 [2]. A98-A103.
- [4] L. Wang, Y. Lu, J. Liu, M. Xu, J. Cheng, D. Zhang, J. Goodenough. A superior low-cost cathode for a Na-Ion battery. *Angew. Chem.* 2013. 52. 1964-1967.

Карботермический синтез ультрадисперсных порошков β -SiC

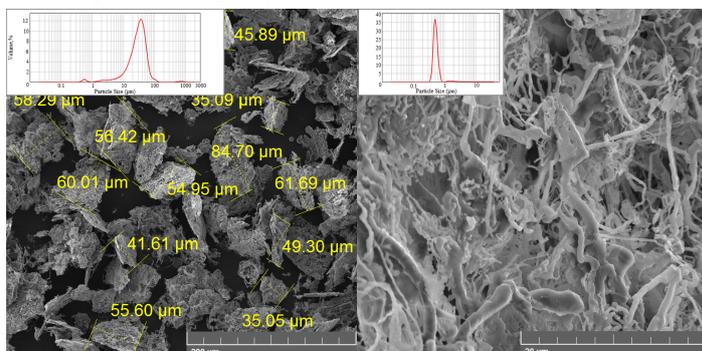
А.С. Лебедев¹, В.Е. Еремяшев^{1,2}, В.Н. Анфилогов¹, Е.А. Трофимов²

¹ ФГБУН Институт минералогии УрО РАН, Миасс, 456317, территория Ильменский заповедник

² ФГАОУ ВО ЮУрГУ (НИУ), Челябинск, 454080, проспект Ленина, 76
эл. почта: lebedev@mineralogy.ru

Наиболее простым методом получения ультрадисперсного порошка β -SiC является метод карботермического синтеза при температуре 1400-1700°C в печах с защитной атмосферой. Этот метод позволяет добиваться достаточно высокой чистоты продукта за счет использования чистых исходных реагентов. Недостатком данного метода является необходимость использования дорогостоящего оборудования для создания контролируемой защитной среды и невозможность получения больших объемов порошка, что связано с конструктивными особенностями печей.

С целью оптимизации технологии получения ультрадисперсного порошка β -SiC разработана модификация метода карботермического синтеза β -SiC с использованием автономной защитной атмосферы [1-2]. Для её создания реакционная смесь помещается в графитовый тигель с крышкой, который в свою очередь помещается во внешний тигель из оксида алюминия и засыпается слоем графитового порошка. Слой графитового порошка перекрывается слоем порошкового керамического материала, имеющего температуру плавления выше 1600°C. Защитная атмосфера создается во внешнем тигле за счет газообразных продуктов синтеза.



Особое значение для синтеза чистого карбида кремния имеет качество исходного углеродного материала, т.к. большинство исходных материалов, используемых для этих целей, содержит значительное количество примесей. В проведенных экспериментах в качестве источника кремния используется кварц марки RQ-2K с размером зерен не более 100

мкм производства ОАО «Кыштымский ГОК». В качестве углеродного восстановителя использовался графит ГК-3 с размером зёрен до 60 мкм.

По данным исследования методами SEM и QXRD полученный β -SiC (3C-SiC) представляет собой волокна длиной около 0,5 мкм, собранные в агломераты размером 40-60 мкм с содержанием примесей не более 0,01%.

В ходе проведения работ по оценке эффективности предложенного способа было показано влияние размера исходного углеродного материала на размер волокон и агломератов получаемого SiC. При использовании частиц углеродного сырья большего размера происходит увеличение размеров агломератов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках выполнения государственного задания (код проекта 11.9643.2017/8.9).

Литература

- [1] В.Н. Анфилогов, А.С. Лебедев. Патент №2537616 Способ карботермического синтеза дисперсных порошков карбида кремния.
- [2] В.Н. Анфилогов, А.С. Лебедев, В.М. Рыжков, И.А. Блинов. Карботермический синтез наноразмерного карбида кремния в автономной защитной атмосфере. Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 7. С. 712-717.

Широкозонный полупроводник Sb_2S_3 в канале ОСУНТ

Е.А. Левкевич¹, Р.М. Закалюкин^{1,2}, А.С. Кумсков^{2,3}, А.С. Орехов^{2,3}

¹ Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Московский технологический университет, Москва, 119571, пр-т Вернадского, 86, корп. 2

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, 119333, Ленинский пр-т, 59

³ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д. 1

эл. почта: katya.levkevich@mail.ru

Создание нового класса проводящих функциональных материалов из однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) и нанокompозитов на их основе является важной научной и технологической задачей. Нанокompозиты с использованием ОСУНТ могут стать перспективным материалом нанoeлектроники. Получение нанокompозитов внедрения на основе полупроводниковых соединений позволяет унифицировать электрофизические свойства ОСУНТ и создать совершенно новый функциональный материал с характерным размером около нанометра.

Нами впервые был получен нанокompозит внедрения $Sb_2S_3@OСУНТ$. Сульфид сурьмы является непрямозонным полупроводником с широкой запрещенной зоной ($E_g \sim 1,7$ эВ). Перспективой использования такого нанокompозита может быть переход сульфида сурьмы в прямозонное состояние и изменение электронной структуры углеродной нанотрубки.

Нанокompозит $Sb_2S_3@OСУНТ$ был синтезирован из Sb_2S_3 (марки ХЧ) и углеродных нанотрубок (IS090626, КНР) из расплава методом капиллярного смачивания. Процесс заполнения данным методом осуществляли в вакууме при температуре, несколько превышающей температуру плавления вводимого соединения ($t_{пл}(Sb_2S_3) = 550^\circ C$), после чего охлаждали с целью кристаллизации внедренного расплава. Навеску суммарной массой ~ 250 мг помещали в кварцевую ампулу. Ампулу подключали к форвакуумному насосу и откачивали воздух до 0,25 мм.рт.ст, выдерживали под вакуумом при температуре $200^\circ C$ в течение 40 минут. Далее ампулу под вакуумом запаивали, помещали в муфельную печь и термостатировали 2 недели при температуре $560^\circ C$, после чего охлаждали в течение 4 суток со скоростью $5^\circ C/час$. В ходе синтеза в ампуле образовались игольчатые кристаллы Sb_2S_3 длиной до 30 мм.

Полученный образец был исследован методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Рентгеновская дифрактограмма подтвердила однофазность образца (Sb_2S_3 $Pbnm$, $a = 11,23(9)$ Å; $b = 11,32(0)$ Å; $c = 3,834(7)$ Å) и отсутствие посторонних примесей. На микрофотографиях, снятых в режиме ПРЭМ, видны нанокристаллы сульфида сурьмы поперечным размером 2,5 – 3,5 нм и периодичностью 2,0 – 2,2 нм, практически полностью и непрерывно заполнившие каналы ОСУНТ. Результаты энергодисперсионного рентгеновского спектрального анализа подтверждают наличие значительного количества серы и сурьмы в каналах ОСУНТ.

Полученные результаты позволяют говорить о том, что в каналах однослойных углеродных нанотрубок закристаллизовался сульфид сурьмы. Высокая подвижность атомов сульфида сурьмы в канале нанотрубки не позволила разрешить структуру нанокompозита и построить его атомную модель, но характерная периодичность фрагментов структуры в канале соответствует слоистой структуре Sb_2S_3 .

Транспортные свойства плотной керамики протонпроводящих оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$

А.С. Лесничёва^{1,2}, А.Ю. Строева^{1,2}, В.П. Горелов¹, С.А. Беляков¹,
В.А. Воротников^{1,2}, А.В. Иванов^{1,2}, А.В. Ходимчук^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹ ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, 620137, Академическая, 20

² УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

эл. почта: a.s.kosykh@mail.ru

В последнее время большой интерес вызывает разработка и исследование твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с протонным электролитом. Такие типы ТОТЭ имеют достаточные низкие рабочие температуры 700-500°C, что в свою очередь позволяет значительно упрощать конструкцию, использовать широкий спектр функциональных материалов и увеличивать срок службы устройств. Перспективными для этих задач считаются материалы на основе LaScO_3 , благодаря их высокой объемной проводимости, химической стойкости и механической прочности. Известно, что большинство оксидных протонных электролитов, в том числе, и на основе LaScO_3 , обладают высоким межзерненным сопротивлением, которое снижает их общую проводимость. Одной из причин повышения межзерненного сопротивления связана с наличием закрытой пористости. Поэтому, важной задачей является получение плотной керамики протонпроводящих оксидов на основе скандата лантана и изучение их транспортных свойств в широком интервале температур и составов газовой фазы.

Авторами разработан способ получения высокоплотных (не ниже 98%) керамических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ из мелкодисперсных порошков, синтезированных по оригинальной

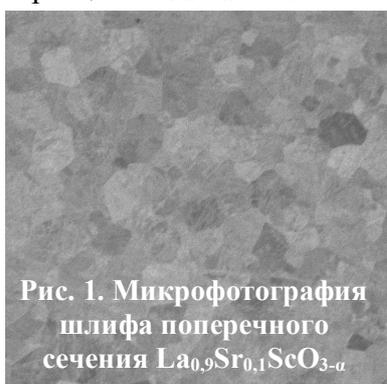


Рис. 1. Микрофотография шлифа поперечного сечения $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\alpha}$

методике с применением стадии сжигания и без использования нитратных солей лантана и скандия. Методом растровой электронной микроскопии показано, что получаемые таким образом материалы обладают безпористой микроструктурой (Рис. 1). По данным РФА однофазные твердые растворы со структурой перовскита формируются уже после сжигания и прокалики порошков при 800°C, что является нетривиальной ситуацией для тугоплавких оксидных соединений. Параметры структуры исследуемых материалов уточнены с применением метода полнопрофильного анализа Ритвельда.

Впервые транспортные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ исследованы в зависимости от температуры и состава газовой фазы уникальной комбинацией методов, таких как: метод импеданса, 4-х зондовый метод на постоянном токе, ЭДС и термоЭДС. Выявлены закономерности влияния состава газовой фазы на объемную и граничнозерненную проводимость. Определены парциальные вклады протонной, кислород-ионной и дырочной составляющих общей проводимости. Более выраженное влияние влажности на природу и величину переноса показано для состава с большим количеством вакансий, что соответствует теоретическим представлениям. Отмечено, что в восстановительной водородсодержащей атмосфере при пониженных температурах исследуемые материалы обладают чисто протонной проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-13-00053). Аналитическая часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Нанокристаллические материалы на основе ортоферрита висмута: синтез, свойства, размерные эффекты

Н.А. Ломанова¹, М.В. Томкович¹, Д.П. Данилович², В.Л. Уголков³,
В.В. Панчук^{4,5}, В.Г. Семенов^{4,5}, В.В. Гусаров¹

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая ул., 26

² СПбТИ(ТУ), Россия, Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, дом 26

³ ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия, Санкт-Петербург, 199034, наб. Макарова, д. 2, лит.Б

⁴ СПбГУ, Россия, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб., 7-9

⁵ ИАП РАН, Россия, Санкт-Петербург, 198095, ул. Ивана Черных, 31-33, лит. А

эл. почта: natus@mail.ioffe.ru

Материалы на основе перовскитоподобного мультиферроика ортоферрита висмута представляют интерес в связи с сосуществованием в них одновременно электрического и магнитного порядка при комнатной температуре. Практическое использование BiFeO_3 в качестве объемного материала затруднено пространственно-модулированной магнитной структуры циклоидного типа ($\lambda_c=62\pm 2$ нм). Разрушение этой структуры наблюдается в наноматериалах в связи с большим вкладом поверхностного состояния наночастиц, а также при изменении кристаллической структуры вещества в результате изоморфизма. Систематический анализ влияния различных физико-химических и размерных эффектов на свойства нанокристаллов типа $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (А- ШЗЭ) представляет большой интерес.

В работе изучены особенности образования нанокристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0-1$) в условиях глицин-нитратного (G/N) горения. Для управления характеристиками материала (размером кристаллитов и частиц) соотношение молей глицина (G) и нитрат-ионов (N) менялось. Определены технологические параметры синтеза, обеспечивающие варьирование размеров кристаллитов в диапазоне 30-70 нм, сопоставимым с λ_c . Методом комплексного термического анализа (ДСК/ТГ) и дилатометрии определены оптимальные температурные условия формирования и спекания полученных материалов.

Магнитное состояние материалов исследовано методами мёссбауэровской спектроскопии и магнитометрии. Показано, что варьированием G/N соотношения можно управлять долей суперпарамагнитные фракции в образцах, влияющей на их магнитное поведение. Установлено, что до комнатной температуры образцы находятся в магнитоупорядоченном состоянии и демонстрируют улучшенные ферромагнитные свойства по сравнению с объемным BiFeO_3 . Показано существенное влияние размеров кристаллитов и частиц на величину удельной намагниченности материала и характер его намагничивания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-01056).

Литература

[1] Н.А. Ломанова, М.В. Томкович, В.В. Соколов, В.В. Гусаров. Особенности формирования нанокристаллического BiFeO_3 методом глицин-нитратного горения *Журнал общей химии*. 2016. 86 (10) 1605-1612.

[2] N.A. Lomanova, M.V. Tomkovich, V.V. Sokolov, V.L. Ugolkov, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, I.V. Pleshakov, M.P. Volkov, V.V. Gusarov. Thermal and magnetic behavior of BiFeO_3 nanoparticles prepared by glycine-nitrate combustion. *J. Nanopar. Res.* 20:17

Структурные и физико-химические свойства твердооксидных электролитов состава $(\text{La}_{0.5}\text{Ln}_{0.5})_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_{4-\delta}$

Ю.Г. Лягаева^{1,2}, Л.Р. Хакимова^{1,2}, Н.А. Данилов^{1,2}, Д.А. Медведев^{1,2}, А.К. Демин^{1,2}

¹ ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, 620137, Академическая, 20

² УрФУ, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

эл. почта: yulia.lyagaeva@ya.ru

Материалы на основе ортониобата лантана рассматриваются в качестве перспективных протонпроводящих электролитов для различных твердооксидных электрохимических устройств. Данные материалы обладают хорошей химической стабильностью в атмосферах, содержащих CO_2 и H_2O , вследствие отсутствия в базовой структуре щелочноземельных элементов (в отличие, например, от электролитов на основе BaCeO_3 или BaZrO_3). Однако проводимость ниобатов невысокая и уступает проводимости цератов и цирконатов. Ионная проводимость ортониобатов может быть целенаправленно повышена путем частичного замещения La^{3+} ионами редкоземельных элементов. Целью настоящей работы являлось исследование влияния изовалентного допирования на структурные и транспортные свойства электролитов на основе LaNbO_4 .

Материалы с общей формулой $(\text{La}_{0.5}\text{Ln}_{0.5})_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_{4-\delta}$ (где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) были получены с применением твердофазного метода. Синтез порошковых материалов проводили в две стадии (при 1050°C и 1100°C в течение 5 ч). Спекание образцов проводили при 1500°C в течение 5 ч на воздухе. Относительная плотность керамических материалов составила более 95%.

Кристаллическая структура спеченной керамики была изучена с помощью рентгенофазового анализа (РФА, D/MAX-2200, RIGAKU). Согласно данным РФА, все керамические образцы являются однофазными и обладают при комнатной температуре моноклинной структурой типа шеелита. Установлено, что с уменьшением ионного радиуса лантаноида Ln^{3+} происходит уменьшение параметров элементарной ячейки.

Морфология поверхности керамических образцов исследована с применением растровой электронной микроскопии (РЭМ, TESCAN MIRA 3 LMU). РЭМ анализ подтвердил однофазность и высокую плотность материалов. Кроме того, определены значения среднего размера зерна ($D_{\text{ср}}$) керамики на основании данных о распределении зерен по размерам. Выявлена тенденция увеличения $D_{\text{ср}}$ от 1.9 до 2.7 мкм с ростом ионного радиуса лантаноида (La^{3+} , 1.032 Å; Y^{3+} , 0.9 Å).

Транспортные свойства материалов исследовали с использованием импедансной спектроскопии и четырехзондового метода на постоянном токе в диапазонах температур $250\text{--}450$ и $500\text{--}900^\circ\text{C}$ соответственно. Определено, что образец, содержащий гадолиний, характеризуется высоким уровнем проводимости. Например, значение общей проводимости материалов состава $(\text{La}_{0.5}\text{Ln}_{0.5})_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_{4-\delta}$ (где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) при 800°C составляет 0.61, 0.42, 0.43 и 0.72 мСм/см соответственно.

Таким образом, в настоящей работе была получена плотная керамика состава $(\text{La}_{0.5}\text{Ln}_{0.5})_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_{4-\delta}$ (где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) при 1500°C . Установлено влияние изовалентного допирования на функциональные свойства исследуемых материалов. По результатам работы, образец $(\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_{4-\delta}$ является наиболее перспективным в исследованной системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (№ 16-19-00104) и Министерства образования и науки РФ (№ 14.Z50.31.0001).

Физико-химические свойства новых хелатсодержащих сорбентов для газовой хроматографии

А.И. Макарычева, В.В. Хасанов, Ю.Г. Слижов

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050, пр. Ленина, 36

эл. почта: sandra_tsu@mail.ru

Применение комплексных соединений переходных металлов для модифицирования хроматографических сорбентов позволяет целенаправленно влиять на природу и силу межмолекулярных взаимодействий с адсорбатами, способствуя решению многих задач по газохроматографическому разделению сложных смесей органических соединений различных классов.

Работа посвящена изучению структурно-сорбционных и хроматографических свойств Силохрома С-80, адсорбционно модифицированного комплексами переходных металлов с 8-оксихинолином, 1-фенилазо-2-нафтолом, 2-нитрозо-1-нафтолом и другими N- и O-содержащими органическими лигандами.

Синтезированные комплексы Co(II, III), Ni(II) и Cu(II) были изучены методом ИК- и КР-спектроскопии с использованием спектрометров «Cary 600» (Agilent Technologies) и «Senterra» (Bruker) соответственно. Верхние пределы диапазона рабочих температур модифицированных хроматографических материалов, определяющиеся термической устойчивостью комплексных соединений-модификаторов, установлены методом термического анализа на приборе «Netzsch STA 449C» и для большинства полученных сорбентов превышают 200 – 250°C.

Методом растровой электронной микроскопии на приборе «Hitachi TM 3000» с микроанализатором «QUANTAX 70» проведена визуальная оценка поверхности модифицированных материалов. Результаты свидетельствуют о достаточно равномерном распределении модификаторов на поверхности силохрома. Измерение удельной поверхности сорбентов и исследование пористости осуществлено на анализаторе «TriStar 3020» (Micrometrics).

Для полученных сорбентов определены параметры хроматографического удерживания тестовых соединений различных классов (алканов, алкенов, ароматических углеводов, альдегидов, кетонов и спиртов) на газовом хроматографе «МАЭСТРО 7820» (Agilent Technologies), оснащенный пламенно-ионизационным детектором. На основе первичных данных хроматографического эксперимента рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции тестовых соединений, оценены эффективность и селективность для приготовленных насадочных колонок. Проведена сравнительная оценка полярности полученных сорбентов с использованием коэффициентов полярности Поршнайдера, а также на основе модели сольватационных параметров Абрахама. Установлено, что характер изменения хроматографических свойств полученных сорбентов в значительной мере зависит от строения нанесенного комплекса и входящего в его состав металла.

Показана возможность применения полученных сорбционных материалов для хроматографического разделения сложных смесей легких предельных и непредельных углеводов, аренов и кислородсодержащих органических соединений, анализ которых представляет практическую значимость для экологического мониторинга, а также промышленного контроля и научных исследований.

Термодинамические характеристики комплекса дипивалоилметаната натрия с *o*-фенантролином Na(thd)(Phen) как потенциального CVD- прекурсора.

И.П. Малкерова¹, Д.М. Цымбаренко², А.С. Алиханян¹

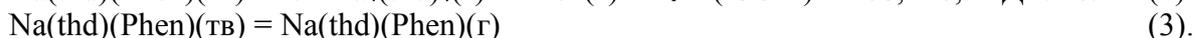
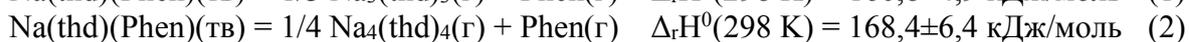
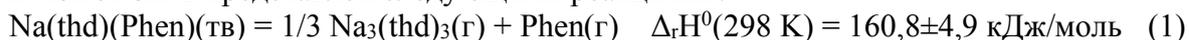
¹ ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 31

² МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы

эл. почта: IMalkerova@gmail.com

Танталаты, ниобаты, манганаты щелочных и щелочноземельных металлов и твердые растворы на их основе характеризуются интересным сочетанием электрооптических, пьезоэлектрических, акустических, магнитных свойств, что делает их весьма перспективными материалами для использования в различных электронных устройствах в виде тонких поликристаллических пленок. Одним из способов напыления пленочного материала является метод МО CVD, требующий знаний основных термодинамических характеристик металлоорганических комплексов, которые используются в качестве прекурсоров. В работе [1] было показано, что новый разнолигандный комплекс дипивалоилметаната натрия с *o*-фенантролином Na(thd)(Phen) может количественно переходить в газовую фазу при нагревании, что позволяет рассматривать его одним из возможных прекурсоров при синтезе методом МО CVD тонких пленок (K,Na)NbO₃, представляющих интерес для современной электроники. Термодинамические параметры процесса его парообразования до сих пор не определены.

В представленной работе комплекс Na(thd)(Phen) исследован эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы в интервале температур 380-490 К. Установлено, что процесс парообразования соединения протекает конгруэнтно и может быть представлен следующими реакциями:



Насыщенный пар состоит, преимущественно, из молекул *o*-фенантролина C₁₂H₈N₂, тримерных молекул Na₃(thd)₃ и незначительного количества тетрамерных Na₄(thd)₄ и Na(thd)(Phen) молекул. Рассчитаны абсолютные величины парциальных давлений (Па; 453 К): P_{C₁₂H₈N₂} = 3,9 · 10⁻¹, P_{Na₃(thd)₃} = 2,1 · 10⁻¹, P_{Na₄(thd)₄} = 4,1 · 10⁻³, P_{Na(thd)(Phen)} = 4,1 · 10⁻⁴ и энтальпии сублимации компонентов газовой фазы. По 3-ему закону термодинамики определено значение стандартной энтальпии диссоциации разнолигандного комплекса Na(thd)(Phen)(г) на Na₃(thd)₃(г) и Phen(г), равное Δ_{дис.}H⁰(453 К) = 25,3 ± 4,2 кДж/моль. Проведена оценка величины Δ_rG⁰(453 К) = -22,0 ± 3,5 кДж/моль образования комплекса из Na(thd)(тв) и Phen(ж). Полученное значение характеризует комплекс как термодинамически весьма устойчивое соединение, которое может быть использовано для напыления ниобатных пленок в методике МО CVD. Отметим, что относительно простой состав газовой фазы над Na(thd)(Phen) дает возможность легко и точно регулировать состав и толщину получаемого пленочного материала.

Литература

[1] D.M. Tsybarenko, I.E. Korsakov, A.S. Mankevich, G.V. Girichev, E.D. Pelevina, A.R. Kaul. New Complexes of Alkali-Metals as Precursors for MOCVD of Ferroelectric (K,Na)NbO₃ THIN films. *ESC Transactions*. 2009. 25[8]. 633-639.

Экспериментальное исследование и термодинамическое прогнозирование фазовой диаграммы Cu–Pb–Se

А.Н. Мамедов¹, С.М. Асадов¹, Н.Я. Ахмедова², Н.Б. Бабанлы³, Э.И. Мамедов²

¹ ИКНХ НАН Азербайджана, Баку, AZ 1134, пр. Г. Джавида 113

² Азербайджанский Технический Университет, Баку, AZ1073, пр. Г. Джавида 25

³ Бакинский Государственный Университет, Баку, ул. З. Халилова 33

эл. почта: icic.lab6@yandex.ru

Определение фазовых диаграмм многокомпонентных систем, элементами которых являются функциональные материалы, является шагом вперед в понимании характеристик, поведения и свойств новых материалов. Сплавы на основе системы Cu–Pb–Se, в частности, Cu₂Se и PbSe, являются часто используемыми полупроводниковыми материалами в электронных приборах из-за их относительно низкой стоимости, уникального сочетания физических, химических, механических свойств, технологичности и надежности.

Цель работы – определение характера фазового равновесия и термодинамических свойств в тройной системе Cu–Pb–Se с целью разработки новых функциональных материалов. Экспериментально исследована фазовая диаграмма тройной системы Cu–Pb–Se методами ДТА (дифференциальный термический анализ) и РФА, а также термодинамическим способом. Прогнозированы области расслаивания, инвариантные равновесия, зависимости «свойства–состав» в нескольких вертикальных политермических разрезах и изотермическое сечение в твердом состоянии. Термодинамические свойства фаз были вычислены и предсказаны с использованием современных термодинамических баз данных, в частности, кафедры физической химии МГУ.

Температуры фазовых переходов сплавов вдоль предсказанных вертикальных участков тройной системы Cu–Pb–Se с заданными молярными отношениями Cu, Pb и Se измерялись методом ДТА. Прогнозируемое изотермическое сечение фазовой диаграммы Cu–Pb–Se при 300 °С было сравнено с результатами РФА и измерения ЭДС (электродвижущая сила) с использованием отожженных сплавов. Провели моделирование *P-T-x* и *T-x-y* диаграмм Cu–Pb–Se в фазовых областях с критическими точками.

Фазовая диаграмма тройной системы Cu–Pb–Se была рассчитана термодинамическим методом, используя только оптимизированные термодинамические параметры для исходных бинарных соединений [1]. Основным математическим методом, используемым для расчета фазовых равновесий, был способ минимизации энергии Гиббса для заданной температуры, давления и общего состава. Такой подход является общим для доступных программных пакетов при моделировании термодинамических свойств и фазовых диаграмм многокомпонентных систем.

Термодинамическое моделирование фазовых диаграмм в системе Cu–Pb–Se является необходимым шагом на пути к разработке новых, эффективных полупроводниковых материалов, которые могут широко применяться во многих отраслях современной технологии. Изучаемые сплавы системы Cu–Pb–Se, в частности сплавы на основе селенидов меди и свинца, относятся к группе полупроводниковых сплавов, как потенциальных кандидатов на изготовление новых функциональных материалов для микро- и нанoeлектроники.

Литература

[1] Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Mammadov A.N. Thermodynamic assessment of phase diagram and concentration-temperature dependences of properties of solid solutions of the GaS–GaSe system. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 131. № 438. DOI 10.1007/s10973-018-6967-7.

Гидротермальный синтез цеолита ZK-4

Г.А. Мамедова

Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана Институт Природных Ресурсов, Нахчыван, AZ 7000, пр. Гейдара Алиева, 76

эл. почта: gunelmamadova@mail.ru

Развитие нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств требует новых видов продуктов с высокими качественными показателями. Поэтому необходимы высокоэффективные катализаторы, в том числе и на основе цеолитов.

Целью данной работы явилось проведение гидротермальной обработки природного образца Нахчывана для получения адсорбента и катализатора. Так как синтетические цеолиты по своим физико-химическим свойствам превосходят природные, используя местные ресурсы синтезирован цеолит ZK-4, который имеет большое практическое применение в качестве катализатора и адсорбента. Использование местного природного сырья уменьшает зависимость от зарубежного сырья, что приводит к рациональному использованию природных ресурсов.

Впервые изучено структурно-химическое превращение природного образца Нахчывана в условиях гидротермальной обработки и получение на его основе цеолита ZK-4. Необходимо отметить, что до нас цеолит ZK-4 получали в присутствии минерализаторов, связующих, органической среды [1], а нами процесс проведен при умеренных условиях, без вспомогательных компонентов и с легкостью был получен продукт гидротермального синтеза.

Природный образец был взят из цеолитсодержащего горизонта на северо-западе реки Кюкючай, где его содержание колеблется в пределах 75–80 %. В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 78,5% которого составляет основной минерал – морденит, 19,5 % кварц и 2,00 % анортит. Образец тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 3 суток.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори объемом 18 см³. Установлены оптимальные условия получения цеолита ZK-4: время обработки 15 часов, температура 100°C, концентрация термального раствора NaOH 1,5 N.

Идентификация цеолитовых фаз проводилась методами рентгенофазового, элементного, ИК-спектроскопического и дериватографического анализов.

В экспериментах использовали установку рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» (CuK_α-излучение, 2θ=20-80°). ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре «Nicolet IS-10» в диапазоне частот 400–5000 см⁻¹, американской фирмы Thermo Scientific. Образцы исследуемых цеолитов готовили таблетированием с KBr в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr с помощью ручного пресса «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовался в таблетку диаметром 1 мм. Элементный анализ провели в аппарате «Launch of Triton XL ditution refrigerator», английской фирмы Oxford instrument. Термогравиметрический анализ образцов проводился на «Q-Дериватографе 1500-Д» венгерской фирмы MOM в динамическом режиме в области температур 20-1000°C. Режим съемки: скорость нагрева 10⁰/мин; скорость движения бумаги 2,5 мм/мин; чувствительность ДТА, ТГ равна 500 мВ; керамические тигли; эталон – Al₂O₃.

Литература

[1] T.R. Reus, C. Prigol, A. Antunes, J.H.Z. dos Santos, S.B.C. Pergher. Synthesis of ZK4 zeolite: An LTA-structured zeolite with a Si/Al ratio greater than 1. *Materials letters*. 2013. 102–103. 87-90.

Взаимная растворимость и термодинамические свойства твердых растворов в системе 2PbSe-AgSbSe₂

Ш.Г. Мансимова¹, Л.Ф. Машадиева², Ю.А. Юсиров³, М.Б. Бабанлы²

¹ Бакинский Государственный Университет, Баку, Az-1148, З.Халилова, 23

² Институт Катализа и Неорганической Химии НАНА, Баку, Az-1143, пр.Г.Джавида, 131

³ Гянджинский Государственный Университет, Гянджа, Az-2000, пр.Г.Алиева, 187

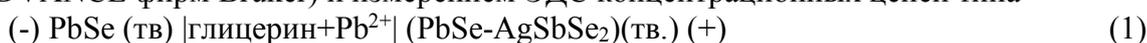
эл.почта: yusirova@gmail.com

Сложные халькогениды серебра с р-элементами привлекают внимание исследователей как функциональные материалы, обладающие термоэлектрическими и фотоэлектрическими свойствами, а также смешанной электронно-ионной проводимостью [1]. Для поиска и разработки методов синтеза подобных материалов целесообразно исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств соответствующих систем. Такие комплексы данных для квазитройных систем Ag₂Te-SnTe-Sb₂Te₃ (Bi₂Te₃) получены нами в [2,3].

В данной работе представлены результаты исследования твердофазных равновесий в системе 2PbSe-AgSbSe₂ и термодинамических свойств твердых растворов.

Синтез исходных соединений PbSe и AgSbSe₂ проводили сплавлением высокочистых элементарных компонентов в кварцевых ампулах в условиях вакуума (~10⁻² Па). Сплавы готовили также методом сплавления из синтезированных соединений с последующим термическим отжигом при 800 К (500 ч) и 400 К (100 ч).

Отожженные сплавы исследовали методом РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирм Bruker) и измерением ЭДС концентрационных цепей типа



Методика электрохимических исследований была аналогична описанной в [4].

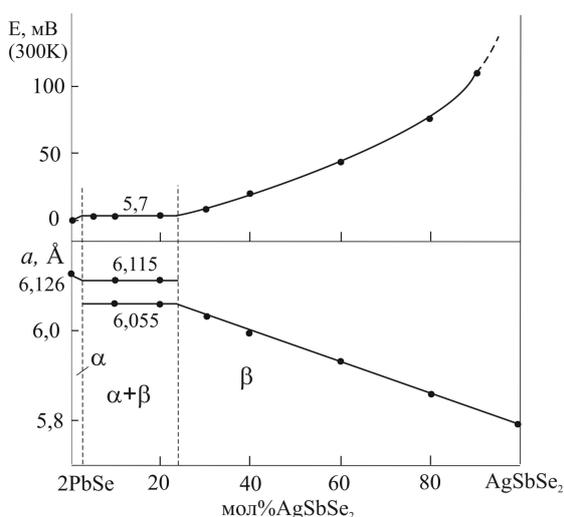
На основании данных РФА установлено, что сплавы с составами 5, 10 и 20 мол% AgSbSe₂ являются двухфазными и состоят из смеси двух твердых растворов на основе PbSe и AgSbSe₂, а сплавы, содержащие ≥30 мол% AgSbSe₂ однофазны и имеют кубическую структуру.

Индексированием порошковых рентгенограмм определены параметры кубической решетки фаз (рис.). Из графика концентрационной зависимости периода решетки следует, что растворимость на основе AgSbSe₂ составляет 76 мол%, а на основе PbSe не превышает 2 мол%.

Результаты измерений ЭДС цепей типа (1) находились в соответствии с данными РФА (рис.). Из данных измерений ЭДС вычислены активность и парциальные молярные функции PbSe в сплавах и интегральные термодинамические функции твердых растворов.

Литература

- [1] Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te. Ed. by G.K.Ahluwalia, Springer. 2016.
 [2] L.F.Mashadiyeva, J.O. Kevser, I.I.Aliev et al. *J.Alloys .Compd.* 2017. 724. 641-648
 [3] L.F.Mashadiyeva, J.O.Kevser, I.I.Aliev et al. *Phase equil.diff.* 2017. 38. 603-614
 [4] М.Б.Бабанлы, Ю.А.Юсиров Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку, ЭЛМ, 2011, 306с



Структурные фазовые переходы и отрицательное магнитосопротивление в $(\text{InSe})_{0.5}(\text{CuAsSe}_2)_{0.5}$ при высоких давлениях

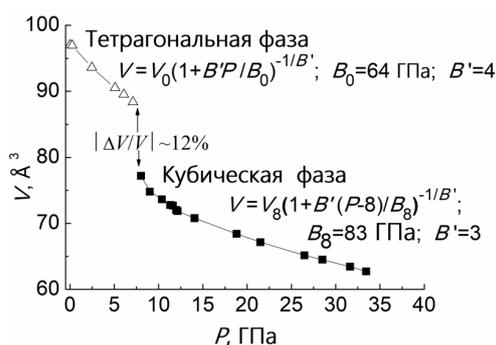
Н.В. Мельникова, Я.Ю. Волкова, А.В. Тебеньков

Уральский федеральный университет. Институт естественных наук и математики, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

эл. почта: nvm.melnikova@gmail.com

Кристаллические полупроводники $(\text{ACh})_{1-x}(\text{CuBCh}_2)_x$ и CuInCh_2 , где А – Ge, In; В – As, Sb; Ch – халькоген, проявляют интересное сочетание физических свойств, таких как ионную проводимость и сегнетоэлектричество, высокую фоточувствительность и термоэлектрические эффекты [1-4]. В ряде этих материалов наблюдается отрицательное магнитосопротивление (ОМС), причины возникновения которого до конца не изучены.

Ранее установлено, что соединение $(\text{InSe})_{0.5}(\text{CuAsSe}_2)_{0.5}$ (или в другой форме записи CuInAsSe_3) со структурой, подобной структуре халькопирита, проявляет сегнетоэлектрические свойства [3], при высоких давлениях в нём наблюдается ОМС [4]. Для проверки предположения о взаимосвязи барических структурных переходов и проявления ОМС в $(\text{InSe})_{0.5}(\text{CuAsSe}_2)_{0.5}$ проведены структурные исследования *in situ* в условиях гидростатических давлений до 60 ГПа. Измерения дифрактограмм при высоких давлениях, создаваемых в ячейке с алмазными наковальнями (ячейка мембранного типа, Le Toullec-type), проведены с использованием синхротронного излучения (ESRF, Франция). Установлено наличие структурных фазовых переходов в области давлений (7.5-9) ГПа и (33-38) ГПа. На рисунке представлена барическая зависимость объема, приходящегося на одну формульную единицу, при давлениях от атмосферного до 33 ГПа (точки – эксперимент, линии – аппроксимация уравнением Мурнагана первого порядка).



Фазы, возникающие при гидростатическом сжатии и последующем уменьшении давления, характерны для материалов со структурой халькопирита. Интервалы давлений, соответствующие этим переходам, коррелируют с барическими интервалами проявления особенностей в поведении ОМС и других электрических характеристик материала.

Авторы выражают благодарность Европейскому Центру Синхротронного Излучения за возможность проведения измерений.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-02-00857.

Литература

- [1] E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva et al. Electric conductivity and dielectric permittivity of mixed electronic–ionic conductivity compounds $(\text{BS})_{1-x}(\text{DAsS}_2)_x$ (B=Ge, Pb; D=Ag, Cu). *SSI*. 1999. 124. 255–261.
- [2] Л.А. Сайпулаева, Ф.С. Габиров, Н.В. Мельникова и др. Фотоэлектрические и электрические свойства четырехкомпонентных соединений меди. *ЖЭТФ*. 2012. 142. 1044–1051.
- [3] Ф.С. Габиров, Е.М. Зобов, Л.А. Сайпулаева и др. Электрические и фотоэлектрические свойства CuInAsSe_3 . *ФТТ*. 2015. 57 [6]. 1172–1176.
- [4] N.V. Melnikova, K.V. Kurochka, V.E. Zaikova et al. Study of electrical properties of polycrystalline materials based on indium and copper selenides under high pressure. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. 653. 012098.1–012098.6.

Разработка и тестирование трубчатого термоэлектрического модуля на основе оксидных материалов

О.В. Меркулов, Б.В. Политов, К.Ю. Чесноков, А.А. Марков,
И.А. Леонидов, М.В. Патракеев

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: merkulov@ihim.uran.ru

Одно из перспективных направлений применения термоэлектрических генераторов (ТЭГ) – автомобилестроение. Таким устройствам зарезервирована роль утилизации тепла, отводимого от двигателей внутреннего сгорания, где до 40% энергии уносится вместе с выхлопными газами в окружающую среду [1]. Интегрирование термоэлектрических генераторов в систему сброса выхлопных газов автотранспорта способно обеспечить экономию топлива, сокращение выбросов парниковых газов и вредных веществ в атмосферу.

Термоэлектрическая эффективность оксидов относительно невелика, однако, данный класс материалов имеет значительные преимущества по сравнению с традиционными



термоэлектрическими соединениями на основе сплавов: оксиды могут состоять из безвредных, распространенных и дешевых элементов, стабильны в широком диапазоне температур, устойчивы к воздействию кислорода воздуха. Два основных подхода при разработке ТЭГ для автотранспорта видятся достаточно перспективными: использование стабильных оксидов в качестве функциональных материалов и эффективная трубчатая конструкция модуля.

Настоящая работа была сфокусирована на проектировании, моделировании,

тестировании и анализе производительности трубчатого термоэлектрического модуля на основе оксидных материалов. Изготовленный модуль (рисунок) состоял из 24 функциональных оксидных элементов, синтезированных традиционными методами. В качестве элементов р- и n-типа использовались оксиды составов $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ и $\text{CaMn}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_3$, соответственно. Модуль собран с использованием серебряной пасты и прижимных механизмов, термоэлектрические элементы были соединены электрически последовательно металлическими пластинами и размещены вокруг горячей трубки. Выходная мощность 138 мВт достигалась при градиенте температуры 430°C , температура горячей стороны равнялась 514°C . Тестируемый модуль обладал низким контактным сопротивлением - 0.44 Ом, но и относительно низкой вырабатываемой мощностью как на единицу объема, так и - массы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-01395.

Литература

[1] J. Yang, F.R. Stabler. Automotive applications of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials* 2009. 38. 1245-1251.

Анализ концепций и проблем локализации расплава при тяжелых авариях на АЭС

Д.К. Мещеряков, А.Н. Коваленко

¹ СПбПУ Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Политехническая, 29

эл. почта: *fess_i@bk.ru*

Цель данной работы: проанализировать существующие концепции устройств локализации расплава при тяжелых авариях на АЭС, выявить их достоинства и недостатки. Провести сопоставительный анализ двух устройств внекорпусной локализации расплава кориума: зарубежного типа для реакторов EPR и российского типа для реакторов ВВЭР.

Основные работоспособные, проработанные концепции устройств локализации расплава на данный момент времени – это концепции устройств тигельного типа для реактора ВВЭР и устройств для реактора EPR [1, 2]. Остальные устройства локализации расплава не способны выполнять основные свои функции: захват, удержание, охлаждение и кристаллизацию кориума, с последующей возможностью, после долгосрочного хранения, безопасного захоронения данного устройства расплава с застывшим в нем кориумом. Но даже при осуществлении качественно необходимых условий возникают вопросы об количественных возможностях данных устройств локализации расплава, при этом появляется возможность сравнивать количественные значения возможностей двух данных устройств локализации расплава, рассмотреть их плюсы и минусы в выполнении поставленной задачи в сравнении друг с другом, то есть говорить об их эффективности.

Для решения поставленной задачи были взяты необходимые данные об устройствах локализации расплава тигельного типа для реактора ВВЭР [2, 3, 4], локализации расплава для реакторов EPR [6, 7], моделировании протекающих физических процессов [2, 3, 4, 5, 7].

Литература

- [1] Удалов Ю.П. Функциональные материалы для пассивного управления запроектной аварией ядерного реактора на внекорпусной стадии локализации расплава активной зоны. Часть 1 / Ю.П. Удалов, Н.Ф. Федоров, Б.А. Лавров, А.С. Сидоров // Известия СПбГТИ (ТУ). – №8. – 2010. – С. 17–24. Часть 2 // Известия СПбГТИ (ТУ). – №9. – 2010. – С. 21–24.
- [2] Альмяшев В.И. Физико-химическое конструирование функциональных материалов для локализации расплава активной зоны ядерного реактора: дис. к. х. н. / Екатеринбург, 2015. – 197 с.
- [3] Сидоров А.С. Локализация и охлаждение кориума в запроектной аварии водо-водяного энергетического реактора при разрушении активной зоны: дис. к. т. н. / Москва, 2004. – 160 с.
- [4] Гусаров В.В. Физико-химическое моделирование и анализ процессов взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с жертвенным материалом / В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, В.Б. Хабенский, С.В. Бешта, В.С. Грановский // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31, № 1. – С. 71-90.
- [5] Чинь Кьонг. Разработка методики расчета теплообмена в задаче локализации расплава активной зоны ВВЭР в подреакторной ловушке при тяжелой аварии на АЭС: дис. к. т. н. / Москва, 2001. – 149 с.
- [6] Fischer M. The severe accident mitigation concept and the design measures for core melt retention of the European Pressurized Reactor (EPR) // Erlangen, Germany, 18 Nov. 2003.
- [7] Tuomo Sevon, Molten Core Concrete Interactions in Nuclear Accidents Theory and Design of an Experimental Facility // VTT TIEDOTTEITA. RESEARCH NOTES 2311, Espoo 2005.

Специфика структуры и характеристики материалов на основе замещенного молибдата висмута $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$

З.А. Михайловская¹, Е.А. Буянова¹, С.А. Петрова², А.Я. Арабова¹

¹ УрФУ, Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19

² ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, 620016, ул. Амундсена, 101

эл. почта: zozoikina@mail.ru

Представленная работа посвящена изучению структуры и свойств сложнооксидных материалов на основе $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69-d}$ - одномерного кислородно-ионными проводника и фотокатализатора, проявляющего редкую, колончатую структуру. $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69-d}$ построен из жестких бесконечных колонок $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, окруженных полиэдрами MoO_x и изолированными ионами Bi^{3+} . $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69-d}$ кристаллизуется в триклинной или моноклинной симметрии, причем специфика строения кислородной подрешетки каждой из модификаций до конца не изучена. Целью данной работы явилось исследование структуры и установлении взаимосвязи функциональных характеристик и строения сложных оксидов на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69-d}$. Замещение в $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69-d}$ реализуется в подрешетку висмута (изолированные позиции), или в подрешетку молибдена, что выражено в общей формуле твердого раствора: $\text{Bi}_{26-2x}\text{Me}_{2x}\text{Mo}_{10-2y}\text{Me}''_{2y}\text{O}_{69-d}$. Объекты настоящего исследования - сложные оксиды $\text{Bi}_{26-2x}\text{Me}_{2x}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69-d}$, $\text{Me}' = \text{Mn}$ и щелочноземельные элементы; $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10-2y}\text{Me}''_{2y}\text{O}_{69-d}$, где $\text{Me}'' = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{V}$, неметаллы P, S; и двузамещенные сложные оксиды $\text{Bi}_{26-2x}(\text{Ba}, \text{Mn})_{2x}\text{Mo}_{10-2y}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{V})''_{2y}\text{O}_{69-d}$. Образцы синтезированы по стандартной керамической технологии и методом соосаждения, аттестованы методом РФА и СЭМ. Установлены границы областей гомогенности и концентрационные пределы существования полиморфных модификаций. Проведен денситометрический анализ и порометрия, изучена морфология порошков и брикетов, проведены денситометрические и дилатометрические исследования.

Электропроводность твердых растворов изучена методом импедансной спектроскопии, на двухконтактной ячейке. По результатам импедансных измерений построены температурные и концентрационные зависимости проводимости.

Выявлены составы, обладающие максимальной электропроводностью. Термическое поведение, характер фазовых переходов, особенности кристаллической структуры избранных соединений установлены с помощью ИК-спектроскопии, высокотемпературного РФА и порошковой нейтрографии высокого разрешения. По итогам работы были выявлены добавочные позиции кислорода, присущие триклинной модификации сложного оксида, наличие которых преобразует анионную подрешетку и определяет вид концентрационных зависимостей электропроводности твердых растворов на основе $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69-d}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60026).

Шеелитоподобные сложные оксиды $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$: синтез, проводящие, оптические и фотокаталитические свойства

З.А. Михайловская¹, Е.А. Буянова¹, С.А. Петрова², Д.В. Пьянкова¹

¹ УрФУ, Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19

² ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, 620016, ул. Амундсена, 101,

эл. почта: zozoikina@mail.ru

Шеелитоподобные сложные оксиды CaMoO_4 и SrMoO_4 , а также материалы на их основе представляют интерес как для фундаментальных исследований, так и для и прикладных исследований кислородно-ионных проводников и неорганических люминофоров. Замещение щелочноземельного элемента на гетеровалентный катион Bi^{3+} приводит к возникновению катионной вакансии в структуре шеелита, что позволяет получать материалы с улучшенными характеристиками по сравнению с исходной матрицей. Следовательно, основными целями работы являются установление специфики структуры шеелитных составов на основе $(\text{Ca},\text{Sr})\text{MoO}_4$ и установление взаимосвязи между структурой и электропроводящими свойствами.

Твердые растворы $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$ и $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$ ($x=0.05-0.60$, $\Delta x=0.05$), синтезированы по стандартной керамической технологии в интервалах от 823 К до 923 К. Аттестация порошкообразных образцов проведена при помощи РФА. Установлены границы областей гомогенности, построены зависимости параметров и элементарной ячейки от концентрации висмута. Исследование морфологии поверхности различных материалов было проведено с использованием сканирующей электронной микроскопии. Для ряда растворов методом диффузного отражения определена ширина запрещенной щели. Электропроводность образцов исследована методом импедансной спектроскопии с платиновыми электродами, построены температурные зависимости общей проводимости образцов в аррениусовских координатах. Исследованные составы имеют величину общей электропроводности в пределах в среднем $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Фотокаталитические характеристики порошков изучены на примере окисления родамина В под воздействием УФ-излучения. Показан рост фотокаталитической активности в ряду сложных оксидов с увеличением содержания висмута.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60026).

Влияние взаимодействия компонентов на теплофизические свойства сегнетоэлектрических нанокompозитов

Е.А. Михалёва¹, И.Н. Флёрв¹, А.В. Карташев¹, М.В. Горев¹, Е.В. Богданов¹,
В.С. Бондарев¹, Л.Н. Коротков², E. Rysiakiewicz-Pasek³

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН., Красноярск, 660036, Академгородок, 50 стр. 38

² Воронежский Государственный Технический Университет, Воронеж, 394026, Московский проспект 14

³ Wroclaw University of Science and Technology, 50-370 Wroclaw, Poland

эл. почта: katerina@iph.krasn.ru

Несмотря на то, что круг используемых в настоящее время разного рода функциональных материалов очень широкий, ряд новейших быстроразвивающихся областей промышленности, в частности микро- и наноэлектроники, испытывает острую потребность в материалах, характеризующихся комплексом необходимых «нестандартных» свойств. В этом отношении одними из наиболее перспективных являются композитные материалы, в которых возможно расширение функциональных возможностей рабочих компонентов за счет их прямого или опосредованного взаимодействия, приводящего нередко к необычным особенностям физических свойств и достаточно быстрому отклику всей системы в целом на внешние воздействия в виде температуры, давления, электрического и магнитного полей [1].

В последнее время повышенное внимание исследователей и инженеров уделяется разного рода объемным нано- и микрокомпозитам на основе двух компонентов при сочетании активный + активный или активный + пассивный элементы. В частности, это относится к композитам, в которых активным компонентом является сегнетоэлектрический материал, внедренный в пористую стекольную матрицу. До недавнего времени основное внимание уделялось изучению влияния ограниченной геометрии на функциональные свойства (диэлектрическую проницаемость, поляризацию) композитов в области сегнетоэлектрических фазовых переходов. Однако оставался открытым весьма важный вопрос о теплофизических свойствах нанокompозитов и характере их восприимчивости к внешнему давлению.

В представленной работе выполнены экспериментальные теплофизические исследования ряда композитов, приготовленных на основе сегнетоэлектриков NH_4HSO_4 [2] и Триглицинсульфат и пористой боросиликатной матрицы с широким спектром диаметра пор: 5, 23, 46, 160 и 320 нм. Выяснен характер изменения аномальной теплоемкости, энтропии и теплового расширения, связанных с фазовыми переходами в сегнетоэлектрических компонентах. Установлено, что уменьшение размера пор приводит к эффектам, аналогичным наблюдающимся при воздействии на сегнетоэлектрический композит внешнего гидростатического давления. Полученные результаты представляют несомненный интерес для дизайна новых сегнетоэлектрических композитов.

Литература

[1] Y. Kumzerov, S. Vakhrushev. Nanostructures within porous materials. In: *Nalwa HS, eds. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. New-York: American Scientific Publishers; 10 [1] (2003).

[2] E.A. Mikhaleva, I.N. Flerov, A.V. Kartashev, M.V. Gorev, E.V. Bogdanov, V.S. Bondarev, L.N. Korotkov, E. Rysiakiewicz-Pasek. Effect of a restricted geometry on thermal and dielectric properties of NH_4HSO_4 ferroelectric. *Ferroelectrics*. 2017. 513. 44-50.

Синтез и исследование свойств люминесцентных материалов на основе алюмината кальция различных полиморфных модификаций

Л.Н. Мишенина, Т.В. Белянинова, Л.А. Селюнина

НИ ТГУ, Томск, 6340501, Ленина, 36

эл. почта: lnm@chem.tsu.ru

Люминофоры, на основе алюминатов щелочноземельных элементов, активированные редкоземельными ионами, благодаря своей термической стабильности, экологической безопасности, стабильным эксплуатационным характеристикам – высокой интенсивности свечения и длительному времени послесвечения, являются перспективными материалами для современной светотехнической промышленности. Поэтому разработка новых методов получения данных соединений является актуальной задачей.

Данная работа посвящена синтезу люминофоров на основе моноалюмината кальция, активированного ионами европия(III) нитрат-цитратным золь-гель методом.

Для синтеза моноалюмината кальция использовались моногидрат лимонной кислоты, тетрагидрат нитрата кальция, нонагидрат нитрата алюминия и оксид европия(III), предварительно растворенный в концентрированной азотной кислоте. Реагенты были взяты в мольном соотношении $(1-x)\text{Ca}^{2+}:x\text{Eu}^{3+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_4\text{Cit}$, где $x = 0,01-0,1$. Полученный раствор перемешивали в течение 1,5 час. для завершения реакции комплексообразования и высушивали при температуре 130°C. Высушенный прекурсор отжигали в муфельной печи при температуре 900–1100°C.

Данные рентгенофазового анализа люминофоров (дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, CuK α – излучение, диапазон углов $2\theta - 3 - 80^\circ$, скорость съёмки 2 °/мин. Анализ фазового состава проводили с использованием базы данных PDF-2) показали, что продукт синтеза при температуре отжига 900°C представляет собой гексагональный моноалюминат кальция, при содержании европия 0,1 моль происходит переход в ромбическую модификацию. При 1000°C переход из гексагональной модификации в ромбическую происходит при содержании европия равным 0,025 моль. При 1100°C продукт синтеза представляет собой моноклинный алюминат кальция, переход в ромбическую модификацию происходит при содержании европия 0,1 моль. Все полученные соединения однофазны. Европий собственных фаз не образует, при этом происходит закономерное смещение дифракционных максимумов изменение параметров кристаллической решетки, что свидетельствует об образовании твердых растворов замещения.

В спектрах люминесценции люминофоров (спектрофлуориметр Agilent Cary Eclipse ($\lambda_{\text{возб.}} = 254$ нм)) наблюдается несколько узких полос в области 590–720 нм, что соответствует красной области спектра и свидетельствует о вхождении иона европия в структуру алюмината кальция в трехвалентном состоянии. Тонкая структура спектра люминофоров различных полиморфных модификаций различна, что обусловлено различным кристаллографическим окружением иона-активатора. При температуре отжига 900°C с увеличением концентрации европия интенсивность излучения увеличивается. Это связано с тем, что при увеличении количества европия до 0,1, происходит полиморфный переход в ромбическую модификацию. При температурах отжига 1000 и 1100°C зависимость интенсивности излучения от количества активатора проходит через максимум при содержании европия 0,075 моль. Дальнейшее уменьшение интенсивности связано с концентрационным тушением. Максимальное значение интенсивности излучение достигается у моноклинного алюмината кальция состава $\text{Ca}_{0,925}\text{Eu}_{0,075}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученном при температуре 1100°C.

Свойства стеклометаллокомпозита на основе алюминия и силикатного стекла

М.Н. Мищенко^{1,2}, В.К. Гончарук^{1,2}, И.Г. Масленникова¹, П.А. Стародубцев²

¹ Институт химии ДВО РАН, Владивосток, 690022, 100-летия Владивостока пр-т, 159

² ТОВВМУ, Владивосток, 690062, Камский пер, 6

эл. почта: kaiser25@yandex.ru

Стеклометаллокомпозит является конструкционным материалом, который состоит из слоёв стекла, размещенных между слоями металла, поверхности которых прочно соединены друг с другом [1]. В процессе изготовления стеклометаллокомпозита стеклянный слой освобождается от поверхностных и внутренних микродефектов, приобретая пространственную наноструктуру, а металлические облицовки защищают его от непосредственного взаимодействия с окружающей средой. В результате стеклянный слой приобретает теоретическую прочность стекла (порядка 10 ГПа), придавая необычайно высокую прочность и ударную стойкость стеклометаллокомпозиту в целом. Высокая прочность стеклометаллокомпозита при относительно малом весе позволяет создавать уникальные сооружения глубоководной, наземной и подземной техники. Глубоководная техника приобретет способность работать на предельных глубинах Мирового океана без использования дополнительных объемов плавучести.

В докладе представлены результаты исследования стеклокомпозита алюминий – силикатное стекло, который получен при взаимодействии расплавов силикатных стекол с алюминием. Показано, что при таком взаимодействии образуется диффузионный слой, который препятствует образованию поверхностных микротрещин и взаимодействию стекла с влагой воздуха. В результате стеклянный слой стеклометаллокомпозита приобретает теоретическую прочность стекла, придавая необычайно высокую прочность и ударную стойкость стеклометаллокомпозиту в целом.

Приведены результаты исследований механических и теплофизических свойств выбранной рецептуры стекла и условий, обеспечивающих надёжное соединение стеклянного слоя с металлической облицовкой, а также данные определения важных теплофизических свойств: вязкости, температурного коэффициента линейного расширения, температуры стеклования и минимальной температуры заливки стекла.

При исследовании взаимодействия металл – расплав стекла на границе раздела этих фаз, с помощью оптической, атомно-силовой и электронной микроскопии, определен характер поверхности раздела, в котором частицы металла и стекла распределены между собой за счёт диффузии, определена ее толщина, а также относительное распределение частиц металла и стеклофазы по толщине слоя. С помощью установки Revetest-RST были оценены прочностные характеристики границы алюминий – стекло стеклокомпозита.

Установлена зависимость параметров диффузионного слоя от состава стеклянного слоя и условий изготовления стеклометаллокомпозита.

Литература

[1] В.В. Пикуль Перспективы создания композита на основе стекломатериалов. *Перспективные материалы*. 1999. [1]. 61 - 64.

Лазерная абляция в рамках тепловой модели

О.В. Мкртычев

Филиал БГТУ им. В.Г. Шухова в г. Новороссийске, Новороссийск, 353919, Мысхакское шоссе, 75

эл. почта: oleg214@ya.ru

Авторами [1-5] проводились исследования механизмов взаимодействия излучения с системой плоскопараллельных слоёв. При изучении процессов ЛА [3, 6-8] в рамках тепловой модели авторами был выбран метод моментов, который сводит сложную нелинейную задачу для ЧДУ (одномерное уравнение теплопроводности), где пробная функция метода была выбрана в виде

$$H_p(z, t) = \frac{1}{1-\alpha l} \left[\left(H_s - \frac{J_s l}{\chi_s} \right) \exp(-\alpha z) - \left(\alpha l H_s - \frac{J_s l}{\chi_s} \right) \exp\left(-\frac{z}{l}\right) \right],$$

чтобы удовлетворить краевым условиям, к решению системы обыкновенных ДУ. Подобные эксперименты проводились неоднократно [6-8].

Численный эксперимент ставился с целью изучения зависимости температуры поверхности и характерной тепловой длины на котором температура в теле убывает в e раз от потока излучения. Рассматривались варианты и с постоянными, и с переменными оптофизическими характеристиками явления. Вычисления проводились для диапазонов времени от 0 до 1 микросекунды при определённых начальных условиях. Результаты численного эксперимента хорошо согласуются с данными других авторов [9].

Литература

- [1] О.В. Мкртычев. Аналитическое исследование энергетических коэффициентов отражения и преломления света. *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки*. 2012. 4. 36-38.
- [2] К.А. Кадрик, О.В. Мкртычев. К динамике и кинематике энергетического взаимодействия с системой плоскопараллельных или концентрических сред. *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2014. 1. 238-242.
- [3] A.B. Atkarskaya, O.V. Mkrtychev, V.E. Privalov, V.G. Shemanin. Laser ablation of the glass nanocomposites studies. *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*. 2014. 23 [4]. 265-270.
- [4] О.В. Мкртычев. Аналитическое исследование взаимодействия световых волн с системой плоскопараллельных сред. *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2014. 6. 239-241.
- [5] V.G. Shemanin, O.V. Mkrtychev. The optical strength of the glass nanocomposites at laser ablation. *Journal of Physics: Conference Series (JPCS)*. 2015. 653. 012012.
- [6] О.В. Мкртычев, В.Е. Привалов, А.Э. Фотиади, В.Г. Шеманин. Лазерная абляция нанокompозитов. *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2015. 1 [213]. 128-135.
- [7] В.Г. Шеманин, О.В. Мкртычев. Лазерное абляционное разрушение нанополюнок на поверхности стеклянных образцов. *Известия Уфимского научного центра РАН*. 2015. 2. 5-10.
- [8] V.E. Privalov, A.E. Fotiadi, V.G. Shemanin, O.V. Mkrtychev. Laser ablation studies of nanocomposites // *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics (SPJPM)*. 2015. 1 [1]. 1-5.
- [9] С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук. *УФН*. 2002. 172 [3]. 301-333

Кристаллизация модифицированных фторцирконатных стекол, легированных РЗЭ

Л.В. Моисеева^{1,2}, М.Н. Бреховских², А. Ботезату², В.Е. Шукшин¹, И.А. Жидкова²

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, ул. Вавилова, 38

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 31

эл. почта: mbrekh@igic.ras.ru

В настоящее время значительный интерес в разработке эффективных люминофоров представляют прозрачные стеклокристаллические материалы, активированные РЗЭ. Известно, что фторидные стекла с низкой энергией фононов являются уникальной матрицей для редкоземельных ионов. Хлор- и бромсодержащие стекла на основе тетрафторида гафния имеют более широкий ИК диапазон пропускания и меньшие релаксационные потери по сравнению с аналогичными фторцирконатными стеклами. В настоящей работе с целью создания прозрачной стеклокерамики с кристаллическими хлоридными и бромидными фазами выделения, активированными РЗЭ, изучена кристаллизация фторгафнатных стекол, в которых анионы фтора частично замещены анионами хлора и брома, в системе $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-InF}_3\text{-NaF}$.

Стеклообразование и кристаллизация изучены методами ДТА и РФА. Соотношения Cl/F и Br/F варьировались в пределах $(1/5) \div (1/20)$. Эксперименты по синтезу стекол с различным соотношением $\text{Cl}(\text{Br})/\text{F}$ показали, что концентрация хлора и брома лимитируется частичной кристаллизацией расплавов при охлаждении после синтеза. Определены предельные концентрации хлора и брома в стеклообразующих фторгафнатных хлор- и бромсодержащих системах. Стеклообразование без видимых признаков кристаллизации имело место во фторидхлоридной системе при соотношении Cl/F менее $1/8$ и во фторидбромидной системе – менее $1/15$. Необходимо отметить, что при совместном введении хлора и брома максимальное соотношение $(\text{Cl}+\text{Br})$ было близко к соотношению в фторидхлоридных стеклах, что указывает на улучшение стеклообразования вследствие эффекта смешения анионов.

Путем термообработки в области температур выше температуры стеклования определены температурно-временные условия образования прозрачных стеклокерамических образцов, содержащих тонкодисперсную хлоридную, бромидную или хлорид-бромидную фазу с размером частиц 20-40 нм. Этими фазами оказываются кристаллы BaCl_2 для фторидхлоридных стекол, кристаллы BaBr_2 для фторидбромидных стекол, а для хлор-бромзамещенных стекол – кристаллы BaBrCl и $\text{BaBr}_{1.333}\text{Cl}_{0.667}$. Синтезированы стекла, легированные ионами Tm^{3+} и Er^{3+} в концентрации 0,1-1 ат.%. Установлено, что легирование стекол РЗЭ в концентрации до 1 ат.% не оказывает существенного влияния на процесс фазовой сегрегации при термообработке. Получена активированная РЗЭ прозрачная фторидхлоридная стеклокерамика. Изучено поглощение ионов Tm^{3+} и Er^{3+} в ближнем ИК диапазоне в исходном стекле и стеклокристаллических образцах. Изучены спектры люминесценции и времена жизни возбужденных состояний $^4\text{I}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}+^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} и $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} в стеклокерамике из фторидхлоридного стекла $57,5\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 2,5\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$ при возбуждении полупроводниковым лазером. Для стеклокерамики характерно увеличение в 1,5-2 раза времени жизни возбужденных состояний по сравнению со стеклами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 18-03-00149

Изготовление с применением золь-гель метода ультравысокотемпературных керамических материалов на основе $\text{HfB}_2\text{-SiC}$, модифицированных детонационными наноалмазами

А.С. Мокрушин, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов
ИОНХ РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 31

эл. почта: artyom.nano@gmail.com, ep_simonenko@mail.ru

Ультравысокотемпературные керамические материалы (УНТС) на основе диборидов циркония/гафния и карбида кремния в настоящее время считаются чрезвычайно перспективными для применения в экстремальных условиях – в кислородсодержащей газовой среде при температуре выше 2000°C [1-2]. Одним из путей улучшения механических характеристик данного типа материалов, необходимых для их применения в составе острых кромок и носовых частей, а также двигательных систем гиперзвуковых летательных аппаратов, прежде всего, трещиностойкости, является разработка методов изготовления, позволяющих сохранить нанокристалличность компонентов, и введение упрочняющих добавок.

Ранее [3] нами разработан новый энергоэффективный метод получения УНТС в результате золь-гель синтеза промежуточного композиционного порошка $\text{HfB}_2(\text{ZrB}_2)\text{-(SiO}_2\text{-C)}$ с повышенной реакционной способностью, который в результате горячего прессования при умеренных температурах ($1700\text{-}1900^\circ\text{C}$) и одновременного карботермического синтеза давал возможность изготавливать керамические материалы состава $\text{MB}_2\text{-SiC}$ с нанокристаллическим карбидом кремния (средний размер кристаллитов составил от 36 до 65 нм).

Целью настоящей работы являлось получение композиционного порошка состава $\text{HfB}_2\text{-(SiO}_2\text{-C)}$, содержащего в качестве упрочняющего компонента детонационные наноалмазы, и изготовление на их основе ультравысокотемпературных керамических композитов. Соотношение HfB_2 и SiC составляло 70:30 в об. %, содержание наноалмазов варьировалось от 0.5 до 5 об. %. Для полученных материалов изучен элементный и фазовый состав, микроструктура, термическое поведение и некоторые механические характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МД-5535.2018.3.

Литература

- [1] Е.П. Симоненко, D.V. Sevast'yanov, N.P. Simonenko, et al. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. 58 [14]. 1669-1693. doi: 10.1134/S0036023613140039.
- [2] Е.П. Симоненко, N.P. Simonenko, A.N. Gordeev, et al. Study of the thermal behavior of wedge-shaped samples of $\text{HfB}_2\text{-}45\text{ vol \% SiC}$ ultra-high-temperature composite in a high-enthalpy air flow. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. 63 [4]. 421–432. doi: 10.1134/S0036023618040186.
- [3] Е.П. Симоненко, N.P. Simonenko, E.K. Papynov, et al. Production of $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (10–65 vol % SiC) ultra-high-temperature ceramics by hot pressing of $\text{HfB}_2\text{-(SiO}_2\text{-C)}$ composite powder synthesized by the sol-gel method. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. 63 [1]. 1–15. doi: 10.1134/S0036023618010187.

Разрез MnS-BaPr₂MnS₅: эксперимент и расчеты

Л.Н. Мони́на, А.А. Игна́тьева

Тюменский государственный университет, Тюмень. 625003, Володарского, 6

эл. почта: monina83@yandex.ru

Сочетание экспериментальных и расчетных методов при изучении фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм является актуальной задачей физической химии. Уравнения Ван Лаара, Шредера–Ле Шателье, Васильева, Ефимова–Воздвиженского и мн. др. [1] широко используются для расчета линий ликвидуса и координат эвтектических точек бинарных сульфидных систем. В данной работе в качестве объекта исследования был выбран квазибинарный разрез MnS-BaPr₂MnS₅, принадлежащий тройной системе MnS-Pr₂S₃-BaS. В разрезе изучены выборочные составы методами микроструктурного (МСА), рентгенофазового (РФА) и термического анализов. Экспериментально установлен эвтектический характер взаимодействия в системе MnS-BaPr₂MnS₅. Фаза сложного сульфида BaPr₂MnS₅ плавится перитектически с образованием твердой фазы γ -Pr₂S₃ и жидкости при температуре ориентировочно 1440 К. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии проб образцов состава 10 и 33.3(3) мол. % BaPr₂MnS₅ тепловой эффект плавления эвтектической смеси кристаллов MnS + BaPr₂MnS₅ зафиксирован при 1392 К. По совокупности данных по микроструктуре образцов, содержащих 30, 33.3(3) и 40 мол. % BaPr₂MnS₅, эвтектический состав ориентировочно принят равным 38 мол. % BaPr₂MnS₅. Эвтектика мелкозернистая с размером зерен не более 5 мкм. По уравнению Шредера–Ле Шателье проведены расчеты координат эвтектической точки на основании данных по температуре плавления и составу эвтектики. Расчеты производили отдельно по литературным данным по теплотам и температурам плавления фаз MnS и Pr₂S₃ [2-5].

Таблица

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений координаты эвтектической точки в системе MnS-BaPr₂MnS₅

Экспериментальные данные, используемые в расчете	Расчетные значения по уравнению Шредера–Ле Шателье	
62 мол. % MnS – 38 мол. % BaPr ₂ MnS ₅ , T _{пл.эвт.} = 1392 К	T _{пл.эвт.} = 1463 К	56 мол. % MnS – 44 мол. % BaPr ₂ MnS ₅
	T _{пл.эвт.} = 1575 К	76 мол. % MnS – 24 мол. % BaPr ₂ MnS ₅

Расчетные данные близки с экспериментальными, если вычисления проводить по данным для MnS. Завышенные значения по расчетной температуре плавления эвтектики связаны именно с низкой температурой перитектического разложения фазы BaPr₂MnS₅, которая и «тянет» на уменьшение экспериментальную температуру эвтектики.

Литература

- [1] Андреев О.В., Мони́на Л.Н., Андреев В.О., Елышев А.В., Митрошин О.Ю. Фазовые равновесия, синтез, структура фаз в системах сульфидов 3d- 4f- элементов: учебное пособие. Тюмень: Издательство ТюмГУ, 2014. 512 с.
- [2] Андреев О.В., Мони́на Л.Н. Фазовая диаграмма системы MnS – Pr₂S₃ // *Журн. неорганич. химии*. 2010. 55 [4]. 658-661.
- [3] Н.А. Хри́тохин. Термодинамическая оценка теплот плавления сульфидов ЩЗМ и РЗМ / Н.А. Хри́тохин, О.В. Андреев, А.С. Коротков, О.Ю. Митрошин. *Сб. мат-лов I Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах»*. 2002. С. 369 (11-15 ноября, г. Воронеж).
- [4] Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т.5. М.: Мир, 1985. 360 с.
- [5] Ефимов Н.К. Свойства неорганических соединений. Л.: Химия, 1983. 392 с.

Взаимодействие биогенного гидроксиапатита с титановыми имплантатами

О.Н. Мусская¹, В.К. Крутько¹, А.И. Кулак¹, В.В. Казбанов², А.А. Гайдаш²

¹ ИОНХ НАН Беларуси, Минск, 220072, Сурганова, 9/1

² РНПЦ детской хирургии, Минск, 220013, пр. Независимости, 64

эл. почта: musskaja@igic.bas-net.by

Биогенный гидроксиапатит (ГА) – основной неорганический компонент костной ткани. Структура и фазовый состав биогенного ГА отличается от синтетического аналога и определяется составом биологических жидкостей, в которых растут апатитные кристаллы. При замене поврежденной костной ткани обычно применяют титановые имплантаты, которые частично подвергаются коррозии в биологических средах. При этом в области, пограничной с имплантатом, локально изменяется рН и состав биологических жидкостей, что влияет на физико-химические свойства ГА. В связи с этим целью работы было изучение взаимодействий биогенного ГА с титановыми имплантатами.

В качестве объектов исследования использовали образцы бедренной кости кроликов шиншилла: 1) контрольные, 2) при регенерации под сгустком, 3) при регенерации в контакте с титановыми (марка ВТ-6) имплантатами, 4) при регенерации в контакте с титановыми имплантатами, покрытыми синтетическим ГА.

Согласно данным РФА неорганическая составляющая костной ткани представляет собой нестехиометрический ГА (н-ГА) и карбонатгидроксиапатит (к-ГА) с размером кристаллитов 10–13 нм. Данные ИК спектроскопии свидетельствуют о том, что кристаллическая решетка апатитовой фазы искажена за счет изоморфных замещений ОН групп (А-тип) и PO_4 групп (Б-тип) на карбонатные группы: полосы при 1545 см^{-1} (колебания связей С-О к-ГА типа А), 1465 и 1410 см^{-1} (колебания связей С-О к-ГА типа В), а также при 873 см^{-1} (колебания связей О-С-О к-ГА типа В).

Кроме н-ГА и к-ГА, костная ткань содержит 7–11% адсорбированной воды и 37–53% органической фазы, что подтверждается результатами ДТА и ИК спектроскопии. Интенсивные полосы в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями ассоциированных О-Н и N-H групп в трехмерной структуре коллагена, а также наличием адсорбированной воды. Полосы при 2927 и 2856 см^{-1} соответствуют колебаниям С-Н групп полипептидной цепи, а при 1745 см^{-1} – колебаниям С=О и N-H групп аминокислотного остатка глицина в первичной структуре белка.

При регенерации костной ткани под сгустком по сравнению с контролем заметно снижается содержание органической составляющей, при этом деформационные колебания фосфатных групп минеральной фазы смещаются и становятся более разрешенными. Похожая тенденция наблюдается и в случае имплантации титана, что свидетельствует об охрупчивании кости.

На ИК спектрах костных образцов вблизи титановых имплантатов, покрытых синтетическим ГА, становятся более разрешенными полосы колебаний фосфатных групп, а также повышается содержание органической фазы, что свидетельствует об активной регенерации кости. Причем в данном случае фазовый состав и морфология костной ткани наиболее близки к контрольному образцу.

Таким образом, имплантация титана в костную ткань приводит к искажению кристаллической решетки апатитовых кристаллов, а использование титановых имплантатов, покрытых синтетическим ГА, способствует ускорению восстановления костной ткани с ростом биогенного ГА.

Работа выполнена при поддержке программы ГПНИ «Химические технологии и материалы» (подпрограмма 2.1).

Кальцийфосфатные материалы для 3D-печати

О.Н. Мусская¹, В.К. Крутько¹, А.И. Кулак¹, С.А. Филатов², Е.В. Батырев²

¹ ИОНХ НАН Беларуси, Минск, 220072, Сурганова, 9/1

² ИТМО НАН Беларуси, Минск, 220072, П. Бровки, 15

эл. почта: *musskaja@igic.bas-net.by*

Развитие аддитивных технологий открывает широкие возможности в медицине при создании искусственных аналогов поврежденных тканей и органов с помощью методов 3D печати. В настоящее время в качестве биоматериалов для лечения твердых тканей особое место занимают материалы на основе фосфатов кальция [1]. В связи с этим целью данной работы было получение и изучение физико-химических свойств пластичных кальцийфосфатных композиций с регулируемой скоростью затвердевания.

Ранее нами [2] было показано, что на основе гелей фосфатов кальция (гидроксиапатита – ГА, трикальцийфосфата – α -ТКФ) могут быть получены твердеющие кальцийфосфатные цементы с варьируемыми временем схватывания и прочностью. Наибольшей прочностью характеризовались твердеющие материалы, содержащие кислые фосфаты кальция. Однако такие композиции не обладали текучестью, поэтому были непригодными для использования при печати материалов с заданной формой. В связи с этим в состав твердеющих кальцийфосфатных композиций вводили водорастворимые биосовместимые полимерные связующие – порошок полиэтиленгликоля (ПЭГ) либо 10% раствор поливинилового спирта (ПВС). Полимер добавляли в 35% пасту ГА/ α -ТКФ в количестве 0,3–12,0% (в пересчете на сухое вещество).

Кальцийфосфатные композиции, содержащие ПЭГ, схватываются в течение 5–15 мин, а после затвердевания характеризуются заметной объемной усадкой 55–60%, общей пористостью 10–24%. Было установлено, что максимальной прочностью (1,8 МПа) обладают образцы, содержащие 2% ПЭГ.

Введение в состав кальцийфосфатных композиций 10% раствора ПВС повышает их время схватывания до 20–80 мин. После затвердевания происходит усадка образцов в 2 раза (по объему). При этом образцы достигают статической прочности 5,4 МПа при пористости 10–35%. Выявлено, что с ростом массовой доли ПВС в материале от 0,3 до 0,9% прочность цемента возрастает в 4,5 раза. Дальнейшее увеличение массовой доли ПВС до 1,7% приводит к заметному падению прочности (до 1 МПа).

С целью упрочнения кальцийфосфатных композиций с полимерными связующими в их состав вводили добавку 24–33% гидрофосфата кальция со структурой монетита. Установлено, что при соотношении сухое вещество/вода 1,0:(1,2–1,3) такие материалы схватываются в течение 1 мин, а после затвердевания дают меньшую усадку (до 40%), при этом прочность возрастает до 5,8 МПа (с ПЭГ) и 7,1 МПа (с ПВС).

Таким образом, кальцийфосфатные материалы с полимерными связующими обладают текучестью, хорошо формируются, не деформируются при последовательном нанесении слоями толщиной 1–2 мм, что представляет значительный интерес для их использования в 3D печати при создании остеопластических биоматериалов.

Работа выполнена при поддержке программы ГПНИ «Химические технологии и материалы» (подпрограмма 2.1).

Литература

[1] О.Н. Мусская, А.И. Кулак, В.К. Крутько, Ю.А. Лесникович, В.В. Казбанов, Н.С. Житкова. Получение биоактивных мезопористых кальцийфосфатных гранул. *Неорганич. матер.* 2018. 54 [2]. 146-153.

[2] О.Н. Мусская, В.К. Крутько, А.И. Кулак. Физико-химические свойства цементов на основе суспензий фосфатов кальция. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* 2017. 9. 317-322.

Влияние состава полученных материалов $\text{TlGaSe}_2:\text{Tm}$ на их физические свойства

С.Н. Мустафаева¹, С.М. Асадов², Э.М. Керимова¹

¹ ИКНХ НАНА, Баку, 1143, пр. Г. Джавида 113

² ИФ НАНА, Баку, 1143, пр. Г. Джавида 131

эл. почта: solmust@gmail.com

Соединения TlGaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) принадлежат к классу соединений с квазидвумерной кристаллической структурой [1]. Цель настоящей работы – изучение влияния состава полученных слоистых кристаллов $\text{TlGaSe}_2:\text{Tm}$ ($x = 0.001; 0.005; 0.01$ и 0.02) на их диэлектрические свойства и установление механизма переноса заряда в переменных электрических полях радиочастотного диапазона.

Были синтезированы образцы на основе слоистого TlGaSe_2 , легированные тулием Tm (где концентрация Tm составляла $x = 0.001; 0.005; 0.01$ и 0.02). Из полученных поликристаллических образцов методом Бриджмена были выращены монокристаллы соответствующих составов [1]. Фазовый состав образцов $\text{TlGaSe}_2:\text{Tm}$ был изучен методом рентгенофазового анализа. В $\text{TlGaSe}_2:\text{Tm}$ изучены диэлектрические свойства в переменных электрических полях частотой $f = 5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц.

Установлены релаксационный характер диэлектрической проницаемости, природа диэлектрических потерь, а также прыжковый механизм переноса заряда в образцах $\text{TlGaSe}_2:\text{Tm}$.

Показано, что в $\text{TlGaSe}_2:\text{Tm}$ с увеличением концентрации тулия (x) среднее расстояние и время прыжков носителей заряда уменьшаются, а проводимость на переменном токе и плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми увеличиваются.

Параметры локализованных состояний в кристаллах $\text{TlGaSe}_2:\text{Tm}$, полученные из высокочастотных диэлектрических измерений

Состав образца, мол. %	$N_F, \text{эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$	$\tau, \text{с}$	$R, \text{Å}$	$\Delta E, \text{эВ}$	$N_t, \text{см}^{-3}$
TlGaSe_2	10^{18}	6.0×10^{-8}	190	0.070	7×10^{16}
99% TlGaSe_2 + 1%Tm	3×10^{18}	5.5×10^{-8}	187	0.024	7.2×10^{16}
98% TlGaSe_2 + 2%Tm	1.6×10^{19}	5.0×10^{-8}	186	0.005	8×10^{16}

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект №5. EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017).

Литература

[1] М.М. Асадов, С.Н. Мустафаева. Диэлектрические и оптические свойства синтезированных твердых растворов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{S}_2$ ($x = 0; 0.001; 0.005$ и 0.01). *Неорган. материалы*. 2013. 49 [12]. 1271-1276.

Твердофазный синтез смесей в системе CaB₆-TiB₂

Д.Д. Несмелов, Д.П. Данилович, С.С. Орданьян

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

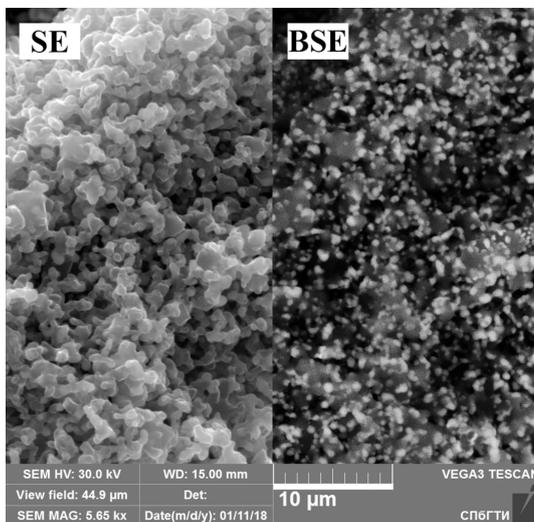
эл. почта: dnesmelov@yandex.ru

Гексаборид кальция обладает интересным сочетанием высокой твёрдости ($H_v=26$ ГПа) и низкой плотности ($\rho_{CaB_6}=2,43$ г/см³), что ниже плотности карбида бора ($\rho_{B_4C}=2,52$ г/см³). CaB₆ стоек к воздействию агрессивных сред, а также обладает высоким сечением захвата тепловых нейтронов. В композициях с другими тугоплавкими соединениями (в частности, TiB₂) объёмные изделия из CaB₆ можно получать методом горячего прессования [1]. Условием достижения высокого уровня свойств керамики в системе CaB₆-TiB₂ является равномерное распределение высокодисперсных структурных составляющих. Сложность получения равномерно распределённых в объёме частиц высокотвёрдых CaB₆ и TiB₂ диктует необходимость поиска доступных способов их совместного синтеза.

В настоящей работе синтезировали гетерофазные смеси в системе CaB₆-TiB₂ в соотношении 1:1, 3:2 и 4:1 восстановлением карбоната кальция и диоксида титана карбидом бора [2] по схеме:



Смешение и помол исходных компонентов проводили в вибромельнице мелющими телами из B₄C. Синтез осуществляли в вакуумной печи сопротивления СШВЛ 1.2.5/25 при температуре изотермической выдержки 1650 °С в течение 1 и 2 ч. Синтезированные



порошки исследовали с помощью рентгенофазового анализа (Rigaku SmartLab 3, CuK α излучение, Ni-фильтр, шаг 0,01 °), микрорентгеноспектрального анализа (Tescan Vega 3SBU с приставкой Aztec Energy Advanced), а также анализа дисперсности методом лазерной дифракции в жидкости (Shimadzu 7500 SaldNano).

По данным РФА в синтезированных порошках присутствовали только фазы боридов CaB₆ и TiB₂. Элементный анализ зафиксировал примесь кислорода в пределах 1 % масс. На рисунке 1 представлены SEM-снимки одного и того же участка смеси CaB₆- 50 % масс. TiB₂ во вторичных электронах (SE) и обратно-рассеянных электронах (BSE). Частицы порошка состоят из равномерно распределённых зёрен CaB₆ (тёмные участки на снимке в BSE) и TiB₂ (светлые участки). При этом размер зёрен TiB₂ составляет 0,1 – 1 мкм. Лазерный анализ дисперсности показал нормальный характер распределения всех синтезированных смесей и увеличение среднего диаметра частиц с ростом длительности изотермической выдержки от $d = 1 - 3$ мкм (выдержка 1 ч) до $d = 3 - 7$ мкм (выдержка 2 ч).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-03-00863/18) с использованием оборудования инженерингового центра СПбГТИ(ТУ).

Литература

- [1] S. Zheng, G. Min, Z. Zou et al. Synthesis of calcium hexaboride powder via the reaction of calcium carbonate with boron carbide and carbon. J. Am. Ceram. Soc. 2001. 84[11]. 2725-2727.
 [2] T.I. Serebryakova, L.F. Ochkas, T.I. Shaposhnikova et al. Influence of addition of calcium hexaboride on the structure and properties of hot-pressed titanium boride ceramic. Powder Metall. Met. Ceram. 1998 37[9-10]. 507-511.

Синтез смеси эвтектического состава в системе $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$

Д.Д. Несмелов, О.А. Кожевников, Е.С. Новоселов, С.С. Орданьян, Н.К. Голубева
СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26
эл. почта: dnesmelov@yandex.ru

Эвтектические композиции в системах $\text{LaB}_6\text{-Me}^d\text{B}_2$ [1] обладают высоким уровнем термоэмиссионных свойств. Получение эффективных поликристаллических термокатодов на основе $\text{LaB}_6\text{-Me}^d\text{B}_2$ возможно спеканием порошковых смесей с равномерным распределением частиц обеих фаз в объеме, что сложно обеспечить традиционными способами механического перемешивания компонентов. Совместный синтез компонентов композиционного материала позволяет минимизировать размер структурных составляющих и добиться более равномерного распределения частиц.

В данной работе получение порошковой композиции в системе $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$, соответствующей составу эвтектики (79,3 % масс. LaB_6), проводили в две стадии:

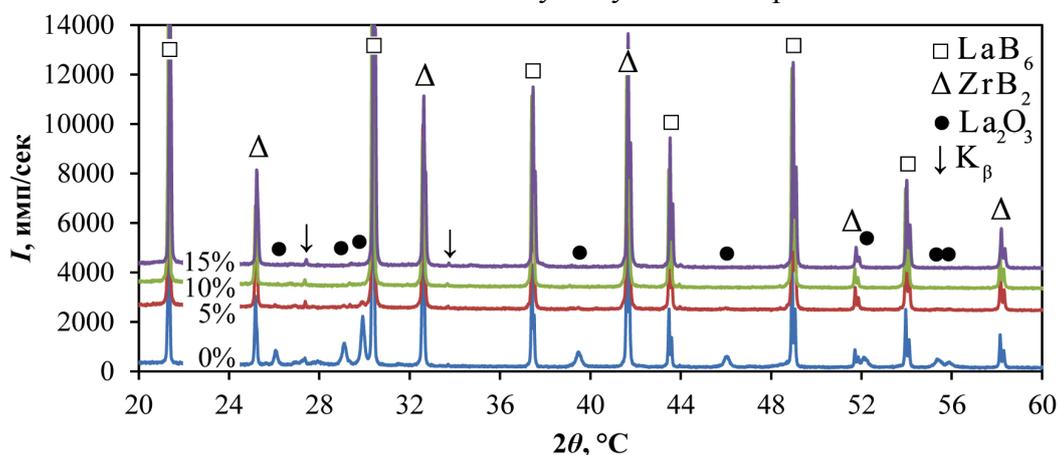
1) совместное осаждение смеси $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ гидроксидом аммония из водных растворов соответствующих нитратов в суспензии элементарного бора;

2) синтез смеси боридов боротермическим восстановлением оксидов по схеме:



Для исследования влияния потерь бора (частичное растворение и испарение в процессе синтеза) на полноту протекания реакции проводили серию синтезов с добавлением избытка бора от 0 до 15 % масс. с шагом 5%. Синтез осуществляли в вакуумной печи СШВЛ 1.2.5/25 при температуре изотермической выдержки 1650 °С в течение 2 ч. Исследовали фазовый (Rigaku SmartLab 3, $\text{CuK}\alpha$ излучение, Ni-фильтр, шаг 0,01 °) и элементный (Tescan Vega 3SBU + Aztec Energy Advanced) состав полученных смесей, а также распределение частиц по размерам (Shimadzu 7500 SaldNano).

По данным РФА (рис.) во всех синтезированных порошках присутствовали фазы LaB_6 и ZrB_2 . Дифракционные максимумы La_2O_3 хорошо заметны в спектре смеси без добавления избытка бора (0%). В смеси с 5% избытка В пики La_2O_3 по интенсивности близки к фону. При 10% и 15% избытка В пики La_2O_3 отсутствуют в спектре.



По данным EDX, наименьшее содержание кислорода (менее 2% вес.) фиксируется в смесях с 10% и 15% избытка бора. Соотношение La:Zr соответствует эвтектической концентрации. Средний диаметр частиц всех смесей лежит в пределах 5 - 7 мкм.

Работа выполнена на оборудовании инженерингового центра СПбГТИ(ТУ).

Литература

[1] Т.Е. Zapadaeva, Е.Е. Nikolaeva, S.S. Ordan'yan et al. Emissivity and specific electrical resistivity of compositions in the $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ system. Sov. Powder Metall. 26 [7] (1987) 581-583.

Синтез и свойства наноструктурированных материалов в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Е.А. Никитина, С.Г. Изотова, Р.Ш. Абиев

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский просп., 26

эл. почта: foxlizan@yandex.ru, izotovasv@gmail.com.

Поиск эффективных методов синтеза наноструктурированных порошков оксидов металлов со сравнительно узким распределением частиц по размерам и высокой площадью поверхности до сих пор продолжает оставаться актуальным для последующего практического использования, например, в качестве катализаторов [1], красящего пигмента и др. Наиболее перспективными в этом плане представляются синтез в условиях растворного горения, а также синтез в условиях непрерывного струйного столкновения растворов реагентов. В данной работе сделана попытка изучения влияния состава исходной реакционной смеси и условий синтеза на процесс формирования и свойства нанокристаллов в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, их размер и микроструктуру получаемой композиции.

Синтез методом растворного горения проводили из водных растворов солей $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и их эквимольной смеси. Соотношение топливо (мочевина, глицин или лимонная кислота)/нитрат варьировали от 0,1 до 1,4. Синтез в струйном микрореакторе проводили осаждением с помощью NH_4OH и NaOH из водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур от 25 до 100°C. Образцы охарактеризовали методом ИК спектроскопии (в таблетках KBr на Shimadzu IR-Tracer 100 в диапазоне 350-4000 cm^{-1}), с помощью элементного анализа на EDX-8000, рентгеновской дифрактометрии на Rigaku SmartLab 3, методом СЭМ, а также с помощью ДТА, ТГА, ДТГА на приборе DTG-60A.

Элементный анализ свидетельствует о том, что содержание Cr_2O_3 в конечном продукте в зависимости от природы топлива составляет 95,5-97,0% (масс.), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 96,7\text{-}97,7\%$, в составе твердого раствора $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 46,6\%$ (масс.), $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 51,7\%$ (масс.). По данным рентгенофазового анализа Cr_2O_3 соответствуют модификации – эсколаит. Природа формируемого Fe_2O_3 зависит от условий синтеза – гематиту и маггемиту в зависимости от вида топлива в условиях растворного горения, но аморфному гидроксиду, переходящему в гематит при последующей термообработке вне зависимости от природы осадителя - в микрореакторном синтезе. Твердый раствор $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ близок к структуре хромита. Размеры кристаллитов лежат в диапазоне от 13 до 41 нм в незначительной зависимости от вида топлива, температуры и мольного соотношения топлива/нитрат. В ИК спектрах образцов обнаружены полосы, подтверждающие формирование структуры эсколаита, гематита и маггемита. При избытке топлива в спектрах появляются полосы вследствие возможной адсорбции на поверхности полученных образцов продуктов горения, природа которых зависит от вида топлива, а при недостатке топлива - пики не полностью прореагировавших нитрат-ионов. Изменение природы осадителя свидетельствует о разной степени поглощения свежееобразованной поверхностью аморфного гидроксида железа углекислого газа. Термический анализ свидетельствует о наличии экзо-эффектов в интервале 300-455°C при синтезе эсколаита с лимонной кислотой; 252-492°C- в образцах с мочевиной, 269-360°C –с глицином, 309-363°C –с лимонной кислотой при синтезе Fe_2O_3 , а также в интервале 200-315°C при синтезе твердого раствора. Эффекты сопровождаются одновременным незначительным уменьшением массы, что не противоречит предположению о возможности адсорбции на поверхности оксидов продуктов горения.

Анализ экспериментальных данных позволил определить наиболее оптимальные условия синтеза наноструктурированных Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от условий синтеза, температуры и природы реакционной среды.

Литература

[1] М.А. Шуваева, Г.С. Литвак, В.А. Варнек, Г.А. Бухтиярова // Кинетика и катализ, 2009, т. 50, № 6, с. 910-913.

Получение и исследование коллоидных квантовых точек халькогенидов кадмия

П.А. Оленева, А.А. Митрофанов, Е.М. Барановский

Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская набережная 7–9

эл. почта: oleneva.polina@list.ru

Квантовые точки (КТ) — полупроводниковые наночастицы, движение электрона в которых ограничено по всем трём направлениям, — вследствие квантово-размерных эффектов обладают уникальными магнитными, химическими, оптическими и электронными свойствами. КТ могут быть синтезированы для различных типов полупроводниковых материалов. Особый интерес представляют халькогенидные нанокристаллы ввиду ряда преимуществ: широкая полоса возбуждения, узкий симметричный пик флуоресценции, высокая яркость флуоресценции, определяемая высоким значением коэффициента экстинкции и большим квантовым выходом, высокая фотостабильность, что позволяет использовать источник возбуждения высокой мощности [1].

Известно большое количество способов синтеза квантовых точек. Однако получение КТ с заданными свойствами и узким распределением по размеру представляет собой довольно сложную задачу. Нами был разработан новый простой и экологичный способ получения квантовых точек в высококипящем растворителе посредством введения порошкообразного прекурсора халькогена в раствор стеарата кадмия. В качестве такого растворителя мы выбрали N-гексадекан, который, кроме того, более стабилен в атмосфере воздуха, чем стандартные ТОРО или ОДЕ. В качестве поверхностно-активного вещества вместо гексилфосфоновой или тетрадецилфосфоновой кислот мы использовали стеариновую кислоту — одну из самых распространённых в природе жирных кислот. Прекурсором кадмия служил ацетат кадмия.

В ходе работы был так же осуществлён систематический подход к изучению получаемых нанокристаллов. В первую очередь речь идёт о кинетическом рассмотрении образования кристаллов: установлении скорости роста частиц и представлении её как зависимости от температуры. Далее с позиции термодинамики была изучена структура синтезированных нанокристаллов, а именно получена информация о кристаллической фазе КТ с помощью РФА, вычислена постоянная решётки, установлена и рассмотрена наиболее стабильная форма. Проблема с химическим анализом синтезированных образцов (качественный и количественный состав наночастиц) была решена с помощью метода высокотемпературной масс-спектрометрии.

Исследования были проведены на базе ресурсных центров СПбГУ: ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования», междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии», ресурсного образовательного центра по направлению «Химия», ресурсного центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

Литература

[1] Panneerselvam A., Green M. Recent advances in quantum dot synthesis. *Nanoscience*. 2013. 1. 208–243.

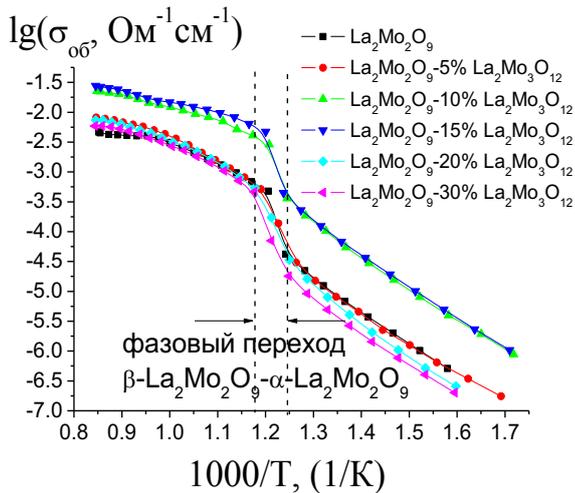
Гетерогенное допирование как способ модификации функциональных свойств кислород-ионного проводника $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Г.С. Партин, И.Е. Анимица, Н.А. Кочетова

УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

эл. почта: grigory.partin@urfu.ru

При разработке среднетемпературных (500-700 °С) твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) требуется решить целый комплекс задач, в число которых входит подбор стабильно работающего твердого электролита, надежно сопрягаемого с электродами. Фазы семейства LAMOX, впервые изученные группой Lacorre в 2000 году [1], обладают относительно высокими значениями кислород-ионной проводимости – около $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 800 °С для родоначальника семейства $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, что создает предпосылки разработки ТОТЭ с твердыми электролитами на основе фаз LAMOX.



В данной работе впервые реализован метод гетерогенного допирования димолибдата лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, в результате чего были получены композиционные системы со значимым уровнем ионной проводимости в области средних температур. В качестве инертной добавки использовалась фаза $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, проводимость которой на 2-3 порядка величины ниже, чем у матричной фазы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Достижение высоких значений ионной проводимости в исследуемых системах связано с так называемым композиционным эффектом, который заключается в увеличении ионной

проводимости солей или оксидов, допированных инертным дисперсным оксидом.

Поликристаллические образцы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и композиты $\{(100-x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - x\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\}$, где $x = 0; 5; 10; 15; 20; 30$ мол. %, были получены твердофазным методом, фазовый состав установлен методом РФА. Электропроводность спеченных керамических образцов измерялась методом электрохимического импеданса на переменном токе в частотном интервале 500 Гц-3 МГц в режиме охлаждения (900-300 °С, скорость охлаждения 1 °С/мин). На зависимостях можно видеть, что объемная проводимость композитов с $x = 10$ и 15 мол. % выше проводимости матричной фазы приблизительно на порядок величины, что свидетельствует о наличии композиционного эффекта. Но инертная добавка $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ не способствует подавлению фазового перехода $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \leftrightarrow \alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (наблюдается только его сдвиг по оси обратной температуры), а высокопроводящая фаза $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ не стабилизируется при комнатной температуре, как в некоторых случаях гомогенного допирования $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, например, при замещении части Мо на W. Ионный тип проводимости и в композитах остается доминирующим в широком интервале парциальных давлений кислорода $P_{\text{O}_2} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ атм} - 0,68 \text{ атм}$.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 4.2288.2017/4.6.

Литература

[1] F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Lacorre. Crystal Structure of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, a New Fast Oxide-Ion Conductor. *Chem. Mater.* 2000. 12. 2575-2580.

Адсорбция органических соединений на силикагелях с привитыми хелатами ацетоуксусного эфира

Е. А. Пахнutowa, Ю. Г. Слижов

НИ ТГУ, Томск, 634050, пр. Ленина, 36

эл. почта: *pakhnutovae@mail.ru*

Изучение физико-химических свойств химически привитых поверхностных слоев является одним из важнейших направлений исследования в области модифицированных комплексами металлов материалов и хроматографических сорбентов на их основе. Тенденции к сокращению времени анализа и повышению эффективности разделения, появление новых и более сложных для определения веществ предъявляют новые требования к проведению современного газохроматографического анализа и обуславливают актуальность синтеза и исследования свойств новых сорбционных материалов.

Объектами исследования в работе выбраны силикагели марки Силохром С-120 и Силипор 200, химически модифицированные этилацетоацетатами никеля, кобальта и меди.

Оценку параметров пористой структуры и площади удельной поверхности сорбентов проводили с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора «TriStar II (3020)», термическую устойчивость определяли по результатам термического анализа на приборе «Netzsch STA 449 C» в интервале температур 25-1000 °С. Структуру химически модифицированных кремнезёмов оценивали по ИК-спектрам, полученным на спектрофотометре «Agilent Technologies 660 FTIR». Морфологию поверхности до и после модифицирования изучали методом растровой электронной микроскопии на приборе «НИТАСНИ ТМ 3000» с микроанализатором «QUANTAX 70».

Газохроматографическим методом на исследуемых материалах на основе SiO₂ изучали адсорбцию различных тестовых соединений: предельных и ароматических углеводородов, кетонов, спиртов, нитросоединений. Исследования проводили на газовом хроматографе «Chrom 5» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме.

Основными определяемыми из эксперимента величинами являлись удельные объемы удерживания, отнесенные к единице поверхности адсорбента $V_{g,1}$, которые при малых объемах вводимой пробы представляют собой константы Генри адсорбции $K_{1,C}$ (см³/м²). Термодинамические характеристики адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta S_{1,C}$ рассчитывали, исходя из линейной зависимости:

$$\ln K_{1,C} = \frac{q_{dif,1}}{RT} + \frac{\Delta S_{1,C}}{R} + 1$$

Для всех сорбентов наблюдается линейная зависимость между $\ln K_{1,C}$ и $1000/T$ и монотонное уменьшение значений $K_{1,C}$ с ростом температуры. Варьирование иона металла в составе модифицирующего комплекса способствует повышению констант Генри адсорбции, термодинамических параметров удерживания неполярных органических соединений в ряду этилацетоацетат никеля < этилацетоацетат кобальта < этилацетоацетат меди. В случае n-алканов незначительное увеличение $K_{1,C}$ при близких значениях удельного удерживаемого объема адсорбатов, способного только к дисперсионным взаимодействиям, обусловлено снижением площади удельной поверхности хелатсодержащих адсорбентов в результате модифицирования SiO₂.

Модифицирование адсорбентов хелатами металлов в случае адсорбции полярных органических соединений (этанол, бутанон-2, нитропропан) за счет увеличения силы межмолекулярных взаимодействий сорбент-сорбат способствует росту констант Генри, $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta S_{1,C}$, при этом силикагели со слоями этилацетоацетата меди отличаются их самыми высокими значениями.

Экспериментальное изучение плавления в системе MgO-CeO₂

В. Петухов, Т. Фаляхов, М. Шейндлин

Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, с.2

эл. почта: sheindlin@yandex.ru

Известные данные по параметрам фазовых равновесий системы MgO-CeO₂ базируются на весьма скудном экспериментальном материале. Соответствующие диаграммы, представляющие собой, в основном, расчетно-теоретический анализ кривых фазового равновесия, приведены в работах [1-3]. Тем самым существовала настоятельная необходимость экспериментального определения параметров фазовых переходов в этой системе. Методика экспериментов состояла в нагреве образца импульсом лазера постоянного действия длительностью порядка 1 с. При этом регистрировалась термограмма нагрева с помощью полихроматического пирометра, проводилась и скоростная киносъемка поверхности образца. Необходимо было, также, уточнить и температуры плавления чистых оксидов: MgO и CeO₂ – первого, имеющего весьма высокую температуру плавления и высокое давлением пара вблизи температуры плавления, а второго из-за склонности к значительной потере кислорода даже при нагреве в кислородосодержащей среде. Были изготовлены образцы смешанного оксида MgO – CeO₂ составов в диапазоне 10-50 моль% CeO₂. Для этих составов были измерены температуры ликвидуса и эвтектики, составившей 2430 К, что почти на 100 К выше оценки, сделанной в [3] а измеренные температуры ликвидуса позволили сделать оценку эвтектического состава, который оказался близким к 52 моль% CeO₂. Полученный результат резко контрастирует с имеющимся представлением [1-3] о фазовой диаграмме и, в частности, об эвтектическом составе.

Следует отметить, что исследование шлифа образца с 50 моль% CeO₂ после лазерного плавления показало характерную эвтектическую структуру а EDAX-анализ подтвердил сохранение исходного состава образца после переплава.

Литература

- [1] Zhang Hengzhong, Huntelaar M.E., Konings R.J.M., Cordfunke E.H.P., Melting Behaviour of Oxide Systems for Heterogeneous Transmutation of Actinides (Part 1. The systems Pu-Al-O and Pu-Mg-O), Report No. ECN-I-96-046, Nov.1996, Netherlands Energy Res. Found., Petten.
- [2] Bochvar Nataliya, Liberov Yurii, Fabrichnaya Olga, Ce-Mg-O (Cerium-Magnesium-Oxygen) In: Non-Ferrous Metal Systems. Part 4, Effenberg G., Ilyenko S. (ed.) Springer Materials, p. 230-236
- [3] Михайлов, Г.Г. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий с оксидными системами, содержащими РЗМ. Сообщение 3. Диаграммы состояния оксидных систем с Ce₂O₃ и CeO₂ / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, Л.А. Смирнов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 5-14. DOI: 10.14529/met150401

Синтез наночастиц диоксида ванадия различных морфологических типов и их практические применения

Ю.В. Петухова, А.Д. Сарновский-Гонсалес, И.А. Боярская,
М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская

СПбГУ, Институт химии, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб., 7/9

эл. почта: yulia.petukh.ova@yandex.ru

Диоксид ванадия является перспективным материалом для различных практических применений, т.к. он обладает уникальными свойствами, которые сильно зависят от морфологии оксида. Рассматривая функциональные особенности оксида с точки зрения кристаллической структуры, можно выделить четыре основные модификации VO_2 : $\text{VO}_2(\text{M})$, которая претерпевает фазовый переход полупроводник-металл (ФППМ) при относительно низкой температуре 68°C , обратимо превращаясь в $\text{VO}_2(\text{R})$, а также две слоистые модификации $\text{VO}_2(\text{A})$ и $\text{VO}_2(\text{B})$. При ФППМ резко изменяются электрические, магнитные и оптические свойства материала, что широко используется при изготовлении термодатчиков, термопереключателей и «умных» покрытий для оконных стекол. Слоистые структуры находят широкое применение в качестве электродов для Li-ионных батарей. Но характеристики любой кристаллической модификации можно варьировать путем изменения морфологии получаемых частиц [1], при этом основным изученным механизмом воздействия на этот параметр является допирование [2].

В данной работе показано, что контролировать кристаллическую структуру в процессе гидротермального синтеза можно с помощью введения зародышей со структурой, схожей со структурой требуемой фазы VO_2 . Методами СЭМ, РФА, EDX и ИК спектроскопии подтверждено, что продукт наследует структуру зародыша. Проведено исследование влияния термообработки на кристаллическую структуру немодифицированного диоксида ванадия, и отмечено появление пиков фазы $\text{VO}_2(\text{M})$, которую не получить в ходе гидротермального процесса, после выдерживания образца при 400°C в атмосфере гелия. Возможность регулирования именно формы и размера частиц исследована с применением агентов различной природы, механизм их действия проанализирован с помощью методов спектроскопии в УФ и видимой области (растворы для гидротермального синтеза) и ИК спектроскопии (полученные порошки). Также в работе обсуждены особенности электрохимических и оптических свойств диоксида ванадия различной морфологии. Для исследования перспективности применения наночастиц диоксида ванадия в составе покрытий на стекла, была создана модель комнаты, позволяющая регистрировать динамику нагрева помещения с использованием ИК-обогревателя, спектр излучения которого близок к спектру солнца. Показано, что на максимальном режиме работы прибора наблюдается уменьшение температуры комнаты на 10%, при этом степень выраженности данного изменения зависит от морфологического типа наночастиц.

Таким образом, в зависимости от планируемой области практического применения наночастиц диоксида ванадия может быть использован тот или иной морфологический тип, дополнительная настройка свойств возможна путем регулирования размеров частиц.

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-03-00167-а. Исследования выполнены на базе РЦ СПбГУ: «Геомодель», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

Литература

- [1] Yu.V. Petukhova, Osmolowskaya O.M., Osmolowsky M.G. The characteristics of semiconductor-to-metal transition in VO_2 of different morphology. *J. Phys. Conf. Ser.* 2015. 643.
- [2] Yu.V. Petukhova, L.D. Volkov, N.P. Bobrysheva, V.G. Semenov, M.G. Osmolowsky, and O.M. Osmolowskaya. Influence of iron ions on morphology and magnetic and electrical properties of vanadium dioxide. *Rus. J. Gen. Chem.* 2016. 86 [12] 2730–2731.

Исследование кристаллической структуры лигноцеллюлозного и крахмалсодержащего сырья

Е.М. Подгорбунских, Н.В. Булина, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский

ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18

эл. почта: podgorbunskikh@bk.ru

Реакционная способность полимеров растительного сырья во многом определяется его кристаллической структурой, соотношением упорядоченных и разупорядоченных областей [1, 2].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния механической активации на кристаллическую структуру лигноцеллюлозного и крахмалсодержащего сырья. Объектами исследования выступили: α -целлюлоза, нативная целлюлоза в составе растительного сырья (соломы пшеницы), коммерчески доступный крахмал (картофельный, кукурузный, тапиоковый) и крахмал, выделенный из семян гороха.

Методом полнопрофильного анализа Ритвельда были уточнены параметры и углы элементарной ячейки целлюлозы, установлено, что кристаллическая структура нативной целлюлозы соломы пшеницы преимущественно описывается моделью строения целлюлозы Ia. Для крахмалсодержащего сырья были установлены типы рентгенограмм крахмала. Картофельный крахмал относится к В-типу, характерному для клубней и плодов. Кукурузный и гороховый крахмал описывается характерным для зерновых крахмалов А-типом. Тапиоковый крахмал, являющийся промежуточными между А- и В-типами, дает типичную рентгеновскую картину С-типа. Считается, что гранулы крахмала С-типа имеют центральное ядро со структурой В-типа, окруженное оболочкой со структурой А-типа.

Изменение степени кристалличности лигноцеллюлозных образцов, обработанных на планетарном активаторе АГО-2, приводит к появлению на дифракционной картине диффузного гало. Для обработки данных порошковой рентгеновской дифракции использовались различные методы определения степени кристалличности: метод Сегала, метод Ритвельда и метод деконволюции с применением приближения Лоренца. Изменения физико-химических характеристик (степени кристалличности и размеров кристаллитов) происходят пропорционально дозе подведённой к материалу энергии [3].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 17-73-10223).

Литература

- [1] A.C. O'Sullivan. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*. 1997. 4. 173-207.
- [2] Robyt J.F. Starch: Structure, Properties, Chemistry, and Enzymology. Chapter 6.2 in *Glycoscience*. P. 1437-1472. / B. Fraser-Reid, K. Tatsuta, J. Thiem, et. al. (eds), 2008. 2946 p.
- [3] Подгорбунских Е.М., Булина Н.В., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Разупорядочение кристаллической структуры целлюлозы при механической активации. *Журнал структурной химии*. 2018. 59 [1]. 204-211.

Политермо-полибарическая растворимость в бинарных системах легкие фуллерены – *n*-гептан

Н.Е. Подольский¹, К.Н. Семенов¹, Н.А. Чарыков²

¹ СПбГУ, Институт химии, Санкт-Петербург, 198504, Университетский пр., 26

² СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: *npodolsky48@gmail.com*

Изучение фазовых равновесий в системах, содержащих фуллерены играет первостепенную роль в развитии способов кристаллизационного и экстракционного выделения последних из фуллереновой сажи или фуллереновой смеси, разработке методов хроматографического и предхроматографического разделения фуллеренов, для изучения гомогенных химических реакций с участием фуллеренов, а также для оптимизации методик применения фуллеренов в качестве наномодификаторов. Свидетельством актуальности данных исследований служит огромный массив имеющихся в литературе экспериментальных данных по изотермической растворимости легких фуллеренов: растворимость C_{60} изучена более чем в 150 растворителях, а C_{70} – в 40 растворителях, при

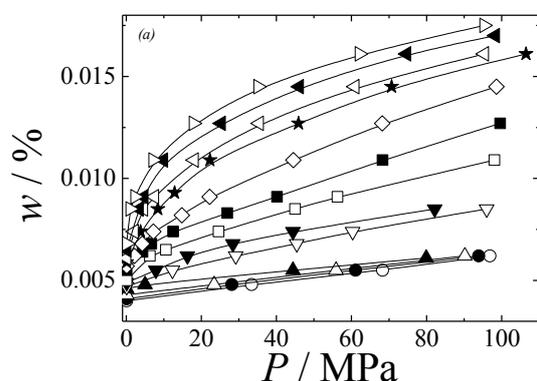


Рис. 1. Политермо – полибарическая растворимость в бинарной системе C_{60} – *n*-гептан в интервале давлений 0.1 – 100 МПа. (○) 298.3 К, (●) 303.3 К, (△) 308.3 К, (▲) 313.3 К, (▽) 318.3 К, (▼) 323.3 К, (□) 328.3 К, (■) 333.3 К, (◇) 338.3 К, (►) 343.3 К, (◄) 348.3 К, (◀) 353.3 К, (▷) 358.3 К.

этом изучены различные классы органических и неорганических растворителей [1-3]. Однако данные, посвященные изучению полибарической растворимости в системах, содержащих легкие фуллерены крайне ограничены: к настоящему времени изучено всего несколько систем – C_{60} -гексан, C_{60} -толуол, C_{60} -вода, C_{60} (C_{70}) – 1-гексанол, C_{60} (C_{70}) – *n*-нонан [1-3]. В данной работе изучены политермо-полибарические зависимости растворимости индивидуальных легких фуллеренов C_{60} и C_{70} в бинарных системах C_{60} – *n*-гептан и C_{70} – *n*-гептан в интервале давлений 0.1 – 100 МПа и в интервале температур 298 – 358 К. На основе дифференциально уравнения Ван-дер-Ваальса было проведено термодинамическое описание политермо-полибарических зависимостей растворимости и рассчитаны изменения молярного объема, энтропии, коэффициентов изотермической сжимаемости и изобарной теплоемкости в процессе растворения фуллерена с образованием бесконечно разбавленного раствора.

Литература

- [1] K.N. Semenov, N.A. Charykov, V.A. Keskinov, A.K. Piartman, A.A. Blokhin, A.A. Kopyrin. Solubility of light fullerenes in organic solvents. *J. Chem. Eng. Data*. 2010. 55. 13-36.
- [2] К.Н. Семенов, Н.А. Чарыков, В.Н. Постнов, В.В. Шаройко, И.В. Мурин Фазовые равновесия в системах, содержащих фуллерены как основа технологии получения и применения наноуглеродных материалов. *Успехи химии*. 2016. 85. 38-59.
- [3] K.N. Semenov, N.A. Charykov, E.R. López, J. Fernández, V.V. Sharoyko, I.V. Murin. Pressure dependence of the solubility of light fullerenes in *n*-nonane. *J. Chem. Thermod.* 2017. 112. 259-266.

Активное обучение линейнопараметризуемых межатомных потенциалов

Е.В. Подрябинкин, А.В. Шапеев

Сколковский институт науки и технологий, Москва, 121205, Нобеля, 3

эл. почта: e.podryabinkin@skoltech.ru

В последнее время для атомистического (молекулярного) моделирования всё чаще используются потенциалы межатомного взаимодействия на основе машинного обучения (или машиннообучаемые потенциалы – МОП). Их популярность растёт благодаря сочетанию высокой вычислительной производительности (сравнимой с эмпирическими потенциалами) с точностью первопринципных квантовомеханических моделей (чрезвычайно затратными в вычислительном плане). Функциональная форма таких моделей зависит от набора параметров, которые находятся, из требования близости предсказываемой энергии, сил, действующих на атомы, и/или напряжений, к соответствующим величинам рассчитанным на основе квантовомеханических моделей для некоторого набора атомных конфигураций (обучающей выборки).

Одной из главных проблем, с которой сталкиваются при практическом применении МОП, является проблема переносимости, связанная с их возможностью экстраполировать, т.е. давать достаточно точные предсказания за пределами обучающей выборки (например, предсказывать энергию образования двойных вакансий, когда в обучающей выборке представлены лишь конфигурации с одиночными вакансиями). Эту проблему можно интерпретировать как задачу построения такой обучающей выборки, чтобы при вычислении энергии, сил и напряжений не происходило экстраполяции. Даже в рамках одной конкретной задачи (например, расчёте тепловых колебаний атомов в кристаллической решётке методом молекулярной динамики), это представляет собой нетривиальную задачу. Причём, чем больше параметров у МОП, тем сложнее построить обучающую выборку более или менее равномерно заполняющую всё конфигурационное пространство без «дыр».

Применение подходов активного обучения для МОП позволяет решить две задачи. Во-первых, построить путём отбора из некоторого данного множества конфигураций в некотором смысле оптимальную обучающую выборку. Размер такой выборки будет минимальным (что позволяет уменьшить количество первопринципных расчётов и сократить время обучения), а обученный на ней МОП будет обладать максимальной переносимостью (которую только может обеспечить исходное множество конфигураций). Другая возможность, которую дают методы активного обучения – распознавание экстраполяции при вычислении энергии, сил и напряжений на основе МОП. При этом, как для решения обеих задач нет необходимости в данных первопринципных расчётов. Таким образом, если степень экстраполяции для некоторой конфигурации превышена можно включить её в тренировочное множество и переобучить модель, предварительно получив квантовомеханические данные для этой конфигурации. Такое применение активного обучения, например, во время молекулярной динамики, позволят обучать МОП на лету, полностью решая проблему переносимости.

Литература

- [1] [1] A.V. Shapeev. Moment tensor potentials: a class of systematically improvable interatomic potentials. *Multiscale Model. Simul.* 2016. 14(3), pp. 1153-1173.
- [2] [2] E.V. Podryabinkin and A.V. Shapeev. Active learning of linearly parametrizing interatomic potentials. *Computational Materials Science.* 2017. 140, pp. 171-180.

Энергетика кислородного разупорядочения в кобальтитах со структурой двойного перовскита

Б.В. Политов, А.Ю. Сунцов, И.А. Леонидов,
М.В. Патракеев, В.Л. Кожевников

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: politoffboris@yandex.com

Введение

На сегодняшний день вопрос экологически эффективного преобразования энергии топлива в электричество является особенно актуальным. Создание и коммерциализация твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) рассматривается как один из возможных путей решения данной проблемы. Кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где Ln – редкоземельный элемент, со структурой двойного перовскита являются перспективными для использования в качестве катодов ТОТЭ благодаря сочетанию электрокаталитической активности восстановления кислорода с высокими параметрами ионного и электронного транспорта. Установлено, что кислород-ионная проводимость в данных соединениях определяется концентрацией вакансий, возникающих в плоскостях CoO_4 за счет разупорядочения кислородной подрешетки [1]. Показано, что количество этих вакансий можно варьировать, путем избирательного замещения исходных катионов различными допантами [2]. Поэтому, установление закономерностей между энергетическими параметрами кислородного разупорядочения и катионным составом двойного перовскита является актуальной задачей.

Эксперимент и результаты

Сложные оксиды состава $\text{Pr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{BaCo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ были синтезированы глиcerin-нитратным методом. С помощью рентгеновской дифракции установлено, что полученные соединения являются однофазными. Дифрактограммы образцов проиндексированы в рамках пространственной группы $P4/mmm$. Методами кулонометрического титрования и термогравиметрии определено равновесное содержание кислорода δ в исследуемых кобальтитах как функция от температуры T и парциального давления O_2 в газовой фазе. В рамках номенклатуры Крегера-Винка предложена модель дефектной структуры для описания экспериментальных зависимостей $\delta=f(T, P_{\text{O}_2})$, определены термодинамические характеристики образования кислородных вакансий в слоях с кобальтом. На основании полученных данных рассчитаны зависимости их равновесных концентраций от внешних термобарических условий, результаты сопоставлены с ранее опубликованными для изоструктурных кобальтитов. Проведен анализ влияния катионного состава на степень кислородного разупорядочения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №16-33-60202

Литература

- [1] R.A. Cox-Galhotra, A. Huq, J. P. Hodges et al. An in-situ neutron diffraction study of the crystal structure of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ at high temperature and controlled oxygen partial pressure. *Solid State Ionics*. 2013. 249-250. 34-40.
- [2] A.Yu. Suntsov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov. Defect formation in double perovskites $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ at elevated temperatures. *Solid State Ionics*. 2015. 274. 17-23.

Механохимический метод модифицирования полиэтиленов и полиамидов

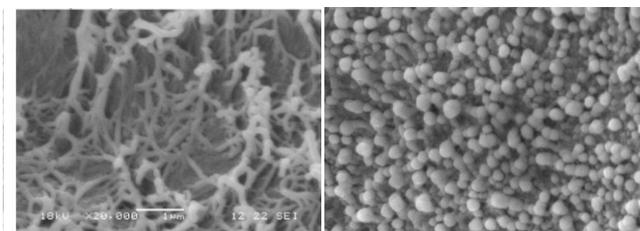
В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, А.А. Жданок, Л.К. Бердникова

ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18

эл. почта: v.a.poluboyarov@ngs.ru

Исследован механохимический метод получения порошковых композитов на основе полимеров и неорганических ультрадисперсных частиц и затем – пленок на их основе. В качестве полимерной матрицы использовали порошки линейного полиэтилена низкой плотности марок «Exxon Mobile™ LLDPE 6101 RQ», «Dowlex™ NG 2432» и полиамид «D 1894 A P 0-800 Griltex® EMS» (далее по тексту: PE, LL и PA, соответственно); в качестве неорганической составляющей – различные марки порошков CaCO_3 , SiO_2 , TiO_2 , природного слоистого минерала Na-монтмориллонита (бентонита). Смесь полимера и неорганического порошка (0,01-70 масс. %) обрабатывали в активаторах планетарно-центробежного типа в течение 20-60 секунд, из полученного композита различными методами формовали пленки толщиной 40-500 мкм.

Исследование пленок



х 20000

Рис. 1. SEM пленок на основе PE: слева – с добавкой 0,1% SiO_2 , справа - исходный

При увеличении в 10000-70000 раз видно, что композит кристаллизуется в виде объемных сеток с определенным размером кристаллизационной ячейки. На рис. 1 показаны микрофотографии пленок на основе PE с добавкой 0,1% SiO_2 (слева) и без добавок (справа). На рис. 2 показана текстура пленки на основе PA с добавкой 1% TiO_2 (AFM-изображение).

Было обнаружено, что изделия, полученные с использованием предварительной обработки смеси порошков в механохимических активаторах, обладают улучшенными барьерными и физико-механическими свойствами и более низкой себестоимостью.

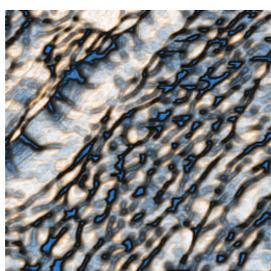


Рис. 2. Текстура пленки (20x20 нм) на основе PA с добавкой 1% TiO_2

Высококонцентрированные композиции можно применять в качестве мастербатчей для модифицирования полимеров, а композиции с низкими концентрациями неорганических добавок (до 10%) можно применять для непосредственного получения пленок и других изделий.

Для пленок на основе PE, LL, содержащих неорганические добавки TiO_2 , CaCO_3 , SiO_2 или бентонита 0,01-5%, газопроницаемость снижается до 30-56%; модуль упругости увеличивается до 24-60%; прочностные характеристики улучшаются до 15%.

Для пленок на основе PA, содержащих неорганические добавки TiO_2 в количестве 0,1-1%, газопроницаемость снижается в несколько десятков раз (по сравнению с исходным немодифицированным полиамидом).

Метод позволяет более качественно смешать и равномерно распределить гидрофильные неорганические частицы в гидрофобной матрице полимеров, значительно ускорить процессы диспергирования (по сравнению с диспергированием в расплаве), не применять дополнительных диспергирующих агентов, не использовать растворителей.

Влияние распределения примеси О на свойства политипов ZnS

И.С. Попов, А.Н. Еняшин

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: popov@ihim.uran.ru

Сульфид цинка (ZnS) принадлежит обширному классу II-VI полупроводников, имеющих разнообразное практическое применение. Одним из способов регулирования свойств таких материалов является допирование. В данной работе квантовохимическим методом SCC-DFTB нами проведено теоретическое исследование разных способов упорядочения примесного кислорода в кристаллических политипах ZnS и его влияние на их электронные и механические свойства.

Были рассмотрены ячейки идеальных кристаллов (вюрцита и сфалерита), а также четырёх смешанных политипов ZnS. Все модели содержали по 216 атомов и имели $12\ 3a \times 3a$ слоев вдоль направления c гексагональной ячейки. Примесь кислорода помещалась на позиции атомов S в концентрации 8.33% от всех узлов S. Данной концентрации было достаточно, чтобы полностью заместить атомы S в одном слое модельной элементарной ячейки. Помимо слоевого были рассмотрены способы случайного и кластерного распределения атомов O в той же концентрации.

В качестве критерия термодинамической устойчивости примесного кислорода использовалась разность полной энергии модели дефектного кристалла с полными энергиями идеального кристалла сфалерита, молекул S₈ и O₂. Обнаружено, что дефекты одного и того же типа в разных политипах ZnS не оказывают существенного влияния на относительную устойчивость политипов. При этом, во всех политипах слоевое распределение является наименее, а случайное – наиболее устойчивым.

Влияние примесного кислорода на механические свойства рассматривалось на примере политипов со слоистым упорядочением атомов O. Для сравнения были исследованы механические свойства идеальных политипов без O. Все модели удовлетворяют критерию механической устойчивости гексагональной ячейки. Модуль объемной упругости (V_H) и модуль сдвига (G_H) слабо изменяются с переходом от одного политипа к другому. Рассчитанные нами величина V_H и G_H сфалерита ZnS составили 80.4 ГПа и 29.4 ГПа, а вюрцита – 80.0 ГПа и 28.1 ГПа соответственно. Упорядочение примесного кислорода в слой приводит к повышению V_H и G_H в сфалерите до 84.1 и 30.3 ГПа соответственно.

Согласно нашим расчетам, ширина запрещенной щели кристалла вюрцита составляет 3.87 эВ. Внедрение атомов O ведет к появлению новых состояний внутри запрещенной щели ZnS. Расположение новых состояний зависит от типа распределения атомов кислорода, но практически не зависит от выбора политипа. Кластерное и случайное распределение приводит к возникновению новых состояний вблизи зоны проводимости, тогда как слоевое распределение, вызывающее наибольшие искажения кристаллической решетки в окрестности примеси, к новым состояниям ближе к середине запрещенной щели ZnS. Все эти состояния локализованы на атомах кислорода и соседних атомах Zn.

Таким образом, разные политипы ZnS с одинаковым типом упорядочения примеси кислорода должны демонстрировать весьма близкие свойства. Однако сами эти свойства будут зависеть от способа упорядочения примеси в кристалле.

Работа была поддержана грантом РФФ № 17-79-20165.

Допирование имоголита: фактор радиуса катиона

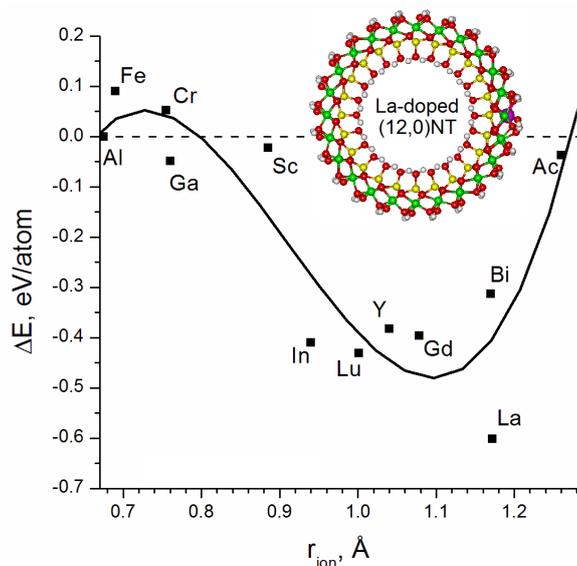
И.С. Попов, А.Н. Еняшин

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: enyashin@ihim.uran.ru

Имоголит - минерал класса алюмосиликатов, структурными единицами которого являются нанотрубки состава $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ [1]. В отличие от других известных типов нанотрубок, имоголит характеризуется высокой монодисперсностью по диаметру. Экспериментально определённый внутренний диаметр составляет ~ 1 нм, что теоретически согласуется с хиральностью нанотрубок (12,0) [2]. Уникальное сочетание нанопористости, внутренней силикатной и внешней гиббситной поверхностей (Рис., вид модели нанотрубки вдоль оси), делает имоголит привлекательным материалом для создания композитных материалов, подложек катализаторов, сорбентов [3].

В данной работе с использованием метода функционала электронной плотности изучен имоголит с изоморфным и изоэлектронным замещением в подрешётке Al. Нами предполагалось, что высокая кривизна поверхности нанотрубок и высокая напряжённость деформированных AlO_6 октаэдров в их структуре должны форсировать обмен ионов Al^{3+}



на ионы большего радиуса, по крайней мере, до концентраций, не вызывающих нарушения морфологии нанотрубок. Анализ рассчитанных энергий допированных одиночными катионами нанотрубок имоголита, гипотетического плоского имоголита и слоёв гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$ позволил рассчитать долю в энергии катионного обмена ΔE , связанную со стерическим фактором (Рис., график). Действительно, радиус трёхвалентного катиона $r_{\text{ion}} = 1.0-1.2$ Å оказывается наиболее благоприятным для катионного замещения в решётке имоголита. Аналогичное замещение в плоском слое имоголита энергетически невыгодно при любом радиусе катиона.

Согласно нашим расчётам нанотрубки имоголита являются полупроводниками с шириной запрещённой щели ~ 5.5 эВ, в которой края валентной зоны и зоны проводимости сформированы, соответственно, в основном $\text{O}2p$ - и $\text{Si}3p$ -состояниями. Данное значение ожидаемо занижено, но позволяет характеризовать нанотрубки как прозрачные в видимом диапазоне матрицы. Введение допантов в большинстве случаев приводит к незначительному изменению фундаментальной запрещённой щели и возникновению локализованных состояний примесного катиона у дна зоны проводимости, а также в глубине щели для случая катионов с незаполненными d -оболочками.

Работа выполнена в рамках проекта 18-10-3-32 Комплексной программы фундаментальных исследований УрО РАН.

Литература

- [1] N. Yoshinaga, S. Aomine. Imogolite in some ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 1962. 8. 22-29.
- [2] L. Guimaraes, A.N. Enyashin, J. Frenzel, T. Heine, H.A. Duarte, G. Seifert. Imogolite nanotubes: Stability, electronic, and mechanical properties. *ACS Nano* 2007. 1. 362-368.
- [3] Developments in Clay Science, Vol. 7 / Eds. P. Yuan, A. Thill, F. Bergaya. Elsevier, 2016. 754 p.

Синтез и исследование свойств дисперсных сплавов в системе Cu-Pd

А.А. Попов¹, Ю.В. Шубин^{1,2}, П.Е. Плюснин^{1,2}

¹ НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова, 1

² ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 3

эл. почта: salanar@mail.ru

Биметаллические сплавы на основе платиновых металлов, как правило, представляют собой неупорядоченные твёрдые растворы, в элементарных ячейках которых атомы металлов располагаются случайным образом. Однако в ряде систем наблюдается сверхструктурное упорядочение (образование интерметаллидов). Это состояние, в котором атомы металлов в решетке занимают собственные частные позиции.

Данные сплавы вызывают интерес у исследователей, поскольку они проявляют физико-химические свойства, отличные от твёрдых растворов того же состава. В литературе показано, что интерметаллиды обладают большей каталитической активностью, чем неупорядоченные сплавы [1], а мембраны, изготовленные из упорядоченного сплава CuPd со структурой CsCl, обладают большей проницаемостью по отношению к водороду, по сравнению с твердым раствором и палладием [2].

Для разработки методик получения новых катализаторов на основе упорядоченных биметаллических сплавов медь-палладий и для создания водородселективных мембран с улучшенными характеристиками необходимо знание достоверной фазовой диаграммы системы. Представленные в литературе данные во многом не согласуются друг с другом, что определяет необходимость проведения повторного экспериментального изучения субсолидусной области фазовой диаграммы с уточнением областей существования известных фаз.

Для исследования твердофазных равновесий в системе Cu-Pd приготовлен широкий ряд дисперсных сплавов $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}$, где $x=0.15\div 0.7$. Образцы получали по специально разработанной методике путем термического разложения многокомпонентных предшественников. Приведенные в состояние равновесия образцы изучали методом рентгенофазового анализа. Для отдельных образцов фазовые превращения изучены с привлечением *in situ* высокотемпературной методики на синхротронном источнике излучения. Уточнены границы областей существования интерметаллидов Cu_3Pd , CuPd, длиннопериодических структур $\text{Cu}_{21}\text{Pd}_7$ и твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}$.

Приготовлены и испытаны в каталитической реакции низкотемпературного окисления CO композитные образцы $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}/\text{CeO}_2$. Показано, что образцы с биметаллическими активными центрами проявляют большую активность, по сравнению с монометаллическими аналогами (Cu/CeO₂, Pd/CeO₂).

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00777-а

Литература

- [1] D. Wang, H.L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D.A. Muller, F.J. DiSalvo, H.D. Abruna. Structurally ordered intermetallic platinum–cobalt core–shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts. *Nature Materials*. 2012. 12 [1]. 81-87.
- [2] B.H. Howard, R.P. Killmeyer, K.S. Rothenberger, A.V. Cugini, B.D. Morreale, R.M. Enick, F. Bustamante. Hydrogen permeance of palladium–copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures. *Journal of Membrane Science*. 2004. 241. 207-218.

Влияние ПАВ на свойства оксигидратов алюминия, полученных гидролизом неорганических солей

Ю.В. Посельская¹, В.В. Викторов¹, Е.А. Белая²

¹ ЮУрГГПУ, Челябинск, 454080, пр. Ленина, 69

² ЧелГУ, Челябинск, 454136, Молодогвардейцев, 70Б

эл. почта: p.yu.v78@bk.ru

Оксигидраты алюминия представляют научный и практический интерес как для изучения фундаментальных физико-химических свойств (электронных, оптических, реологических, сорбционных и др.), так и для создания на их основе перспективных материалов, с качественно новыми характеристиками. Различные методы и параметры синтеза позволяют варьировать морфологию частиц оксигидратов алюминия и, следовательно, изменять свойства материалов на их основе.

Необходимо отметить термодинамически неравновесный характер аморфных оксигидратных систем, в том числе оксигидратов алюминия, который приводит к изменению их характеристик с течением времени, т.е. старению.

Особое значение при этом приобретает выявление и изучение механизмов воздействия на структурообразование и эволюционные особенности оксигидратных гелей для управления их свойствами на стадии синтеза и прогнозирования их дальнейшего применения в определенных внешних условиях [1].

Часто используемым методом управления размерами и формой получаемых в растворе частиц неорганических материалов является матричный синтез с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2]. Известны работы по изучению влияния ПАВ различной химической природы на свойства оксигидратных материалов, полученных гидролизом неорганических солей [3], [4]. Однако закономерности данных процессов для оксигидратов алюминия изучены недостаточно.

Для исследования влияния концентрации неионогенного ПАВ на образование и характеристики оксигидратов алюминия проводили гидролиз нитрата алюминия аммиаком в присутствии октилфенилового эфира декаэтиленгликоля, смачивателя ОП-10. Концентрации ПАВ варьировали от 1-5 до 30 масс. %.

Все полученные образцы исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, а твердофазный материал также методами рентгенофазового анализа и синхронного термического анализа. Показано, что введение различных концентраций ОП-10 существенно влияет на характеристики получаемых оксигидратов алюминия.

Литература

- [1] Авдин В.В. Эволюционные особенности оксигидратов циркония, иттрия и лантана: Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет», Челябинск, 2007. С.3.
- [2] Жеребцов Д.А. Матричный синтез алюмогеля с наносотовой структурой. Коллоидный журнал. Том 71. №3, 2009. С.428-430.
- [3] Ю.И. Сухарев, Т.Г. Крупнова, М.В. Маркус. Влияние параметров синтеза на сорбционные свойства гелей оксигидрата иттрия. Вестник ЮУрГУ, №3, 2007. С.89.
- [4] Авдин В.В., Сафонова Т.В., Аксенова А.А., Лымарь А.А. Формирование оксигидратов иттрия и циркония в присутствии неионогенного ПАВ. Вестник ЮУрГУ, №11 (187), 2010. С.66-71.

Новые тетраэдрические цианидные кластерные комплексы рения: синтез, изучение строения и свойств

А.С. Пронин^{1,2,3}, А.И. Смоленцев^{1,2}, Ю.В. Миронов^{1,2}

¹ НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова, 2

² ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Ак. Лаврентьева, 3

³ НИИЭКМ, Новосибирск, 630117, Тимакова, 2

эл. почта: aleksei.s.pronin@gmail.com

Исследования кластерных комплексов переходных металлов интенсивно развиваются в настоящее время. Интерес к изучению этих соединений обусловлен как получением фундаментальных данных о строении и реакционной способности, так и набором проявляемых физико-химических свойств, в том числе имеющих прикладное значение.

Например, кластерные комплексы рения представляют большой интерес как агенты для фотодинамической терапии, могут использоваться для создания высокоэффективных катализаторов. Большое количество тяжелых атомов в кластерном ядре предопределяет высокую рентгеновскую контрастность данных соединений, что позволяет считать их перспективными кандидатами для использования в качестве рентгеноконтрастных веществ для томографии и ангиографии, а окислительно-восстановительная активность и способность образовывать жидкокристаллические фазы, делает возможным их использование в сенсорных и оптических технологиях.

Важная роль в исследованиях кластерных комплексов принадлежит поиску простых и удобных методов синтеза этих соединений. Данная работа выполнена в области синтетической и структурной химии и направлена на поиск высокоэффективных подходов к синтезу кластерных комплексов рения различного состава и на детальное изучение их строения и свойств. Для синтеза кластерных соединений был выбран иодид рения (III), т.к. данный предшественник является нестандартным, и до настоящего использовался лишь в одном исследовании [1].

В ходе работы были изучены взаимодействия в системе $\text{ReI}_3\text{-X-KCN}$, где X – элементы 15 и 16 групп, в результате чего был получен ряд новых соединений, которые были характеризованы различными физико-химическими методами. Получены ранее неизвестные пниктогенидные и халькопниктогенидные кластерные комплексы рения, а также новый тетраэдрический комплекс, в котором в качестве μ_3 -мостиковых лигандов выступает лиганд CCN^{3-} .

Таким образом, было показано, что ReI_3 является перспективным предшественником для синтеза кластерных комплексов рения. Кроме того, полученные фундаментальные знания могут помочь в дальнейшем исследовании возможности использования галогенидов применительно к другим металлам, образующим кластерные комплексы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 15-15-10006).

Литература

[1] M.S. Krawczyk, M.K. Krawczyk, M. Siczek, T. Lis. First oxido-bridged cubo-octahedral hexanuclear rhenium clusters. *Inorg. Chem.* 2014. 53 [13]. 6578-6584.

Синтез и исследование устойчивости двухкомпонентных элементоксидных электретов на основе ПТФЭ

Е.А. Радюк, А.А. Малыгин

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: puhmicronecrokilldozer@gmail.com

Получение композиционных материалов с заданными функциональными свойствами в настоящее время является важной и актуальной задачей. Одним из перспективных методов создания таких материалов, не затрагивающих технологию получения и переработки полимеров, является химическое модифицирование, основанное на принципах молекулярного наслаивания (МН). Суть данного метода заключается в проведении химического взаимодействия функциональных групп поверхности полимерной матрицы с подводимыми к ней низкомолекулярными реагентами в условиях максимального удаления от равновесия. Модифицирование матрицы по методу МН позволяет регулировать такие функциональные свойства полимерных материалов, как термоустойчивость, горючесть, гидрофобность. Особенный интерес представляет модификация полимерных материалов с целью стабилизации их электретных свойств за счет образования энергетически более глубоких центров захвата заряда в окрестности модифицирующих добавок [1, 2].

В рамках данной работы был осуществлен синтез титансодержащих и фосфорсодержащих структур на поверхности пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) марки Ф-4 КО, а также двухкомпонентных систем, полученных путем последовательной обработки ПТФЭ парами $TiCl_4$ и H_2O , а затем парами PCl_3 и H_2O , и обработкой ПТФЭ парами PCl_3 и H_2O , а затем парами $TiCl_4$ и H_2O . Синтез проводился в реакторе проточного типа при температуре $100^\circ C$. Выбор ПТФЭ в качестве матрицы обусловлен его наилучшими электретными характеристиками среди неполярных полимеров ввиду высокой устойчивости поверхностной плотности заряда [3].

В работе методами атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности исходного и модифицированного ПТФЭ. С использованием дифференциально-термического анализа проведена оценка изменения термоокислительной устойчивости ПТФЭ после химического модифицирования. Путем анализа краевых углов смачивания исследовано изменение энергетических характеристик поверхности исходного ПТФЭ и модифицированных образцов в процессе выдержки в воздушной среде с различной влажностью. Электретные свойства исходного и модифицированного ПТФЭ, подвергнутых электретированию в коронном разряде, исследованы методом термостимулированной деполяризации поверхностного потенциала.

Проведен анализ полученных результатов и показана перспективность использования ПТФЭ с двухкомпонентными титан-фосфорсодержащими системами в качестве электретных материалов.

Литература

- [1] А.А. Малыгин. Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наслаивания. *Соросовский образовательный журнал*. 1998. [7]. 58-64.
- [2] М.Ф. Галиханов, Ю.А. Гороховатский. Новые электретные материалы на основе полимерных композитов: получение, свойства, применения. *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. [23]. 164-171.
- [3] А.А. Рычков, А.А. Малыгин, С.А. Трифионов. Влияние химического модифицирования поверхности политетрафторэтилена на его электретные свойства. *Журнал прикладной химии*. 2004. 77 [2]. 280-284.

Моделирование явлений совместного электронно-ионного транспорта методом молекулярной динамики с непостоянным полем сил

А.А. Расковалов

ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, 620137, Академическая, 20

эл. почта: other@el.ru

Классический метод молекулярной динамики (МД) является общепринятым и широко используемым численным методом моделирования явлений ионного переноса. Однако классический метод МД основан на интегрировании уравнений движения Ньютона и рассматривает атомарную систему исключительно как множество материальных точек, взаимодействующих по жестко заданным законам. Таким образом, моделируемая система ведет себя как механическая, и в ней принципиально нет возможности рассмотрения явлений, не имеющих аналогов в классической механике. Круг задач, решаемых классической МД, ограничивается исключительно теми свойствами, которые можно выразить через скорости, координаты частиц и действующие на них силы. Это, в первую очередь, коэффициенты диффузии, координационные числа, радиальные функции распределения, механические напряжения и так далее.

Для включения квантовых эффектов были созданы различные комбинированные методы, которые включают в себя классическую молекулярную динамику и квантово-механические вычисления. Один из первых таких подходов был предложен в работе Кара и Паринелло [1]. Недостатки этой группы методов очевидны: огромная вычислительная стоимость и неоднозначность выбора базисных функций. Большая ресурсоемкость квантовой молекулярной динамики приводит к тому, что исследователям приходится резко уменьшать число частиц в системе. При этом теряется одно из главных достоинств метода молекулярной динамики – статистическая значимость.

Для того чтобы иметь возможность включить явление электронного переноса в молекулярную динамику нами был разработан новый численный метод [2], суть которого заключается в том, что в определенных условиях частица может поменять свои свойства и, соответственно, законы взаимодействия с другими частицами системы. Соответственно, название метода можно сформулировать как «молекулярная динамика с непостоянным полем сил». Условие, при котором выполняется электронный перенос, т.е. пара частиц меняет свои свойства на свойства окисленной и восстановленной формы (для донора и акцептора, соответственно), основано на принципе Франка-Кондона [3, 4], согласно которому при безызлучательном переносе электронов энергии исходного и конечного состояния должны совпадать. С помощью представленного численного метода было показано различное перколяционное поведение модельных систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60095 мол_а_дк.

Литература

- [1] R. Car, M. Parrinello. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory // *Phys. Rev. Lett.* 1985. 55 [22]. 2471-2474.
- [2] A.A. Raskovalov. A new extension of classical molecular dynamics: an electron transfer algorithm // *J. Comp. Chem.* 2017. 38 [12]. 926-932.
- [3] J. Franck, E.G. Dymond. Elementary processes of photochemical reactions // *Trans. Faraday Soc.* 1926. 21. 536-542.
- [4] E. Condon. A theory of intensity distribution in band systems // *Phys. Rev.* 1926. 28 [6]. 1182-1201.

Низкотемпературные керамические материалы на основе соединений со структурой типа пироклора в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$

С.С. Редозубов¹, И.М. Гайдамака², Н.В. Зайцева³, Е.А. Ненашева¹

¹ ООО «Керамика», Санкт-Петербург, 194223, Курчатова, 10

² Горный университет, Санкт-Петербург, 199106, Васильевский остров, 21 линия, 2

³ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: s.s.redozubov@gmail.com

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ представляет интерес для получения низкотемпературных керамических материалов с малыми диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta$), широким интервалом относительной диэлектрической проницаемости (ϵ) и ее температурного коэффициента ($\text{TK}\epsilon$). В данной системе существуют два соединения со структурой типа пироклора: кубический $\text{Bi}_2\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ [1] и моноклинный $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ [2]. Оба соединения отличаются низкой температурой спекания (<1100 °С). Известно, что керамика на основе кубического пироклора на частоте 1 МГц имеет $\epsilon=148$, $\text{tg}\delta<3\cdot 10^{-4}$ и $\text{TK}\epsilon=-(410\div 470)\cdot 10^{-6}$ K⁻¹ [1], керамика на основе моноклинного пироклора – $\epsilon=83$, $\text{tg}\delta<2\cdot 10^{-4}$ и $\text{TK}\epsilon=166\cdot 10^{-6}$ K⁻¹ [3].

Тенденции миниатюризации современной электроники требуют повышения относительной диэлектрической проницаемости керамических конденсаторных диэлектриков. Вместе с тем, наибольшей практической значимостью обладают керамические материалы с повышенным уровнем температурной стабильности относительной диэлектрической проницаемости. При этом предпочтение отдается материалам с низкой температурой спекания, позволяющей использовать серебро в качестве основы материала электрода в многослойных конденсаторах.

В данной работе методом твердофазного синтеза из оксидов получены керамические композиции в системах $\text{Bi}_2\text{ZnNb}_2\text{O}_9\text{-Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7\text{-Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$. Исследован их фазовый состав, кристаллическая структура и электрические свойства в диапазоне радиочастот. Изучено влияние добавки стекла на температуру спекания и электрические параметры керамики.

На основе композиций из фаз со структурой типа пироклора $\text{Bi}_2\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ получены керамические материалы с низкой температурой спекания (<950 °С), высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости ($\epsilon\sim 100$), повышенным уровнем ее температурной стабильности ($\text{TK}\epsilon\sim 0$) и низкими диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta<4\cdot 10^{-4}$) на частоте от 0,02 до 2 МГц. Такие материалы перспективны для применения в качестве диэлектриков в многослойных керамических конденсаторах с электродом на основе серебра.

Литература

[1] Nenasheva E.A., Kartenko N.F. Magnesium-zinc-nickel substituted bismuth niobate. Patent of Russia 2021207, 15 October 1990.

[2] X. Wang, H. Wang, X. Yao. Phase equilibrium in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ system. *Ferroelectrics*. 1997. 195. 19-22.

[3] L. Li, Y. Jin, H. Dong, S. Yu, D. Xu. Structures, phase transformations, and dielectric properties of $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ pyrochlore ceramics as temperature stable LTCC material. *J. Alloys Comp.* 2014. 604. 31-35.

Образование сверхпроводящих покрытий Fe-Te-Se на поверхности железа при контакте с парами или расплавом халькогена

В.А. Русаков, Б.А.-Т. Мелех, Д.Д. Прокофьев, М.П. Волков

ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: sevarus@mail.ru

Образование сверхпроводящих соединений в системе Fe-Te-Se привлекает большое внимание в связи с относительно простой структурой и технологией получения, а также чрезвычайно высокими критическими магнитными полями, что позволяет надеяться на возможное техническое применение этих соединений для создания магнитных систем гелиевого уровня температур [1].

В данной работе исследовано получение сверхпроводящих покрытий Fe-Te-Se на поверхности железных изделий двумя методами – при осаждении покрытий из паровой фазы, и при осаждении из расплава халькогенида. Были определены технологические параметры получения покрытий Fe-Te-Se на поверхности железных изделий, при которых сверхпроводящее соединение $\text{Fe}_y(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ со структурой бета-фазы образовывалось для обоих методов образования покрытий. Критические температуры полученных покрытий $T_c(R=0)$ лежали в интервале от 6 до 10,3К, максимальную температуру имело покрытие, полученное из расплава халькогенида состава $\text{Fe}(\text{Se}_{0,5}\text{Te}_{0,5})_{0,82}$. Все полученные покрытия показали высокие критические магнитные поля, так, при $T=4\text{К}$, H_{c2} более 14 Тесла.

При использовании подложек различного состава было обнаружено, что наличие примесей в железе ухудшает свойства полученных покрытий. Так, при использовании оцинкованного железа и нержавеющей стали, полученные покрытия были с плохосформированной структурой бета фазы и пониженными сверхпроводящими параметрами. Оптимальной подложкой для получения покрытий является чистое железо.

При осаждении покрытий обязательно использовать составы, включающие и Se и Te. Только в этом случае можно обеспечить и хорошее сцепление покрытий с железом, и хорошие сверхпроводящие свойства.

Оценка критических токов покрытий из измерений магнитного момента и модели Бина показывает, что критические токи полученных покрытий несколько меньше, чем критические токи объемных поликристаллов, что связано, вероятно, со слабыми связями на границе кристаллитов. Для лучших образцов покрытий критические токи в малых полях (меньших 5 Т) больше для покрытий, полученных из расплава, а в полях больших 5Т они практически совпадают.

Таким образом, оба метода получения покрытий представляются достаточно перспективными для дальнейшей оптимизации.

Литература

[1] J Q Feng et al. Fabrication of FeSe superconducting films with chemical transport deposition process *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. **871** 012063.

Изменение структуры, электрических и магнитных свойств сверхпроводящих соединений FeSeTe при частичном замещении железа

В.А. Русаков, М.П. Волков, Б.А.-Т. Мелех, Д.Д. Прокофьев

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: *m.volkov@mail.ioffe.ru*

Сверхпроводящие свойства соединений на основе Fe(Se,Te) существенно зависят от условий синтеза и от замещения атомами других элементов как по подрешетке железа, так и по подрешетке халькогена. В настоящей работе проведено систематическое исследование влияния замещения части атомов железа в системе Fe(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82} на элементы IV группы (Ge, Sn, Pb), а также Cu, Zn, Sb и Bi на их структуру, фазовый состав и сверхпроводящие свойства.

Исследованные образцы были получены через расплав с использованием технологических режимов, предложенных авторами в [1]. Выполнен рентгеновский (РФ и РС) анализ сплавов и измерены их электрические свойства. Стартовым для замещения использован состав Fe(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}, атомы железа в исходном составе замещались на 5 или 10 ат.% другого элемента. Стартовый состав имел критическую температуру сверхпроводимости T_c=12.3 К (по критерию R=0.5R_n), ширину перехода 0.7 К и наклон второго критического поля dH_{c2}/dT вблизи T_c 4.9 Т/К.

При замещении железа на медь и цинк происходит полное растворение замещающего компонента и наблюдаются только следы примесных фаз. При этих замещениях наблюдается подавление сверхпроводящего перехода, причем цинк незначительно уменьшает критическую температуру при большом расширении СП перехода, а медь приводит к существенному подавлению сверхпроводимости - уже при замещении 10% атомов переход не наблюдается до T~2К.

При замещении железа на элементы IV группы параметры основной тетрагональной фазы меняются незначительно, практически вся введенная примесь выпадает в виде отдельной халькогенидной фазы (PbTe, SnTe и GeSeTe), что и можно было ожидать в связи с небольшой термодинамической стабильностью монотеллурида и моноселенида железа по сравнению с халькогенидными соединениями элементов IV группы. Выпадение отдельной халькогенидной фазы должно приводить к существенному изменению стехиометрии исходной фазы (матрицы) и можно было бы ожидать существенной деградации сверхпроводящих свойств. Однако экспериментально было обнаружено, что при таких замещениях критическая температура и наклон второго критического поля меняются слабо. Так, при замещении 10 ат.% железа на Ge и Pb критическая температура T_c даже немного выше, чем T_c=12.3К исходного материала (13К и 12.7К, соответственно). В образцах, полученных при замещении железа на Sn, Pb и Sb, наблюдается значительное магнитосопротивление в нормальном состоянии при низких температурах.

При замещении железа на висмут наблюдался разброс свойств образцов, полученных в одном технологическом цикле. Причиной такого разброса может быть неоднородность распределения висмута в отливке, связанная с седиментацией тяжелого оксида висмута в расплаве.

Таким образом, показано, что влияние замещения части атомов железа на структуру и сверхпроводящие свойства Fe(Se,Te) материала зависит от того, происходит ли полное растворение замещающего компонента (и тогда существенная деградация сверхпроводящих свойств) или происходит выпадение отдельной халькогенидной фазы (и тогда слабое изменение сверхпроводящих свойств).

Литература

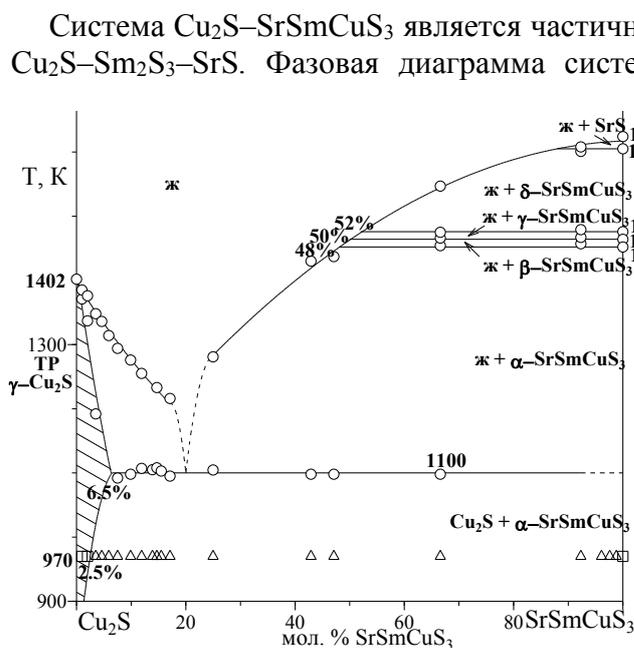
[1] М.П. Волков, Б.А.-Т. Мелех и др. *Письма ЖТФ*, 36, №6, с.8-14, (2010).

Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SrSmCuS}_3$

А.В. Русейкина, А.Е. Пинигина

ТюмГУ, Тюмень, 625049, Володарского, 6

эл. почта: adeschina@mail.ru



Система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SrSmCuS}_3$ является частично квазибинарным сечением тройной системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sm}_2\text{S}_3-\text{SrS}$. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SrSmCuS}_3$ эвтектического типа с образованием области твердого раствора (ТР) на основе Cu_2S (рис.). Ниже температуры инконгруэнтного плавления сложного сульфида SrSmCuS_3 (1605 К) в равновесии находятся граничный состав ТР на основе Cu_2S и соединение SrSmCuS_3 . Согласно МСА и РФА образцы составов 1, 2 мол. % SrSmCuS_3 являются однофазными. На термограммах присутствует моновариантный тепловой эффект, характеризующий плавление образца из области ТР на основе $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$. На термограммах составов 1.0-3.5 мол. % температуры начала теплопоглощения закономерно уменьшаются 1371 К →

1337 К → 1192 К и соответствуют температурам линии солидус на фазовой диаграмме. На микроструктуре образца 3.5 мол. % зерна фазы Cu_2S по всему объему пронизаны тонкими игольчатыми кристаллами фазы SrSmCuS_3 размером $2 \times 10-80$ мкм, образованными в результате распада ТР на основе Cu_2S . При 970 К в $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ растворяется 2.5 мол. % SrSmCuS_3 , а при 1100 К - 6.5 мол. % SrSmCuS_3 . Согласно МСА в образцах состава 7.5-98.8 мол. % SrSmCuS_3 (отжиг 970 К) между сопряженными фазами образуется эвтектика. Усредненная температура плавления эвтектических кристаллов (по 11 образцам) составляет 1100 ± 8 К. У образцов доэвтектической области 7.5-17.1 мол. % наблюдается увеличение величины площади пика 1.0 Дж/г (7.5%) → 9.5 Дж/г (9.9%) → 15.1 Дж/г (11.9%) → 24.1 Дж/г (15.5%), а заэвтектической уменьшение: 20.5 Дж/г (42.9%) → 19.7 Дж/г (47.1%) → 7.6 (66.6%) Дж/г. Состав эвтектики лежит в интервале 17-25 мол. % SrSmCuS_3 . Вблизи состава эвтектики методом ДСК не зафиксировано понижение линий ликвидуса к эвтектической точке, что указывает на аномальное поведение кривых ликвидуса в областях богатых Cu_2S . Экстраполяцией линий ликвидус на эвтектическую горизонталь состав эвтектики принят ≈ 20 мол. % SrSmCuS_3 . Заэвтектические образцы 25-98.8 мол. %, содержат первичные кристаллы SrSmCuS_3 размером 20-40×50-140 мкм (для 25 мол. %), по мере увеличения содержания SrSmCuS_3 сливающихся в единые блоки, между которыми располагается эвтектика. В образцах 96.1-98.8 мол. % SrSmCuS_3 пиков плавления эвтектики не обнаружено, что может свидетельствовать о наличии высокотемпературной области гомогенности у соединения SrSmCuS_3 . В образцах 47.1-100 мол. % SrSmCuS_3 зафиксированы высокотемпературные полиморфные переходы соединения SrSmCuS_3 : $T_{\alpha \rightarrow \beta} = 1452$ К, $T_{\beta \rightarrow \gamma} = 1464$ К, $T_{\gamma \rightarrow \delta} = 1476$ К, наличие которых согласуется с данными работы [1].

Литература

- [1] A.V. Ruseikina, O.V. Andreev, E.O. Galenko, S.I. Koltsov. Trends in thermodynamic parameters of phase transitions of lanthanide sulfides SrLnCuS_3 (Ln = La-Lu). *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. 128 [2]. 993-999.

Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SrDyCuS}_3$

А.В. Русейкина, А.Е. Пинигина, А.Н. Бандурина, В.В. Григорьева

ТюмГУ, Тюмень, 625049, Володарского, 6

эл. почта: adeschina@mail.ru

По данным микроструктурного, рентгенофазового анализов, дифференциальной сканирующей калориметрии фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SrDyCuS}_3$ эвтектического типа с образованием области твердого раствора (ТР) на основе полиморфных модификаций Cu_2S .

Образец 1 мол. % SrDyCuS_3 является однофазным. На термограммах присутствует моновариантный пик плавления ТР на основе $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ (рис.). В образцах 2-7.5 мол. % наблюдается стабилизация температур начала теплопоглощения (усредненное значение по 5 образцам составляет 1205 ± 4 К), вызванная протеканием реакции инконгруэнтного плавления ТР на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$. Составлено уравнение материального баланса фаз, участвующих в невариантном превращении: $\text{ТР } \beta\text{-Cu}_2\text{S} (0.035 \text{ SrDyCuS}_3; 0.965 \text{ Cu}_2\text{S}) \leftrightarrow 0.71 \text{ ТР } \gamma\text{-Cu}_2\text{S} (0.015 \text{ SrDyCuS}_3; 0.985 \text{ Cu}_2\text{S}) + \text{ж} (0.085 \text{ SrDyCuS}_3; 0.915 \text{ Cu}_2\text{S})$, $\Delta H = 0.84$ кДж/моль. В образцах состава 5.9-98.8 мол. % SrDyCuS_3 (отжиг 970 К) между сопряженными фазами образуется эвтектика. Координаты эвтектики составляют: 1100 ± 5 К, 14.7 мол. % SrDyCuS_3 . Составлено уравнение материального баланса фаз, участвующих в невариантном превращении: $0.9 \text{ ТР } \beta\text{-Cu}_2\text{S} (0.05 \text{ SrDyCuS}_3; 0.95 \text{ Cu}_2\text{S}) + 0.1 \text{ SrDyCuS}_{3\text{ТВ}} \leftrightarrow \text{ж} (0.147 \text{ SrDyCuS}_3; 0.853 \text{ Cu}_2\text{S})$, $\Delta H = 3.4$ кДж/моль. Эвтектические кристаллы имеют размер $5\text{-}10 \times 20\text{-}40$ мкм (14.7 мол. %, рис.). Заэвтектические образцы содержат первичные кристаллы SrDyCuS_3 размером $100\text{-}200 \times 200\text{-}320$ мкм (25 мол. %, рис.), между которыми располагается эвтектика.

В $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ при 970 К растворяется 1.5 мол. %, при 1100 К - 5 мол. % SrDyCuS_3 , в $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ при 1205 К - 1.5 мол. % SrDyCuS_3 . Соединение SrDyCuS_3 плавится инконгруэнтно при 1688 К. В образцах 66.6-100 мол. % SrDyCuS_3 зафиксированы высокотемпературные полиморфные переходы соединения SrDyCuS_3 : $T_{\alpha \rightarrow \beta} = 1530$ К, $T_{\beta \rightarrow \gamma} = 1568$ К, $T_{\gamma \rightarrow \delta} = 1585$ К.

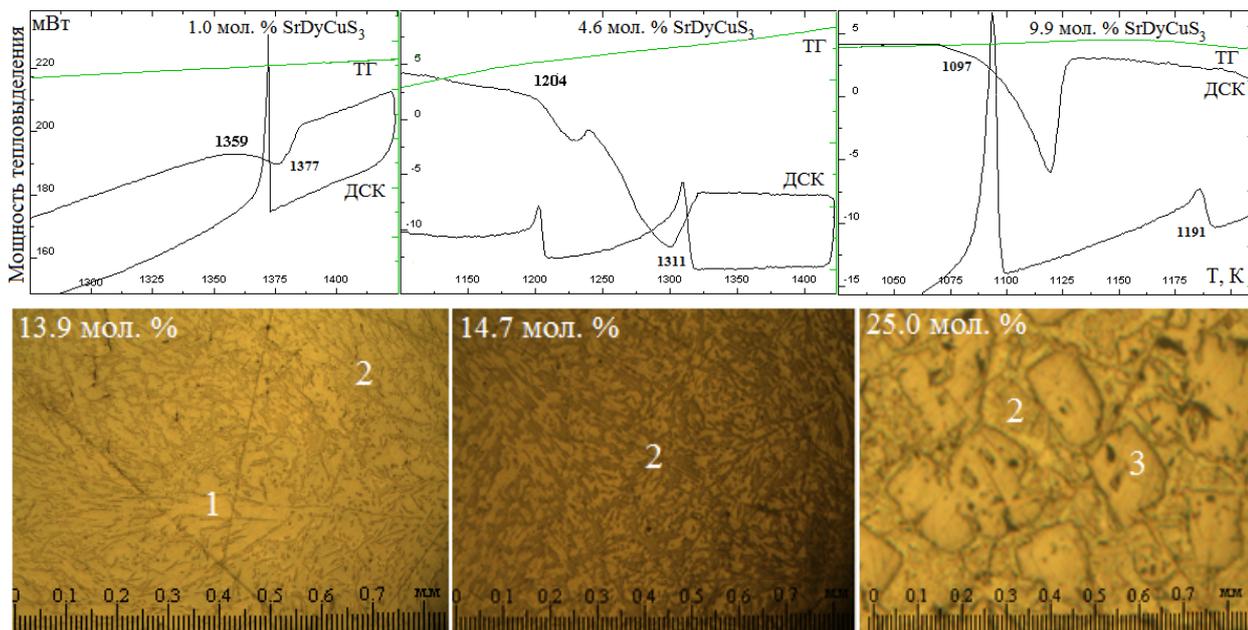


Рис. Термограммы и фотографии образцов: 1- ТР на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$, 2-эвтектика между фазами ТР Cu_2S и SrDyCuS_3 , 3- первичное зерно SrDyCuS_3 .

Экспериментальное исследование карбидов (2000- 5000 К)

А.И. Савватимский^{1,5}, С.В. Онуфриев¹, С.А. Мубояджян², С.А. Евдокимов²,
Д.В. Духопельников³, Н.Н. Середкин⁴, С.А. Конюхов⁴

¹ Объединенный институт высоких температур РАН; ² Всероссийский институт авиационных материалов; ³ МГТУ им. Баумана; ⁴ Институт ядерной физики (МИФИ);

⁵ Физический институт РАН им. П.Н.Лебедева

эл. почта: savva@iht.mpei.ac.ru

Исследование карбидов выполнялось при импульсном микросекундном нагреве плоских образцов электрическим током. Одно из достоинств этого метода – отсутствие необходимости использования тигля и высокотемпературной печи. Высокие температуры достигаются за счет джоулева тепловыделения. За счет скорости процесса нагрева образец сохраняет свою плоскую форму, а тепловые потери всех видов как правило составляют порядка 1%. В качестве примера, на рис.1 представлена зависимость удельной джоулевой энергии от температуры T для спеченного карбида циркония ZrC . Температура измерялась скоростным фотодетектором PDA-10A (Thorlabs) при калибровке по температурной лампе и известной излучательной способности. На рис.2 представлена удельная теплоемкость ZrC для твердой и жидкой фазы. Теплоемкость начинает круто расти еще до начала плавления (по-видимому, за счет появления дефектов Френкеля из-за недостаточности времени для диффузии вакансий). В [2] исследовался также и напыленный карбид циркония ($ZrC+C$), проведено сравнение с расчетной фазовой диаграммой.

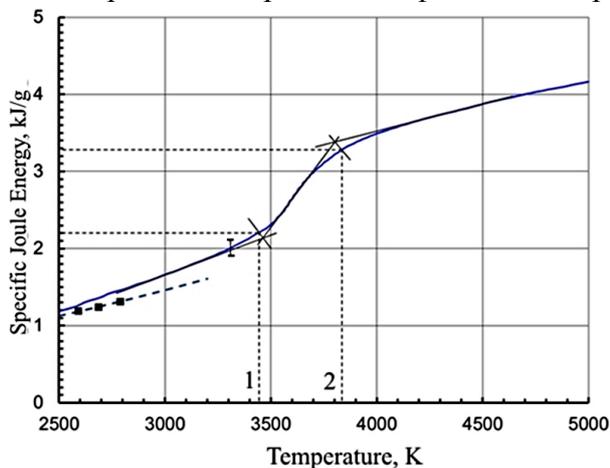


Рис.1[1]. Зависимость удельной энергии E от температуры при импульсном нагреве ZrC .

1 – Температура начала фазового перехода $T_{sol} = 3450$ К ($E_1 = 2.2$ кДж/г);
2 – Температура завершения фазового перехода $T_{liq} \approx 3850$ К ($E_2 = 3.3$ кДж/г).
Квадраты – данные стационарных измерений, пунтир – расчет до 3200 К.

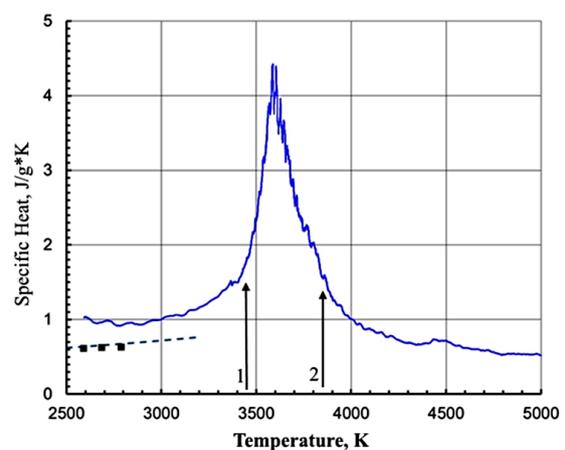


Рис.2 [1]. Зависимость удельной теплоемкости от температуры для ZrC . Стрелки – область начала (1) и окончания (2) плавления; определялись по рис.1.

Квадраты – данные стационарных измерений, пунтир – расчет до 3200 К.

Экспериментальная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 14-22-00273-П).

Литература

- [1] A. I. Savvatimskiy and S.V. Onufriev, *J. Mater. Res.* 2017. 32(7). 1287-1294.
[2] A. Kondratyev, S. Muboyadzhyan, S. Onufriev, and A. Savvatimskiy. The application of the fast pulse heating method for investigation of carbon-rich side of $Zr-C$ phase diagram under high temperatures. *J. Alloys Compd.* 2015. 631. 52-59.

Экспериментальное исследование графита в области плавления (электросопротивление и теплоемкость C_p и C_v)

А.И. Савватимский¹, С.В. Онуфриев¹, А.А. Петров², С.А. Конюхов³

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва;

² Физический институт РАН, Москва; ³ Институт ядерной физики (МИФИ), Москва

эл. почта: savva@iht.mpei.ac.ru

Эксперименты с нагревом графитовых стержней в кварцевых капиллярах показали, что тепловое расширение графита при плавлении составляет почти 70% [1]. Другие источники давали несколько меньшие величины (от 30 до 50%). Неожиданно высокие результаты экспериментов по измерению расширения графита при плавлении вызывали удивление специалистов расчетных работ. Наконец, работе [2] при давлении 10 кбар была рассчитана плотность жидкого углерода (при подборе межатомного потенциала), которая оказалась порядка 1.2–1.35 г/см³. Соответственно расширение относительно исходного объема (V_0) составило $V/V_0 = 1.8 - 1.6$. (V_0 соответствует исходной плотности 2.25 г/см³). На рисунках 1 и 2 представлена часть нашего экспериментального исследования.

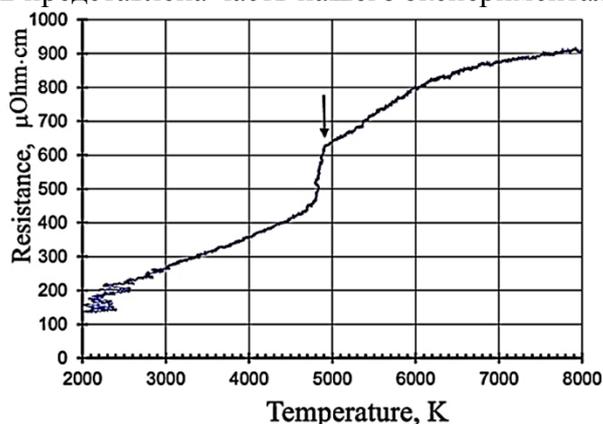


Рис.1. Электросопротивление графита **HAPG** в твердой и жидкой фазе (отнесенное к начальным размерам), в зависимости от температуры. Плоский образец зажат между двумя пластинами кварцевого стекла толщиной 3,5 мм каждая. Время нагрева 5 микросекунд.

Стрелка – начало жидкого состояния.

На рис.1 представлено электросопротивление в условиях значительного расширения объема жидкой фазы. На рис.2 образец графита зажат в толстостенных пластинах тяжелого стекла (флинт ТФ-5). В результате давление растет, а объем практически – нет. Были выполнены измерения теплоемкости (C_v) жидкого углерода в условиях постоянного объема и получена величина $C_v = 2$ Дж/г·К. Для сравнения укажем, что теплоемкость при свободном расширении (и при давлении порядка 1 кбар) равна 4 Дж/г·К [3].

Экспериментальная работа выполнена по плану научных работ ОИВТ РАН.

Литература

- [1] Лебедев С.В., Савватимский А.И. Электросопротивление графита в широкой области конденсированного состояния. *ТВТ*. 1986.24(5). 892–899.
 [2] Dozhnikov VS, Basharin AYu, Levashov PR, and Minakov DV. *The Journal of Chemical Physics*. 2017.147:214302.
 [3] Korobenko V N, Savvatimskiy A I, Cheret R. Graphite melting and properties of liquid carbon. *Int. J. Thermophys*. 1999. 20(4).1247–1256.

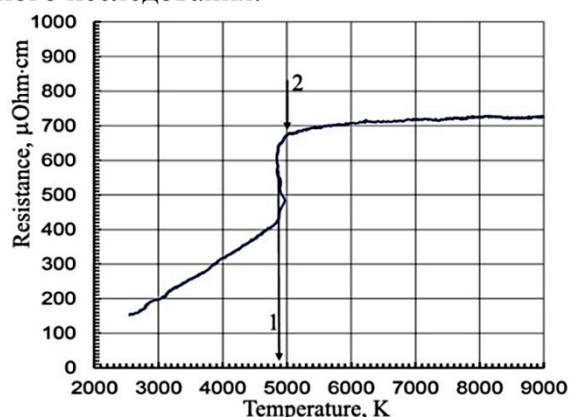


Рис.2. Электросопротивление графита **HOPG** в твердой и жидкой фазе (отнесенное к начальным размерам), в зависимости от температуры. Плоский образец зажат между двумя пластинами тяжелого стекла (флинт TF-5) толщиной 10 мм каждая.

Стрелка 2 – начало жидкого состояния.

Синтез и строение нанокompозитных тонкослойных структур CdS/ZnS

С.И. Садовников

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: sadovnikov@ihim.uran.ru

В последние годы интерес к сульфидным нанокompозитам возрос благодаря новым возможностям модификации свойств вещества. Гексагональные сульфиды цинка ZnS и кадмия CdS являются широкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 3.2 и 2.4 эВ, соответственно. Получение тонкослойных структур CdS/ZnS позволяет добиться пошагового изменения ширины запрещенной зоны.

Измерение спектров оптического пропускания, абсорбции и диффузионного рассеяния и их анализ с учетом возможной размерной неоднородности нанослоев позволил найти зависимость ширины запрещенной зоны синтезированных наноматериалов от толщины слоев.

Тонкослойные структуры CdS/ZnS были синтезированы методом эпитаксиального послойного осаждения. Кристаллическая структура нанокompозитов CdS/ZnS была изучена с помощью рентгеновской дифракции. Изменение микроструктуры изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Элементный состав синтезированных нанокompозитов CdS/ZnS оценивали EDX-методом. Как источники ионов серы при синтезе использовали диамид тиоугольной кислоты $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, сульфид натрия Na_2S и сульфат натрия Na_2SO_4 . В качестве поверхностно-модифицирующего и стабилизирующего агента (“capping” агента) применялся цитрат натрия Na_3Cit . В зависимости от использованных прекурсоров температура синтеза варьировалась от 298 до 375 К.

Установлена зависимость между условиями синтеза и размером наночастиц сульфидов цинка и кадмия в тонких слоях нанокompозита CdS/ZnS. Контроль толщины сульфидных слоев осуществлялся подбором реагентов и условиями осаждения. Использование в указанных нанокompозитах сульфидов с одинаковой гексагональной структурой способствует формированию когерентно-сопряженных интерфейсов.

Практическая значимость проведенной работы заключается в том, что изученные полупроводниковые нанокompозиты могут применяться в фотодетекторах, солнечных элементах и термоэлектрических преобразователях, поэтому температурный диапазон стабильности размера наночастиц в значительной степени определяет возможность их применения.

Исследование выполнено в ИХТТ УрО РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 17-73-10104).

Влияние малого размера частиц на теплоемкость и тепловое расширение сульфида серебра

С.И. Садовников, А.А. Ремпель

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: sadovnikov@ihim.uran.ru

В интервале температур 290-970 К методами *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции, дилатометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены тепловое расширение и теплоемкость крупнокристаллического (с размером частиц ~430-460 нм) и нанокристаллического (с размером частиц ~55-65 нм) сульфида серебра Ag_2S . Порошки сульфида серебра с разным размером частиц синтезировали химическим осаждением из водных растворов нитрата серебра AgNO_3 , сульфида натрия Na_2S и цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \equiv \text{Na}_3\text{Cit}$. Размер частиц регулировали изменением концентраций реагентов и продолжительностью нахождения осадков в реакционных смесях. Методика синтеза порошков Ag_2S подробно описана в работах [1-3].

Интервал температур 290-970 К охватывает области существования трех модификаций сульфида серебра: низкотемпературного моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, существующего при температуре <450 К, объемноцентрированного кубического аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, существующего в интервале 452-859 К, и высокотемпературной гранецентрированной кубической фазы $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$, стабильной от ~860 К до температуры плавления.

Измерения показали, что коэффициент термического расширения $\alpha(T)$ и теплоемкость $C_p(T)$ нанокристаллического сульфида серебра во всей изученной области температур больше, чем те же свойства крупнокристаллического сульфида.

Основной причиной изменения решеточных свойств нанокристаллов в сравнении с крупнозернистым веществом является изменение вида фононного спектра и его границ. В наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный размер частицы D , т. е. $\lambda \leq 2D$ [4], поэтому со стороны низких частот фононный спектр ограничен минимальной частотой $\omega_{\min} \geq 2\pi(c_t/2D)$, где c_t – скорость поперечных упругих колебаний. В объемных кристаллах такого ограничения нет. Кроме того, фононный спектр ограничен со стороны высоких частот. Теоретический анализ показал, что с учетом ограничений фононного спектра малых частиц и с использованием приближения [5] для верхней границы ω_{\max} фононного спектра малый размер частиц вносит положительный вклад в теплоемкость и коэффициент термического расширения Ag_2S .

Исследование выполнено в ИХТТ УрО РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 14-23-00025). Авторы благодарят О.Н. Леонидову, Д.А. Ягодина, А.В. Чукина и А.П. Тютюнника за помощь в измерениях.

Литература

- [1] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Artificial silver sulfide Ag_2S : Crystal structure and particle size in deposited powders. *Superlatt. Microstr.* 2015. 83, 35-47.
- [2] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Nonstoichiometry of nanocrystalline monoclinic silver sulfide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. 17 [19], 12466-12471 (2015).
- [3] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. Синтез нанокристаллического сульфида серебра. *Неорган. матер.* 2015. 51 [8], 829-837.
- [4] Ю.И. Петров. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
- [5] E.W. Montrol. Size effect in low temperature heat capacities. *J. Chem. Phys.* 1950. 18 [2], 183-185.

Синтез мультиферроиков состава $\text{YFeO}_3\text{-Ca(Zr)TiO}_3$

И.В. Салманов¹, Е.И. Копейченко¹, В.О. Миттова², И.Я. Миттова¹

¹ВГУ, Воронеж, 394036, Университетская пл., 1

²ВГМУ им. Н.Н. Бурденко, Воронеж, 394036, ул. Студенческая, 10

эл. почта: *salmanoff94@gmail.com*

В последнее время пристальное внимание привлекают материалы, обладающие свойствами мультиферроиков. Один из типов мультиферроиков – гетерогенные магнетоэлектрики, сочетающие в себе два материала, обладающие ферромагнитными и сегнетоэлектрическими свойствами, соответственно. Значительный интерес представляют получение и исследование нанопорошков ферритов с перовскитоподобной структурой, обладающих комплексом уникальных электромагнитных свойств [1-2].

Синтез наночастиц $\text{YFeO}_3\text{-Ca(Zr)TiO}_3$ проводили в два этапа. На первой стадии синтезировалось «ядро» YFeO_3 по методике [3]. Осаждение оболочки производилось золь-гель методом из прекурсоров нитрата кальция $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, нитрата циркония $\text{ZrO(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, хлорида титана TiCl_4 и карбоната натрия Na_2CO_3 . Синтезированные порошки отфильтровывались, высушивались и подвергались термическому отжигу.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что образцы представляют собой многофазные продукты, включающие в себя как целевые, так и примесные фазы, а именно оксиды титана, кальция для $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$ и циркония для $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$. По данным ПЭМ для образцов $\text{YFeO}_3\text{-Ca(Zr)TiO}_3$ установлена структура «ядро-оболочка». В случае состава $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ (рис. 1а) средний диаметр «ядра» равен 30 нм, толщина оболочки – 9 нм. Для $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$ (рис. 1б) общий размер частиц составил порядка 60 нм при размере ядра 15-20 нм.

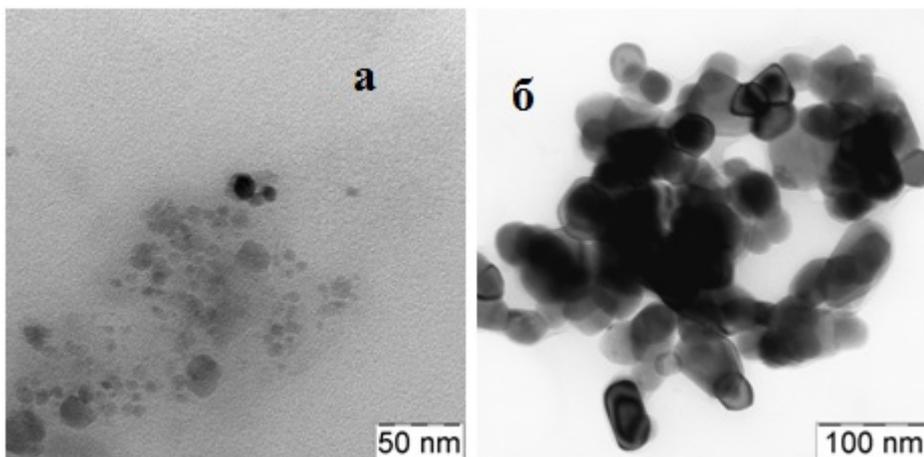


Рис. 1. ПЭМ-изображения образцов $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ (а) и $\text{YFeO}_3\text{-CaTiO}_3$ (б)

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Литература

- [1] Prenucleation formations in control over synthesis of CoFe_2O_4 nanocrystalline powders / Almjasheva O.V., Gusarov V.V. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2016, vol.89, № 6, p. 851-856.
- [2] Influence of synthesis temperature on BiFeO_3 nanoparticles formation / Lomanova N.A., Gusarov V.V. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics, 2013, vol.4, № 5, p. 696-705.
- [3] Получение и магнитные свойства нанокристаллов YFeO_3 / Нгуен А.Т. [и др.] // Неорганические материалы, 2009, Т. 45, № 11, с. 1392-1397.

Разделение смеси этанол-этилацетат с помощью глубокого эвтектического растворителя и мембран на его основе

А.А. Самаров¹, М.П. Соколова¹, М.А. Смирнов^{1,2}, М.А. Максимова³, В.К. Воробьев³,
А.М. Тойкка¹

¹ Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Петергоф, 198504, Университетский пр., 26

² Институт Высокмолекулярных Соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В.О., 31

³ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Кронверкский пр., 49

эл. почта: samarov@yandex.ru

Реакция синтеза этилацетата является крупнотоннажным промышленным процессом и задача очистки эфира от исходных реагентов (кислота и спирт) является актуальной по причине существования азеотропа этанол-этилацетат, который делает невозможным использование таких процессов как ректификация. Ионные жидкости (ИЛ) - перспективные экстрагенты для разделения различных типов азеотропных органических смесей с помощью экстракции [1]. В то же время ИЛ имеют ряд недостатков: высокая стоимость и токсичность. Глубокие эвтектические растворители (DES) можно назвать следующим поколением ионных жидкостей. DES демонстрируют все преимущества ИЛ, и в то же время они могут быть получены из биосовместимых и дешевых веществ. DES формируется при взаимодействии двух компонентов, которые способны к образованию водородных связей, в результате чего образуется эвтектическая смесь с точкой плавления ниже, чем у исходных компонентов. Исследование фазового равновесия [2] в различных системах с участием DES на основе хлорида холина и малоновой кислоты показало высокие значения селективности при извлечении спиртов из их смесей с н-гексаном и эфирами.

В данной работе проведено исследование возможности использования уникальных сорбционных свойств DES для разделения смеси этанол-этилацетат методом первапорации. Для этого были разработаны композитные мембраны, содержащие хитозан в качестве механической основы и DES (хлорид холина - малоновая кислота) в качестве сорбционно-активного компонента. В работе проанализировано влияние совмещения DES с хитозаном на сорбционные и транспортные свойства мембраны.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-08-01392А и грант №16-33-60128 mol_a_dk). Работы выполнены с использованием оборудования ресурсного центра "Магнитно-резонансные методы исследования" Научного парка СПбГУ.

Литература

[1] P.D.A. Bastos, F.S. Oliveira, L.P.N. Rebelo, A.B. Pereira, I.M. Marrucho, Separation of azeotropic mixtures using high ionicity ionic liquids based on 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate, *Fluid Phase Equilib.* 389 (2015) 48–54.

[2] Samarov, A. A.; Smirnov, M. A.; Sokolova, M. P.; Popova, E. N.; Toikka, A. M. Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvents as Extraction Media for Separation of N -Hexane-ethanol Mixture. *Fluid Phase Equilib.* 2017, 448, 123–127.

Кислотно-основные свойства поверхности нанотрубок гидросиликата никеля при 20–500 °С

А.С. Саратовский¹, И.С. Бодалёв¹, Т.П. Масленникова²

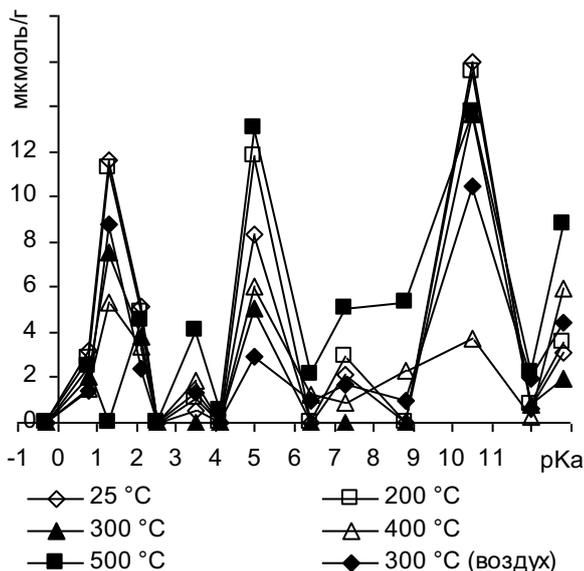
¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский, 26

² ИХС РАН, Санкт-Петербург, 199034, Адмирала Макарова, 2

эл. почта: saratovskija10@mail.ru

Были исследованы кислотно-основные свойства поверхности никельгидросиликатных нанотрубок $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, термически обработанных при 200, 300, 400 и 500 °С в токе сухого азота (объемная доля кислорода не более 0.4 %), а также исходный образец, высушенный в токе азота при комнатной температуре (25 °С).

Для изучения веществ был использован индикаторный метод [1]. Навески нанотрубок помещали в пробирки и заливали таким объемом воды, чтобы после добавления индикатора объем раствора равнялся 5 мл. После этого растворы центрифугировали, сливали в чистые пробирки, добавляли необходимые объемы кислотно-основных индикаторов с кислотной силой pK_a от –4.4 до 12.8 и выдерживали в течение суток для достижения адсорбционного равновесия. Далее определяли оптическую плотность растворов при длинах волн, соответствующих максимальному поглощению индикаторов, на приборе Specord 200. Затем раствор приливали к осадку, повторно центрифугировали, выдерживали и вновь определяли оптическую плотность. По разнице оптических плотностей оценивали адсорбцию индикатора на поверхности нанотрубок. Полученные распределения центров адсорбции по кислотной силе приведены на рисунке.



Исходный образец демонстрирует пики при $pK_a = 1.3, 5.0$ и 10.5 . Образец, прогретый при 200 °С, практически идентичен исходному; замечено лишь небольшое увеличение высоты пиков в нейтральной и слабокислой областях ($pK_a = 5.0; 7.3$), что может объясняться некоторым упорядочиванием структуры и десорбцией примесей с поверхности. При дальнейшем нагревании (до 500 °С) пик при $pK_a = 1.3$ постепенно исчезает, при $pK_a = 4.1, 6.4$ и 8.8 заметно увеличение адсорбции, тогда как интенсивность пиков при $pK_a = 3.5, 5.0, 7.3$ и 10.5 проходит через минимум при 300–400 °С и затем возрастает. Исходя из этого

можно выделить два процесса: уменьшение высоты пиков исходного образца, что, вероятно, объясняется удалением ОН-групп, и возрастание адсорбции в интервале pK_a от 3.5 до 12.8, что может быть вызвано образованием на поверхности новых активных центров из-за окисления Ni^{2+} до Ni^{3+} примесью кислорода в азоте, используемом для продувки. Последняя гипотеза подтверждается изменением окраски образца с бледно-зеленой на черную, а также тем, что образец, прогретый при 300 °С в токе воздуха (см. кривую «300 °С (воздух)» на рисунке), имеет в интервале pK_a от 3.5 до 12.8 распределение центров адсорбции, схожее с образцами, прогретыми в азоте при 400–500 °С.

Литература

[1] Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов / М.М. Сычев и др. СПб.: Химиздат, 2016. 276 с.

Люминесцентные водорастворимые материалы на основе кластерных комплексов молибдена и декстранов как перспективные агенты для биовизуализации

Е.В. Свеженцева^{1,2}, Ю.А. Воротников², М.А. Шестопапов^{1,2,3}, А.О. Соловьева³

¹ НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова, 2

² ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Ак. Лаврентьева, 3

³ НИИКЭЛ – филиал ИЦИГ СО РАН, Новосибирск, 630117, ул. Тимакова, 2

эл. почта: esvezhentseva@gmail.com

В настоящее время химия кластерных комплексов молибдена активно развивается. Особый интерес к данному классу соединений вызван тем, что они обладают огромным потенциалом для применения в различных областях. Благодаря выдающимся люминесцентным свойствам, а именно высоким значениям квантового выхода и временам жизни люминесценции, кластерные комплексы $[\{Mo_6X_8\}L_6]^n$ (где X = Cl, Br, I, а L = органический/неорганический терминальный лиганд) являются превосходными кандидатами на роль агентов для биовизуализации. Однако, для реального применения необходимо, чтобы кластерные комплексы были устойчивы к воздействию окружающей среды, сохраняли свои фотофизические свойства, а также не оказывали токсичного влияния. Один из подходов решения данной задачи – включение металлокластеров в инертные биосовместимые матрицы.

В данной работе было предложено использовать в качестве матрицы органический полимер декстран, поскольку он обладает высокой биосовместимостью, низкой токсичностью и относительно низкой стоимостью. В настоящее время водные растворы декстранов применяют в качестве плазмозамещающих препаратов, например, полиглукин (Mw = 60 кДа) (DEX60), который и был использован в нашей работе. Для более прочного включения кластера в полимер удобно использовать функциональные группы, способные образовывать ковалентные связи с комплексом. В качестве средства создания функциональных групп было предложено провести окисление декстрана перекисью водорода, в результате чего происходит образование альдегидных и карбоксильных групп. В ходе исследования были подобраны оптимальные условия для синтеза окисленных производных декстрана с наибольшим количеством функциональных групп. Кроме того, мы установили, что при окислении получают полимеры с меньшей молекулярной массой чем у исходного декстрана, что может облегчить проникновение материала в клетку.

В качестве исходного комплекса был выбран $[\{Mo_6I_8\}(DMCO)_6](NO_3)_4$, проявляющий яркую люминесценцию. Несмотря на то, что данный комплекс растворим в воде, он обладает низкой гидролитической стабильностью. Получение материала проводили путем взаимодействия комплекса с декстраном в растворе в ДМСО. В результате было показано, что включение кластера в полимер значительно увеличивает его стабильность в водной среде. Кроме того, было замечено, что от количества включенного комплекса зависят люминесцентные свойства финального материала. Для наиболее люминесцентного материала были изучены биологические свойства, и было показано что он проявляет низкую цитотоксичность и хорошо проникает в клетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №17-03-00140.

Гидрофобизация поверхности модифицированного фосфороксидными структурами полиэтилена

В.А. Семенова, А.С. Кочеткова, Е.А. Соснов

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

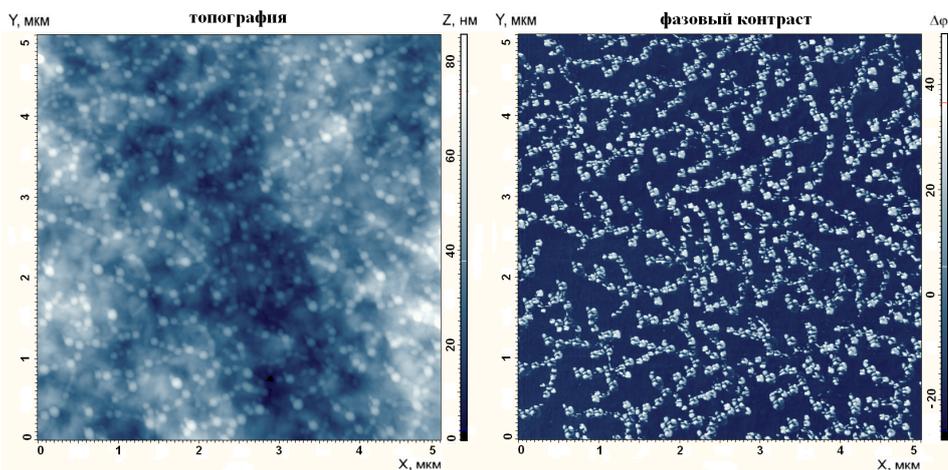
эл. почта: annywka_08@list.ru

В настоящее время полимерные электреты широко применяются в самых разных областях науки и техники как источники постоянного электрического поля: сверхминиатюрные электроакустические преобразователи, электретные фильтры, датчики и др. [1]. Перспективным материалом для создания электретов является полиэтилен (ПЭ). Однако, электреты, созданные на основе чистого ПЭ, обладают далеко не лучшими свойствами. Существенное улучшение электретных характеристик материала может быть достигнуто формированием на поверхности ПЭ структур, способных усилить поляризационный эффект, например фосфороксидных (-P-O-) [1]. Однако, обладая высокой гидрофильностью, такие структуры активно сорбируют воду из окружающей среды, что способствует быстрому стеканию заряда. Поэтому для стабилизации электретных характеристик необходимо придать поверхности полимера водоотталкивающие свойства. Наиболее распространенным способом является гидрофобизация поверхности кремнийорганическими соединениями [2].

Исследования осуществляли на ПЭ пленках с модифицированной по методу молекулярного наслаивания (МН) -P-O- и фосфор-кремнийорганическими (-P-O-Si-R) структурами поверхностью. Было изучено влияние относительной влажности воздуха (50 и 85%) на скорость гидратации поверхности модифицированного ПЭ. Проведенные ИК-спектроскопические и АСМ-исследования позволили оценить различия в сорбционной активности -P-O- и -P-O-Si-R структур на поверхности ПЭ и выявить структурированность привитых группировок (рис.), а оценка краевого угла смачивания - определить влияние привитых структур на гидрофильные свойства поверхности ПЭ.

В работе показано, что МН -P-O- структур на поверхности ПЭ приводит к формированию полярных структур, отвечающих за активизацию сорбции воды. Прививка

кремнийорганических группировок осуществляется путем их присоединения к фосфорсодержащим структурам, что частично блокирует доступ воды к поверхности модифицированного пленочного электрета и должно способствовать продлению срока его эксплуатации.



АСМ-изображения поверхности полиэтилена с -P-O-Si-R структурами

Литература

- [1] Д.А. Рычков, А.Е. Кузнецов, А.А. Рычков. Стабилизация заряда полимерных электретов. СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2013. 159 с.
- [2] А.А. Воробьев, О.А. Сухинина, И.М. Костылев, Т.И. Рыбкина. Кремнийорганические соединения в модификации полиэтилентерефталата. *Успехи в химии и химической технологии*. 2008. XXII [4 (84)]. 95–98.

Термохимические свойства церата стронция, замещенного оксидами неодима и индия

А.Н. Семерикова¹, И.В. Вязовкин¹, М.Ю. Мацкевич¹, Т. Вольф², Н.И. Мацкевич¹,
Н.В. Гельфонд¹

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, Лаврентьева, 3

² Карлсруэ Институт Технологий, Карлсруэ, 76344, Германа Гельмгольца, 1

эл. почта: nata.matskevich@yandex.ru

Высокотемпературные твердооксидные топливные элементы имеют высокий потенциал как альтернативные источники энергии. Многообещающими материалами для этих целей являются перовскитоподобные оксиды на основе элементов второй и четвертой групп, к примеру, SrCeO₃, BaZrO₃ и др. [1-2]. Замещенные цераты стронция обладают достаточно высокой ионной проводимостью в восстановительной атмосфере при высоких температурах.

В данной работе представлен синтез нового церата стронция SrCe_{0.7}Nd_{0.2}In_{0.1}O_{2.85} и его термохимические свойства.

Синтез церата стронция, замещенного оксидами неодима и индия, проводили твердофазным методом из карбоната стронция, оксидов неодима и индия. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что соединение имеет орторомбическую структуру, пространственная группа Pmna.

Для определения термохимических характеристик был использован метод калориметрии растворения. Термохимический цикл был разработан таким образом, что энтальпия растворения церата стронция, замещенного оксидами неодима и индия, сравнивалась с энтальпией смеси хлоридов стронция, церия, неодима и индия (SrCl₂ + 0.7CeCl₃ + 0.2NdCl₃ + 0.1InCl₃). Далее с использованием полученных и литературных данных была рассчитана стандартная энтальпия образования фазы SrCe_{0.7}Nd_{0.2}In_{0.1}O_{2.85}. Опыты по растворению проводились в соляной кислоте с добавлением KI. Стандартная энтальпия образования SrCe_{0.7}Nd_{0.2}In_{0.1}O_{2.85} ($\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -1625.0 \pm 5.4$ кДж/моль) определена впервые.

Энергия стабилизации для SrCe_{0.7}In_{0.1}Nd_{0.2}O_{2.85} была рассчитана согласно следующей реакции: SrO + 0.7CeO₂ + 0.1Nd₂O₃ + 0.05In₂O₃ = SrCe_{0.7}Nd_{0.2}In_{0.1}O_{2.85}. $\Delta_{st} H^\circ = -44.1 \pm 5.6$ кДж/моль. В работе [1] проведены измерения термохимических свойств незамещенного церата стронция. Согласно полученным результатам [1], энергия стабилизации SrCeO₃ – положительна. Как показали данные нашей работы, замещение церия на неодим и индий приводит к тому, что соединение SrCe_{0.7}In_{0.1}Nd_{0.2}O_{2.85} становится стабильным по отношению к распаду на бинарные оксиды.

Настоящая работа поддержана ФАНО России и Карлсруэ Институтом Технологий.

Литература

- [1] E.H.P. Cordfunke, A.S. Booi, M.E. Huntelaar. The thermochemical properties of BaCeO₃(s) and SrCeO₃(s) from (5 to 1500) K. *J. Chem. Thermodyn.* 1998. 30. 437-447.
[2] N.I. Matskevich, Th. Wolf, I.V. Vyazovkin, P. Adelman. Preparation and stability of a new compound SrCe_{0.9}Lu_{0.1}O_{2.95}. *J. Alloys Compd.* 2015. 628. 126-129.

Энтальпии образования $\text{BaCa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$

В.В. Серeda, А.Л. Седнев, Д.С. Цветков, А.Ю. Зуев

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620000, Мира, 19

эл. почта: vladimir.sereda@urfu.ru

Кислородная нестехиометрия перовскитоподобных оксидов $\text{BaCa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BCN) может меняться в широких пределах в зависимости от соотношения концентраций Ca и Nb. Во влажной атмосфере вода заполняет кислородные вакансии с одновременным образованием протонных дефектов, и нестехиометрический BCN проявляет высокую протонную проводимость. Это делает BCN перспективным семейством материалов для электролитов протонпроводящих твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и высокотемпературных датчиков влажности. В то время как существует множество работ по водопоглощению, протонной проводимости и совместимости с материалами ТОТЭ для ряда составов BCN, информации о фундаментальных термодинамических параметрах указанных оксидов в литературе не обнаружено. Подобные исследования необходимы для достоверного определения термодинамической стабильности и химической совместимости BCN, что, в свою очередь, критически важно для практического применения изучаемых оксидов.

В настоящей работе образцы BCN с $x = 0.33, 0.39$ и 0.5 были синтезированы при помощи стандартного керамического метода с финальной температурой отжига $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Однофазность образцов была подтверждена рентгенофазовым анализом. Калориметрические измерения проводились при помощи высокотемпературного дроп-калориметра Setaram МНТС-96. Малое количество (10-20 мг) осушенных или гидратированных образцов BCN скидывали в помещенный в измерительную ячейку платиновый тигель, содержащий расплав метабората лития-натрия при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$. Чувствительность калориметра определялась во время эксперимента путем сбросов чистого золота в боратный расплав. Для расчета энтальпий образования оксидов BCN схожим образом были определены энтальпии растворения соответствующих прекурсоров – BaCO_3 , CaCO_3 и Nb_2O_5 . Полученные значения энтальпий образования закладывают фундамент для последующих комплексных термодинамических исследований перспективных протонпроводящих сложнооксидных соединений BCN.

Работа выполнена при поддержке Стипендии Президента РФ, проект СП-3103.2018.1.

Гидратированные и органо-неорганические производные слоистого перовскитоподобного ниобата $\text{NCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

О.И. Силуков, Л.В. Яфарова, В.В. Войтович, И.А. Зверева

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Петергоф, 198504, Университетский пр., 26
эл. почта: oleg.silyukov@spbu.ru

Слоистые перовскитоподобные оксиды представляют собой твердые кристаллические вещества, образованные двумерными наноразмерными слоями со структурой перовскита, чередующимися с катионами или катионными структурными единицами. Перовскитоподобные соединения активно изучаются как материалы с широким спектром важных физических и химических свойств, таких как сверхпроводимость, колоссальное магнетосопротивление, сегнетоэлектричество, каталитическая и фотокаталитическая активность, термохимические свойства и электрохимические свойства. В последние годы постоянно проявлялся интерес к использованию методов мягкой химии для разработки новых слоистых перовскитоподобных соединений с указанными физико-химическими свойствами, а также для проектирования новых материалов на основе структуры перовскита [1,2].

В настоящей работе исследовался процесс образования гидратированных и интеркалированных спиртовых и amino-производных слоистого перовскита ниобата $\text{NCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ в том числе при гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработке. Установлены условия образования протонированных, гидратированных форм, и органо-неорганических спиртовых графт-производных. Термическая стабильность полученных протонированных, гидратированных и органических неорганических производных изучалась в инертной и окислительной атмосфере. Были найдены условия карбонизации внедренных в межслоевое пространство спиртов в процессе пиролиза.

Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, синхронного термического анализа, сопряженного с масс-спектрометрией газовой фазы, ИК-спектроскопии, ЯМР, элементного CHN-анализа, сканирующей электронной микроскопии.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 16-33-60082 и 18-03-00915)

Автор выражает благодарность ресурсным центрам научного парка СПбГУ: Рентгенодифракционные методы исследования, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Магнитно-резонансные методы исследования, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии».

Литература

- [1] S.P.N. Nair, P. Murugavel, Oxides: Their Properties and Uses, Elsevier Ltd., 2013. doi: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00403-4.
[2] M. Hayward, Soft Chemistry Synthesis of Oxides, Elsevier Ltd., 2013. doi: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00219-9.

Исследование процесса консолидации среднетемпературных электролитных наноматериалов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ методами искрового плазменного спекания и холодного прессования с последующим спеканием

Т.Л. Симоненко¹, М.В. Калинина¹, Н.П. Симоненко², Е.П. Симоненко², О.В. Глумов³, Н.А. Мельникова³, И.В. Мурин³, О.О. Шичалин^{4,5}, Е.К. Папынов^{4,5}, О.А. Шилова^{1,6}

¹ИХС РАН, Санкт-Петербург, 199034, наб. Макарова, 2

²ИОНХ РАН, Москва, 119071, Ленинский пр., 31

³СПбГУ, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб., 7/9

⁴ИХ ДВО РАН, 690022, пр. 100-летия Владивостока, 159

⁵ДВФУ, Владивосток, 690000, ул. Суханова, 8

⁶СПбГЭТУ "ЛЭТИ", Санкт-Петербург, 197376, ул. Профессора Попова, 5

эл. почта: egorova.offver@gmail.com

С использованием нанопорошков $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.10, 0.15$ и 0.20), полученных методом совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии [1] и консолидированных методом искрового плазменного спекания (ИПС), были получены среднетемпературные твердые электролиты (ОКР 48-62 нм, $\rho_{\text{отн}} = 83\text{-}93\%$). Установлено, что применение искрового плазменного спекания при 1200°C позволило достичь уменьшения среднего размера ОКР (на 10-30%) и увеличения относительной плотности (на 3-5%) по сравнению с образцами идентичных составов, полученными классическим методом холодного прессования с последующим спеканием при 1300°C [2]. При снижении температуры SPS с 1200 до 1000°C наблюдалось уменьшение плотности формируемых твердых электролитов на ~10% – максимальной относительной плотностью (93%) обладали образцы состава $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}$, полученные при 1200°C . При этом все полученные твердые электролиты, независимо от температуры ИПС, являлись однофазными и обладали кубической структурой типа флюорита. Наибольшей ионной проводимостью обладал твердый раствор состава $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}$ ($T_{\text{ИПС}} = 1200^\circ\text{C}$; $\sigma_{550^\circ\text{C}} = 5,21 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$). При этом все образцы, полученные методом ИПС, характеризовались в 1,5-2 раза более высокой проводимостью по сравнению с образцами аналогичного состава, полученными методом холодного прессования с последующим спеканием при 1300°C .

Таким образом, использование метода ИПС позволяет существенно сократить время консолидации, сохранить наноразмерность, снизить температуру спекания и достичь повышения значений плотности и электропроводности получаемых твердых электролитов для среднетемпературных ТОТЭ.

Литература

[1] Т. Л. Egorova, М. V. Kalinina, Е. P. Simonenko et. al. Liquid-Phase Synthesis and Physicochemical Properties of Xerogels, Nanopowders and Thin Films of the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ System”, *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. 61 [9]. 1061–1069. doi: 10.1134/S0036023616090047

[2] Т. Л. Egorova, М. V. Kalinina, Е. P. Simonenko et al. Study of the Effect of Methods for Liquid-Phase Synthesis of Nanopowders on the Structure and Physicochemical Properties of Ceramics in the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ System, *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. 62 [10]. 1275–1285. doi: 10.1134/S0036023617100072

Получение и изучение физических свойств после механоактивации твердых растворов $\text{PbZr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$ из области морфотропного фазового перехода

М.А. Сирота^{1,2}, К.Г. Абдулвахидов¹, А.П. Будник¹, Т.А. Ластовина¹, А.В. Солдатов¹, С.Н. Каллаев³, З.М. Омаров³, С.А. Садыков⁴, Б.К. Абдулвахидов^{1,4}, М.А. Витченко², И.В. Мардасова², П.С. Пляка⁵, К.М. Чарыков¹, С.О. Черкасова¹

¹ ЮФУ, 344006, Большая Садовая, 105/42, г. Ростов-на-Дону

² ДГТУ, 344000, пл. Гагарина, 1, г. Ростов-на-Дону

³ Институт физики ДНЦ РАН, 367015, ул. Ярагского, 94, г. Махачкала

⁴ ДГУ, 367000, ул. Гаджиева, 43-а, г. Махачкала

⁵ ЮНЦ РАН, 344006, ул. Чехова, 41, г. Ростов-на-Дону

e-mail: mari.sirota@ya.ru

В работе изучено влияние механоактивации на диэлектрические спектры, структурные параметры и динамику решетки твердого раствора $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$, относящегося к области сосуществования фаз (область морфотропного фазового перехода). Обнаружено, что ему характерны сосуществующие метастабильные тетрагональные (T) и ромбоэдрические (R) фазы, концентрации которых можно варьировать силовым воздействием в сочетании со сдвиговой деформацией синтезированного порошка с помощью наковален Бриджмена.

Показано, что в зависимости от величин, приложенных к синтезированному порошку давлений активации, изменяются концентрации точечных дефектов и дислокаций, параметры элементарной ячейки кристаллической решетки, диэлектрических и ИК-спектров, рентгеновская характеристическая температура, фактор Дебая-Валлера и статические среднеквадратичные смещения ионов керамики $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44})\text{O}_3$.

Высокотемпературным калориметрическим методом изучена зависимость молярной теплоемкости керамики от давления активации порошков, и обнаружен монотонный рост аномальной части теплоемкости с ростом концентрации структурных дефектов.

Работа поддержана грант № ВнГр-07/2017-08

Синтез, ЯМР-спектры, строение примесных центров и электронная зонная структура оксида кадмия, допированного литием

А.В. Скачков, В.П. Жуков, В.Н. Красильников, Н.А. Журавлев,
Т.А. Денисова, И.Р. Шеин

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91
эл. почта: nanostarosta.usu@yandex.ru

Оксид кадмия CdO со структурой NaCl является полупроводником, с прямой запрещенной щелью шириной ~2.2 эВ и непрямой щелью шириной ~0.8 эВ. Благодаря узкой ширине запрещенной зоны и наличию проводимости, возникающей в присутствии собственных дефектов или примесей, CdO нашел применение в оптоэлектронике, фотовольтаике, в производстве дисплеев, прозрачных тепловых зеркал и других приложений [1]. В частности, большой интерес представляет допирование литием, позволяющее многократно увеличить проводимость. Прекурсорным способом с использованием в качестве прекурсора смешанного формиата состава

$Cd_{1-x}Li_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 0.075$) нами были получены образцы оксида кадмия, допированного литием. Получены спектры ЯМР на ядрах лития, внедренных в оксид кадмия; показано, что имеется лишь один вид примесных центров.

Первопринципным методом присоединенных проекторных волн (PAW) были выполнены расчеты электронной зонной структуры и оптических спектров поглощения для случаев внедрения атомов лития в междоузлия (Li_{int}) и замещения литием атомов кадмия (Li_{Cd}) или кислорода (Li_O). Моделирование электронной структуры примесных центров осуществлялось на основе супер-ячеек $Cd_{64}Li_OO_{63}$, $Cd_{64}Li_{int}O_{64}$, $Cd_{63}Li_{Cd}O_{64}$, $Cd_{63}2Li_{int}O_{64}$. Расчеты позволили исключить варианты $Cd_{64}Li_OO_{63}$ $Cd_{64}Li_{int}O_{64}$ из числа возможных претендентов на роль примесного центра, поскольку расчетные спектры поглощения не соответствуют экспериментальным данным. Зонная структура и оптические спектры $Cd_{63}Li_{Cd}O_{64}$, $Cd_{63}2Li_{int}O_{64}$ значительно лучше соответствуют результатам экспериментов: для данных случаев мы наблюдаем существенное уменьшение ширины запрещенной щели по сравнению с ее значением для бездефектного оксида. Это соответствует имеющимся экспериментальным данным, указывающим на увеличение проводимости оксида кадмия при допировании литием и на сдвиг начала оптического поглощения в красную сторону.

Дальнейшее уточнение структуры примесного центра было выполнено на основе расчетов термодинамических характеристик дефектов. Было показано, что энергия образования дефекта типа Li_{int} на 0.66 эВ ниже энергии образования дефекта типа Li_{Cd} , т.е. наиболее вероятным является внедрения атомов лития в междоузельные позиции. В данном варианте валентная зона полностью занята, а зона проводимости пустая, что соответствует максимальной прочности химической связи. Данный вывод соответствует результатам дифракционных исследований, указывающих на увеличение периода решетки по мере возрастания концентрации внедренного лития.

Литература

[1] R. Chandiramouli and B. Jeyaprakash. *Review of CdO thin films*. 2013. 16[1]. 102-110.

Кристаллическая структура и электромагнитные свойства двойных манганитов $\text{NdBaMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-\delta}$

Е.В. Стерхов, С.А. Упоров, С.Г. Титова

Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, 620016, Амудсена, 101

эл. почта: altximik@mail.ru

Двойные манганиты демонстрируют ряд магнитных фазовых переходов вблизи комнатной температуры, при этом существенно изменяется проводимость, магнитная энтропия и кристаллическая структура. Целью работы было изучение кристаллической структуры, намагниченности, магнитосопротивления и магнитокалорического эффекта оксидов состава $\text{NdBaMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от замещения титаном по подрешетке марганца.

Температурные и полевые зависимости намагниченности для $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ свидетельствуют о магнитных переходах парамагнетик-ферромагнетик при $T_C = 295$ К и ферромагнетик-антиферромагнетик при $T_N = 278$ К, для $\text{NdBaMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_6$ наблюдается переход парамагнетик-ферримагнетик при $T_C = 254$ К, смешанная область, в которой присутствуют антиферромагнитные взаимодействия при более низкой температуре и переход к антиферромагнитному состоянию при $T_N = 22$ К. Рассчитан магнитокалорический эффект для $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{NdBaMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_6$, построена его температурная зависимость (Рисунок 1).

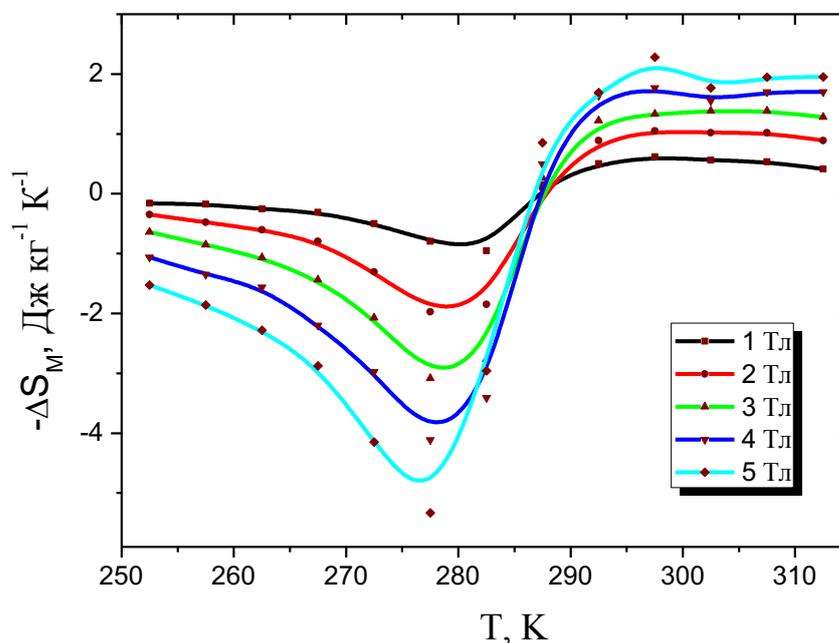


Рисунок 1 – Магнитокалорический эффект для $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ в полях 1, 2, 3, 4 и 5 Т.

В поле 5 Тл наблюдается узкий минимум вблизи температуры перехода ферромагнетик-антиферромагнетик и небольшой размытый максимум вблизи температуры перехода парамагнетик-ферромагнетик. Таким образом, данный состав обладает двойным магнитокалорическим эффектом, который существенно снижает затраты энергии на использование технологии магнитного охлаждения.

Работа выполнена при поддержке проекта УрО РАН №18-10-3-28

Транспортные свойства мембранных материалов на основе полинафтоиленимида и оксидов кремния и циркония с функционализированной поверхностью

И.А. Стенина¹, С.А. Макулова², Ю.А. Караванова¹, И.И. Пономарев³, А.Б. Ярославцев¹

¹ ИОНХ РАН, Москва, 119991, Ленинский пр-т, 31

² МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, 1 стр.3

³ ИНЭОС РАН, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28

эл. почта: stenina@igic.ras.ru

Перфторированные сульфокатионитные мембраны типа Nafion, наиболее широко используемые в водородных топливных элементах, имеют ряд недостатков. Перспективной альтернативой им являются мембранные материалы, полученные на основе сульфированных полинафтоиленимидов, характеризующиеся ионной проводимостью, сопоставимой с перфторированными мембранами, а также повышенной термостабильностью за счет содержащегося в них шестичленного гетероцикла.

Целью данной работы было исследование транспортных свойств ряда мембранных материалов на основе полинафтоиленимида, 2,2-дисульфо-4,4-диаминодифенилового эфира и 6,6-метилена-бис-антрахиноновой кислоты, допированных оксидами кремния и циркония с поверхностью, модифицированной фосфорнокислотными группами, а также оксида кремния с сульфированной поверхностью.

Модификация мембран на основе полинафтоиленимида проводилась методом *in situ*. Полученные материалы были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, ИК- и импедансной спектроскопии, кондуктометрических и потенциометрических методов, определена газопроницаемость по водороду и кислороду.

В случае композиционных материалов, содержащих оксид кремния с поверхностью, модифицированной сульфогруппами, ионная проводимость всех допированных образцов значительно превышает таковую для исходной мембраны как в водной среде, так и в воздушно-сухих условиях. Причем в последнем случае некоторые из полученных образцов сохраняют высокую проводимость вплоть до 140°C. Хотя допирование приводит к некоторому уменьшению энергии активации ионного переноса, при этом блокируется часть каналов мембраны, и наблюдается уменьшение скорости взаимной диффузии катионов. Кроме того, допирование препятствует быстрому переносу кислорода через мембраны.

Для материалов, содержащих оксиды кремния с поверхностью, модифицированной фосфорнокислотными группами, были получены композиты с высокой концентрацией допанта (до 27%). При этом их влагосодержание меняется незначительно, а ионная проводимость заметно снижается при допировании. В условиях пониженной влажности мембраны нестабильны и начинают деградировать уже при 30-50°C.

При введении оксида циркония, модифицированного фосфорнокислотными группами, наблюдается немонотонная зависимость (с максимумом при 2%) влагосодержания и ионной проводимости композитов от содержания допанта. При этом в допирование приводит к значительному росту ионной проводимости в водной среде, в то время как при пониженной влажности проводимость оказалась несколько меньше. Энергия активации проводимости, как и коэффициенты взаимной диффузии, практически не зависят от концентрации допанта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-00127).

Осаждение пленок стабилизированного оксида циркония из жидкофазных прекурсоров

А.Ю. Строева^{1,2}, Н.М. Богданович¹, Ю.В. Новикова^{1,2}, И.С. Пузырев^{1,2}, А.В. Ходимчук^{1,2},
А.В. Иванов^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹ ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, 620137, ул. Академическая, 20

² ФГАОУ ВО УрФУ, Екатеринбург, 620002, д. 19, ул. Мира

эл. почта: stroevaanna@yandex.ru

Разработка технологии химического осаждения пленочного твердооксидного электролита на несущий пористый электрод является сложной фундаментальной и технологической проблемой, на решение которой направлены значительные усилия исследователей. Пленочные электролиты могут обеспечить высокие эксплуатационные характеристики при пониженной рабочей температуре, а, следовательно, увеличить срок службы, упростить конструкцию и уменьшить габариты устройства. Химические технологии нанесения пленок из растворов прекурсоров позволяют варьировать состав получаемых электролитов в широком диапазоне, формировать поверхностно комплиментарные слои гетеросистемы электролит/электрод, что должно обеспечивать эффективную работу электрохимического устройства. В качестве материала электролита ТОТЭ наиболее часто используются твердые растворы на основе оксида стабилизированного циркония, которые обладают достаточно высокой кислород-ионной проводимостью, химической стойкостью и стабильностью физических свойств в окислительных и в восстановительных атмосферах.

В настоящей работе изучены особенности кристаллизации пленок $0.9\text{ZrO}_2+0.1\text{Y}_2\text{O}_3$ (YSZ10), осажденных из жидкофазных неорганических прекурсоров (растворов и суспензий). Для осаждения жидкофазных прекурсоров применяли методы окунания (dip-coating) и центрифугирования (spin-coating). С привлечением методов термоанализа и растровой электронной микроскопии выявлены основные стадии формирования пленок в процессе термообработки. Рассмотрена термическая и химическая совместимость пленок YSZ с катодными материалами $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ и анодными никель-керамическими композитами. Изучено влияние состава, вязкости и pH жидкофазных прекурсоров, режимов термообработки на процессы формирования пленочного электролита на двухслойных никель-керамических подложках. Установлены параметры, позволяющие провести осаждение сплошной пленки стабилизированного оксида циркония толщиной 5–10 мкм за 1–2 цикла нанесения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-08-01227). При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Влияние примесей Ti, Nb на свойства и стабильность сверхтвердых тетраборидов MB₄ (M = Mo, W)

Д.В. Суетин, И.Р. Шеин

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

эл. почта: suetin@ihim.uran.ru

Тетрабориды платиноидов MB₄ со структурным типом WB₄ в последнее время вызывают к себе повышенный интерес исследователей, вызванный несколькими обстоятельствами. Во-первых, они являются сверхтвердыми, WB₄ обладает рекордным значением микротвердости по Виккерсу $H_V \sim 46$ ГПа [1]. Во-вторых, недавно было установлено наличие сверхпроводимости в родственном MoB₄ при допировании Ti и Nb, T_C достигает ~ 7.9 К [2].

В данной работе с использованием зонного метода FLAPW-GGA, реализованного в программном комплексе WIEN2k [3], установлено влияние Ti, Nb примесей на электронные, механические свойства и энергетическую стабильность сверхтвердых боридов MB₄ (M = Mo, W). Эти тетрабориды имеют гексагональную кристаллическую структуру, которая может быть описана в виде плоских сотообразных сеток атомов бора B₁ и вертикальных столбцов из атомов металла M₁, M₂ и бора B₂. Для моделирования примесей использовалась модель твердого раствора M¹_{0.25}M^{0.75}B₄ с замещением атомов M по двум неэквивалентным позициям M₁ и M₂.

Полученные структурные, механические параметры, зонные структуры, плотности электронных состояний для базисных MoB₄ и WB₄ хорошо совпадают с другими имеющимися теоретическими данными. Определено, что замещение Mo, W на атомы Ti, Nb приводит к существенной стабилизации кристаллической структуры, причем это замещение в позиции M₁ более энергетически выгодно, чем в позиции M₂. Одновременно с этим модули сжатия тройных и бинарных боридов сравнимы по величине, а модули сдвига твердых растворов существенно выше, поэтому целенаправленное допирование по металлической подрешетке может являться эффективным способом изменения механических свойств новых перспективных материалов, см. таблицу. Наличие сверхпроводимости в Mo содержащих твердых растворах не может быть объяснено с использованием структурного или электронного факторов. Отметим, что бориды MoB₄, WB₄ обладают большой сверхтвердостью, но небольшими значениями B и G , т.е. простые корреляционные соотношения в данном случае не выполняются.

Таблица. Энергии формирования (E_{form} , в эВ/форм.ед.), модули сжатия (B , в ГПа) и модули сдвига (G , в ГПа) для чистых и допированных Ti, Nb тетраборидов MoB₄, WB₄.

система	E_{form}	B	G	система	E_{form}	B	G
MoB ₄	0.200	279.0	105.0	Ti _{0.25} W _{0.75} B ₄ 2	0.174	280.2	137.5
WB ₄	0.321	290.8	85.6	Nb _{0.25} Mo _{0.75} B ₄ 1	0.135	275.4	142.3
Ti _{0.25} Mo _{0.75} B ₄ 1	0.071	270.5	142.7	Nb _{0.25} Mo _{0.75} B ₄ 2	0.138	273.3	143.2
Ti _{0.25} Mo _{0.75} B ₄ 2	0.083	264.2	143.4	Nb _{0.25} W _{0.75} B ₄ 1	0.226	283.7	137.2
Ti _{0.25} W _{0.75} B ₄ 1	0.160	284.8	134.4	Nb _{0.25} W _{0.75} B ₄ 2	0.230	284.5	139.6

Литература

- [1] M. Wang, Y. Li, T. Cui, Y. Ma, G. Zou. Origin of hardness in WB₄ and its implications for ReB₄, TaB₄, MoB₄, TeB₄, and OsB₄. *Appl. Phys. Lett.* 2008. 93 [10]. 101905.
- [2] J.W. Simonson, D. Wu, S.J. Poon, S.A. Wolf. Superconductivity in transition metal doped MoB₄. *J. Supercond. Nov. Magn.* 2010 23 [3]. 417-422.
- [3] P. Blaha, K. Schwartz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Liutz. WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna: Vienna University of Technology, 2001.

Электронная структура и свойства нового нецентросимметричного сверхпроводника ThCoC_2 по данным *ab initio* расчетов

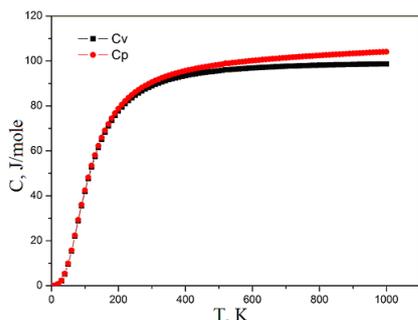
Д.В. Суетин, И.Р. Шеин

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91
suetin@ihim.uran.ru

Многие тройные карбиды переходных металлов, кристаллизующиеся в различных структурах, и составленные из атомов углерода, переходного металла и атомов Ln, сочетают в себе интересные электрические и магнитные свойства. В частности, некоторые так называемые нецентросимметричные карбиды обнаруживают сверхпроводимость при нарушении инверсионной симметрии кристаллической структуры, что обуславливает отклонение их свойств от обычного сверхпроводящего поведения, объясняемого теорией БКШ. Одной из структур такого рода является прототип структуры CeNiC_2 , объединяющим значительное число систем, в том числе тройной карбид ThCoC_2 , полученный из порошков Th, Co и C [1]. Недавно в этом карбиде была также обнаружена сверхпроводимость с $T_C=2.78$ К, измерены его электрические, магнитные и термодинамические свойства [2].

В настоящей работе впервые было проведено теоретическое моделирование структурных, электронных, механических, термодинамических свойств нецентросимметричного сверхпроводника ThCoC_2 , содержащего С-С связи. Все расчеты были проведены линейным методом присоединенных плоских волн (FLAPW) с использованием программного пакета WIEN2k [3].

Обнаружено, что тройной карбид ThCoC_2 механически и энергетически стабилен. Различия в механических параметрах для различных аппроксимаций обменно-корреляционного потенциала (LDA, GGA) составляет $\sim 20\%$. Модули сжатия ThCoC_2 значительно превышают такие для бинарных карбидов тория ThC , ThC_2 . Проведенная оценка температуры Дебая $\theta_D=460$ К с учетом поправки дает хорошее совпадение с экспериментальным результатом $\theta_D=449$ К. Учет спин-орбитального взаимодействия в ThCoC_2 обеспечивает лучшее соответствие расчетного коэффициента Зоммерфельда экспериментальному значению. Также это существенным образом влияет на вид электронных спектров, зонные структуры, механические параметры. Наибольший вклад в околофермиевскую область вносят Co 3d состояния с добавкой Th 6d, Th 5f, C 2p состояний. Также исходя из значений γ и β мы рассчитали основные термодинамические потенциалы системы: теплоемкости C_V и C_P , энтропию S , внутреннюю энергию U , свободную энергию F , см. рисунок.



Литература

- [1] M.H. Gerss, W. Jeitschko. The crystal structures of ternary actinoid iron (cobalt, nickel) carbides with composition 1-1-2. *Mater. Res. Bull.* 1986. 21 [2]. 209-216.
- [2] T. Grant, A.J.S. Machado, D.J. Kim, Z. Fisk. Superconductivity in non-centrosymmetric ThCoC_2 . *Supercond. Sci. Technol.* 2014. 27 [3]. 035004.
- [3] P. Blaha, K. Schwartz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Liutz. WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna: Vienna University of Technology, 2001.

Изучения твердых растворов на примере халькогенидов титана методом ЭДС

Е.А. Суслов¹, А.А. Дорошек², А.Н. Титов^{2,3}, Н.С. Саетова⁴

¹ ФГБОУ ВО Уральский ГАУ, Екатеринбург, 620075, Карла Либкнехта, 42

² ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

³ ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, 620108, ул. С. Ковалевской, 18

⁴ ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, 620219 ул. С. Ковалевской, 22

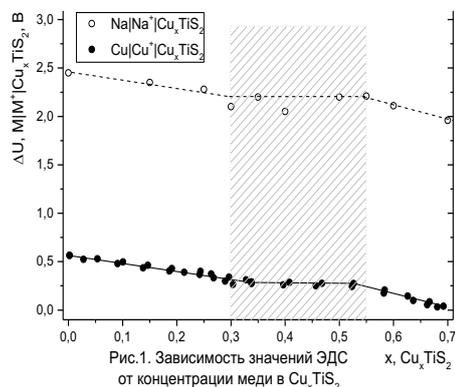
эл. почта: suslov-ea@mail.ru

Метод ЭДС широко известен и является простым и удобным инструментом, который применяется наряду с другими методами исследования. Он позволяет получить информацию о различных объектах и системах: сложные оксиды, катодные материалы, сплавы, халькогениды и т.д. С помощью этого метода можно изучать газовые, жидкостные и твердофазные системы, фиксировать фазовые переходы. Одним из существенных преимуществ этого метода является возможность вычисления термодинамических параметров таких, как энергия Гиббса, энтропия и энтальпия. Интеркалатные системы на основе халькогенидов титана позволяют показать применимость метода ЭДС в изучении твердых растворов и квазибинарных систем. Свойства таких систем изменяются при введении различных металлов в позиции в Ван-дер-Ваальсовой щели. Это отражается на изменении химического потенциала системы, что может быть определено с помощью метода ЭДС [1,2].

Метод ЭДС необходимо модифицировать под каждую конкретную задачу. Для получения корректной термодинамической информации из данных метода необходимо равновесное состояние системы. Получение такой информации в желаемом температурном интервале порой требует невероятно большого времени для достижения равновесия. В связи с этим, важным фактором становится коэффициент диффузии, который достаточно большой для щелочных металлов в TiS_2 . А для таких Fe, Co, Ni, Cr значения коэффициента диффузии при комнатной температуре менее 10^{-10} – 10^{-11} cm^2/s [3].

Для преодоления этой проблемы было предложено проводить измерения в модифицированных электрохимических ячейках вида $A|A^+|A_yM_xTiX_2$ (где А- щелочной металл, а М-металл, относительно концентрации которого изучается система, при $y \rightarrow 0$, Х-халькоген). Так на примере системы Cu_xTiS_2 показана возможность разделения ионного и электронного вклада в электрохимический потенциал Cu_xTiS_2 .

Выполнены измерения в электрохимической ячейке $Na|Na^+|Cu_xTiS_2$ в зависимости от содержания меди. Полученные результаты представлены в сравнении с данными, полученными для электрохимических ячеек



$Cu|Cu^+|Cu_xTiS_2$. на рис.1. Видно, что обе зависимости идут параллельно на соответствующих участках, и разница значений ЭДС для одного x (Cu_xTiS_2) постоянна и близка к разности стандартных потенциалов в пределах погрешности измерений (~ 2 В).

Литература

[1] M. Matlak Experimental method to detect phase transitions via the chemical potential. *Physical Review B*. 2001. 63. 052101.

[2] Н.Н Вершинин и др. Электрохимическая инжекция меди в дисульфид титана. *Электрохимия* 1982. 21. 566-569.

[3] A. S. Shkvarin, and all Chemical bond in Fe_xTiSe_2 intercalation compounds: dramatic influence of Fe concentration. *RSC Adv.*, 2016, 6, 106527.

Новые фтор-допированные кислороддефицитные перовскиты $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$: синтез, структура и транспортные свойства

Н.А. Тарасова, И.Е. Анимича, А.О. Галишева, Е.В. Мухамедьянова, А.А. Толстыкина
УрФУ, Екатеринбург, 620002, Мира, 19
эл. почта: *Natalia.Tarasova@urfu.ru*

Одним из приоритетных направлений развития неорганического материаловедения является разработка и создание топливных элементов и их компонентов, в том числе, электролитических мембранных материалов. В связи с этим возникает задача поиска технологичного и недорогого твердого электролита с высокой проводимостью, стабильного в условиях высокой температуры, окислительной и восстановительной атмосферы. В настоящее время мировым трендом являются разработки по созданию среднетемпературных топливных элементов, так как область средних температур является наиболее оптимальной с точки зрения энергетических затрат. Перспективными проводниками для этого температурного диапазона являются протонные электролиты на основе сложных оксидов. Наиболее изученным методом модифицирования их структуры и оптимизации физико-химических свойств является катионное допирование. Однако развитие методов анионного допирования может стать альтернативой для получения новых материалов с улучшенными свойствами.

В рамках данной работы получены новые фтор-допированные кислород-дефицитные перовскиты на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, рентгенографически установлена область гомогенности. Методом термогравиметрии доказана возможность к обратимой гидратации. Проведено исследование температурных зависимостей общей электропроводности в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм, влажная атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм). Проведено обсуждение влияния анионного допирования на транспортные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ

Влияние природы галогена-допанта (F⁻, Cl⁻) на транспортные свойства протонпроводящих перовскитов на основе Ba₄In₂Zr₂O₁₁

Н.А. Тарасова, И.Е. Анимица, А.О. Галишева, Е.В. Мухамедьянова, Е.А. Западнова
УрФУ, Екатеринбург, 620002, Мира, 19
эл. почта: Natalia.Tarasova@urfu.ru

Одним из важных направлений развития химии твердого тела является получение и изучение материалов, пригодных для использования в реальных электрохимических устройствах. В области разработок твердооксидных топливных элементов одна из основных проблем состоит в подборе технологичного и недорогого электролитического материала с высокой проводимостью, стабильного в условиях высокой температуры, окислительной и восстановительной атмосферы. В настоящее время мировым трендом являются разработки по созданию среднетемпературных топливных элементов (200-500°C). Перспективными проводниками для этого температурного диапазона являются протонные электролиты на основе сложных оксидов. Область средних температур является наиболее оптимальной с точки зрения энергетических затрат, скорости электродных процессов на трехфазных границах и меньшего отравления катализаторов.

Традиционно для модифицирования структуры и физико-химических свойств сложнооксидных материалов применяется метод катионного допирования. Однако развитие методов анионного допирования может стать альтернативой для модификации структуры и получения новых материалов с улучшенными свойствами.

В работе методом твердофазного синтеза получены новые фтор- и хлор-замещённые перовскиты на основе Ba₄In₂Zr₂O₁₁. Для анализа структуры и фазовых превращений использован метод рентгеновской дифракции. Для установления локальной структуры использованы методы ИК- и КР-спектроскопии. Установлено, что введение в кислородную подрешетку фторид-иона, обладающего меньшим радиусом, приводит к уменьшению параметра и объема элементарной ячейки, а введение хлорид-иона, обладающего большим радиусом, - к увеличению.

Методы термического анализа (термогравиметрический, дифференциально-термический, дифференциально-сканирующая калориметрия) в сочетании с масс-спектрометрией были использованы для исследования процессов гидратации фаз, их термической устойчивости, определения температуры структурных и фазовых переходов. Для идентификации кислородно-водородных групп использован метод ИК-спектроскопии.

Электрические измерения были выполнены при использовании метода электрохимического импеданса при вариации температуры, парциального давления кислорода и паров воды. Обсуждено влияние природы галогена-допанта на электрические свойства состава Ba₄In₂Zr₂O₁₁.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам

Структура и свойства дихалькогенидов циркония, интеркалированных медью

А.А. Титов, Е.Г. Шкварина

ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620108, С. Ковалевской, 18

эл. почта: A.A.Titov@mail.ru

Последние десять лет интерес к интеркаляции слоистых дихалькогенидов переходных металлов медью не убывает. В квазибинарной системе медь – диселенид титана обнаружены не только сверхпроводимость и состояние с волной зарядовой плотностью, но и их сосуществование [1]. В то же время, изоструктурные квазибинарные системы $\text{Cu} - \text{ZrX}_2$, где X – халькоген на сегодняшний день не изучены никак. Более того, литературные данные о дисульфиде циркония расходятся. Настоящая работа является попыткой восполнить имеющийся пробел.

Установлены зависимости параметров элементарной ячейки систем Cu-ZrSe_2 и Cu-ZrTe_2 от содержания меди; они сильно отличаются от таковых для системы Cu-TiSe_2 , что может быть объяснено различием во взаимодействии меди с интеркалируемой решёткой.

Для успешного проведения реакции интеркаляции, необходимо подобрать температуру реакции. При некоторых температурах реакция не идёт вовсе, вплоть до разложения интеркалируемой матрицы. Поэтому значительный объём работы отводится на исследование влияния температуры на устойчивость фаз в системах Cu-ZrSe_2 и Cu-ZrTe_2 .

В частности, получено новое соединение $\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_2\text{Te}_4$ со структурой известной шпинели CuTi_2O_4 .

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 17-73-10219).

Литература

[1] E. Morosan et al. Superconductivity in Cu_xTiSe_2 . *Nature, Physics*. 2006. [2]. 544-550.

Термодинамические свойства и фазовые диаграммы систем, образованных компонентами биотоплива

М.А. Тойкка

СПбГУ, Институт Химии, Санкт-Петербург, г. Петергоф, 198504, Университетский пр., 26
эл. почта: m.toikka@spbu.ru

Биотопливо занимает одно из ведущих мест среди альтернативных источников энергии. Организация производств биотоплива требует повышенного количества сырья и может быть оптимизирована за счет большего включения научно-обоснованных методов, учета базовых термодинамических и кинетических положений [1,2]. Применение природного сырья определяет сложные процессы и составы промышленных смесей при производстве биотоплива, что требует не только применения существующих фундаментальных методов анализа, но и их развития. Многокомпонентные гетерогенные реакционные смеси, образующиеся в процессах получения, выделения, очистки жидкого биотоплива, являются объектами настоящего проекта. Разработка и развитие экспериментальных и теоретических методов анализа фазовых и химических равновесий реакционных систем с учетом кинетических закономерностей химических реакций в расслаивающихся растворах – основная цель настоящей работы. В качестве экспериментальных объектов исследования выбраны системы с реакциями гидролиза-синтеза сложных эфиров (бутилацетата, амилацетата, этилпропионата и др.). В работе получены новые экспериментальные данные о фазовых и химических равновесиях в системах, образованных компонентами биотоплива [3,4]. Полученная кинетическая информация даст возможность избежать неоправданного применения кинетических моделей в случае сложных реакционных систем и одновременно предложить новые и достаточно адекватные модели кинетического поведения реакционных систем с расслаиванием реакционной смеси. Для развития феноменологической теории химических процессов также применены методы неравновесной термодинамики, в первую очередь, оценка возможности исследования совмещенных фазовых и химических процессов в рамках линейного приближения и при отклонении от линейных законов.



Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10290)

Литература

- [1] Shibasaki-Kitakawa, N. Topic: Liquid biofuel production // Energy Technology Roadmaps of Japan: Future Energy Systems Based on Feasible Technologies Beyond 2030 (Book Chapter), 2016, p. 463-468.
- [2] Gómez-Castro, F.I., Cano-Rodríguez, I., Gamiño-Arroyo, Z. Process intensification in the production of liquid biofuels: Strategies to minimize environmental impact // Process Intensification in Chemical Engineering: Design Optimization and Control (Book Chapter), 2016, p. 279-292.
- [3] Maria Toikka, Anna Sadaeva, Artemiy Samarov, Alexandra Golikova, Maya Trofimova, Nataliya Shcherbakova, Alexander Toikka. Chemical equilibrium for the reactive system propionic acid + ethanol + ethyl propionate + water at 303.15 and 313.15 K // Fluid Phase Equilibria. Vol. 451 (2017) P. 91-95.
- [4] Maria Toikka, Dariya Trofimova, Artemiy Samarov. Liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system propionic acid–n-butanol–n-butyl propionate–water at 303.15 K // Fluid Phase Equilibria. Vol. 460 (2018) P. 17-22.

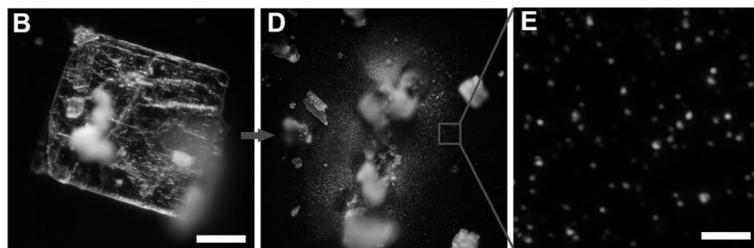
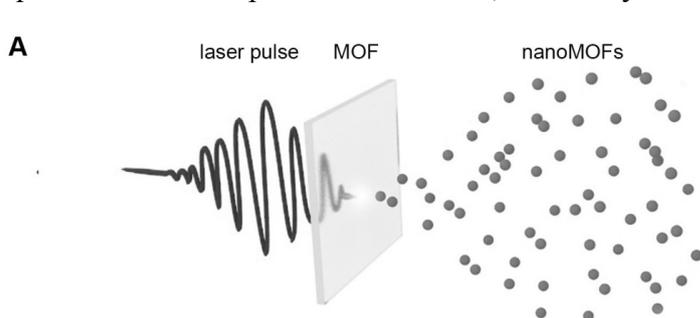
Взрывная модификация 1D и 2D металл-органических каркасов фемтосекундным лазерным излучением

П.И. Трофимов, А.С. Залогина, Л.Р. Мингабудинова, Д.А. Зуев, В.А. Миличко
СПбНИУ ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Кронверкский пр., д. 49

эл. почта: p.trofimov@metalab.ifmo.ru

В последнее время металл-органические каркасы (МОК) привлекают всё больше внимания в физике. Перспектива их использования в нелинейной оптике, нанофотонике и других смежных областях описана в недавних работах [1-3]. Однако доступные методы синтеза металл-органических каркасов не всегда применимы для получения требуемых в оптике размеров и формы объектов. В данном докладе описан новый способ создания наноразмерных полых кристаллических и аморфных сфер МОК путём взрывной модификации монокристаллов инфракрасным фемтосекундным лазерным излучением.

Для лазерной модификации были использованы металл-органические каркасы двух типов: цепочечные ($[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{DMF} \cdot i\text{-PrOH}$) с триклинной кристаллической решеткой; и двумерные ($[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{DMF})(\text{NO}_3)] [\text{NO}_3] \cdot 3 \text{DMF}$) с моноклинной кристаллической решеткой. Метод, используемый в этой работе, основан на облучении



монокристаллов фемтосекундными импульсами, что ведёт к их взрывной модификации за счет поглощения энергии молекулами растворителя (DMF, *i*-PrOH) и мгновенного расширения их объема. В процессе взрыва часть модифицированных МОК попадает на расположенную над образцом стеклянную пластинку или углеродную сетку (Рис. 1). Для модификации был использован иттербиевый фемтосекундный лазер (Tera, Avesta) с центральной длиной волны 1050 нм (длительность импульса 150 фс, частота повторений 80 МГц). Просвечивающая электронная микроскопия полученных наноразмерных МОК выявила сферические полые кристаллические частицы с диаметрами 100 - 600 нм, а также сферические аморфные частицы с диаметрами 20-80 нм. Анализ состава частиц показал наличие в них меди и органических лигандов без их существенных искажений, что свидетельствует о сохранении исходных составов МОК. Также, были проведены эксперименты по рассеиванию белого света на полученных частицах и были обнаружены Ми резонансы. Это позволит усиливать любые оптические свойства наноразмерных МОК за счет резонансного взаимодействия со светом, что открывает новые возможности для их применения в нанофотонике и медицине.

Литература

- [1] Raghavender Medishetty, et al. A New Class of Lasing Materials: Intrinsic Stimulated Emission from Nonlinear Optically Active Metal–Organic Frameworks. *Adv. Mater.* 29, 1605637 (2017)
- [2] Valentin A. Milichko, et al. van der Waals Metal–Organic Framework as an Excitonic Material for Advanced Photonics. *Adv. Mater.* 29, 1606034 (2017)
- [3] Xiaoming Zhang, et al. Theoretical Discovery of a Superconducting Two-Dimensional Metal–Organic Framework. *Nano Lett.* 17, 6166–6170 (2017)

Исследование плавления в системе TaC-HfC

Т.М. Фаляхов, М.А. Шейндлин

Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, с.2

эл. почта: sheindlin@yandex.ru

Интерес к поведению нестехиометрических карбидов тантала и гафния при высоких температурах связан с особой тугоплавкостью этих соединений. Данные по температурам плавления карбидов тантала и гафния в окрестности их зоны гомогенности до сих пор являются весьма противоречивыми. Карбид циркония – также весьма тугоплавкое, но более изученное соединение, поэтому оно представляет интерес для отработки методики исследования. Но и для этого материала данные по параметрам солидуса и ликвидуса противоречивы и нуждаются в уточнении.

В настоящей работе исследование параметров солидуса и ликвидуса TaC_x, HfC_x и ZrC_x проведено с помощью лазерного нагрева с использованием экспериментальной установки, основными элементами которой является дисковый лазер (мощность до 5 кВт, длина волны 1.04 мкм) с возможностью управления мощностью по произвольно заданному закону, специально созданный скоростной полихроматический пирометр, быстродействующая видеокамера и др. Лазерное излучение фокусировалось в пятно диаметром около 4 мм, при этом плотность излучения по пятну была практически равномерной. Измерения параметров солидуса и ликвидуса или температуры эвтектики (для композиций с $x > 1$) производились оптическим методом. В связи с тем, что для большинства составов металл-углерод плавление являлось инконгруэнтным, использование только термограммы для определения границы фаз было недостаточным. Поэтому использовалась скоростная видеосъемка поверхности (частота кадров более 1000 к/с) в отраженном свете. Для этого пятно нагрева освещалось диодным лазером (длина волны 808 нм) мощностью несколько Вт. Таким образом, собственное излучение образца полностью элиминировалось вплоть до температур, значительно превышающих 4000 К.

Были определены линии солидуса и ликвидуса в окрестности зоны гомогенности карбидов ZrC_x, HfC_x и TaC_x. Определены температуры плавления для смешанной системы HfC – TaC. Показано, что температура плавления смешанного карбида в пределах погрешности измерений не отличается от температуры плавления карбида тантала.

Новые газохроматографические сорбенты, модифицированные ацетилацетонатами и бензоилацетонатами РЗЭ

Ж.В. Фаустова, Т.Н. Матвеева, Е.А. Пахнутова, Ю.Г. Слизов

НИ ТГУ, Томск, 634050, пр. Ленина, 36

эл. почта: zhv.xf@mail.ru

Модифицирование различных видов кремнеземных носителей β -дикарбонильными соединениями металлов позволяет получать высокоселективные сорбенты для сорбционного концентрирования летучих органических соединений и аналитического разделения различных классов органических веществ. Успешное использование β -дикарбонильных соединений в качестве модифицирующих компонентов объясняется их хорошей комплексообразующей способностью к формированию структур хелатного типа. В зависимости от природы лиганда и центрального иона металла, а также распределения электронной плотности в структуре нанесенного комплекса, изменяется число и сила активных центров на поверхности сорбентов, что создает возможность разнообразных специфических взаимодействий с сорбатами различных типов и позволяет расширить аналитические возможности газохроматографического метода.

В данной работе в качестве модификаторов поверхности Хроматона N-AW со слоем мезопористого силикагеля применяли ацетилацетонаты и бензоилацетонаты лантана, церия, европия и иттербия.

Исследования текстурных характеристик синтезированных сорбентов осуществляли методом низкотемпературной адсорбции азота при 77К с помощью газо-адсорбционного анализатора TriStar II (3020). Результаты анализа показали, что сорбенты обладают достаточно развитой поверхностью ($S_{уд} \sim 100-120 \text{ м}^2/\text{г}$) с преобладанием пор размером 13-14 нм и термической стабильностью порядка 200°C.

Газохроматографические исследования выполняли на газовом хроматографе МАЭСТРО 7820 (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором. В работе использовали металлические наполненные колонки длиной 1м и внутренним диаметром 3 мм. На полученных сорбентах были определены параметры удерживания углеводородов, спиртов, кетонов, ароматических соединений. На основании температурных зависимостей констант Генри рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции: дифференциальная мольная теплота адсорбции ($\bar{q}_{dif,1}$) и изменение стандартной дифференциальной мольной энтропии ($\Delta \bar{S}_{1,c}^0$). Полярность полученных сорбентов определяли по индексам удерживания Ковача и константам Роршайдера. Полученные результаты свидетельствуют об увеличении полярности модифицированных сорбентов на основе хроматона N-AW+SiO₂ в ряду бензоилацетонат < ацетилацетонат по отношению ко всем тестовым соединениям. Такая закономерность в удерживании соединений объясняется, в частности, электронодонорным влиянием фенильного заместителя в сопряженной системе лиганда. При этом компенсируется недостаток электронной плотности на атоме металла, что приводит к уменьшению его акцепторных свойств. При варьировании иона металла в составе нанесенного слоя, способность к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий возрастает в ряду La^{III} < Ce^{III} < Eu^{III} < Yb^{III} по отношению ко всем тестовым соединениям.

О влиянии добавок титаната алюминия на свойства диоксида циркония

В.Н. Фищев, М.И. Теневич, Л.П. Руденок, А.К. Бачина

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 198013, Московский пр.,26

эл. почта: fishchevv@yandex.ru

Ранее [1] были выявлены существенные признаки растворимости титаната алюминия в диоксиде циркония, в частности закономерное уменьшение параметров кристаллической решетки моноклинной фазы ZrO_2 при содержании растворенного вещества до 10,7 мол. %.

В настоящей работе исследовано поведение при нагревании композиций $Al_2TiO_5-ZrO_2$, содержащих 3 и 5 масс. % (2 и 3,5 мол. % соответственно) Al_2TiO_5 , полученных из смесей моноклинного ZrO_2 и титаната алюминия твердофазовым синтезом в электрической печи в атмосфере воздуха с выдержкой 1 час при конечной температуре $1600^\circ C$. С использованием рентгенофазового анализа показано, что в исследованных композициях при комнатной температуре присутствует одна фаза, изоморфная моноклинному ZrO_2 .

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Cu-K α -излучение, Ni-фильтр). Съемку при комнатной температуре проводили в автоматическом режиме при напряжении – 35кВ и силе тока – 30 мА в интервале углов 2θ , равном $15-70^\circ$, с шагом $0,02^\circ$, скоростью 2 град/мин и выдержкой в каждой точке 0,6 с. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ проводили при нагреве до $1170^\circ C$ в интервале углов – $25-37^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и выдержкой в каждой точке 1 с. До $800^\circ C$ скорость подъема температуры составляла $50^\circ C/мин$, по достижении $800^\circ C$ – $30^\circ C/мин$. Охлаждение проводили со скоростью $30^\circ C/мин$.

На основе полученных данных дана оценка величины коэффициента термического линейного расширения, который составил $2,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ и $-0,2 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ для составов с 3 и 5 масс. % Al_2TiO_5 соответственно. Объемные изменения при тетрагонально-моноклинном переходе составили $3,6 \pm 0,5\%$ независимо от состава.

Спекание порошков исследованных составов при конечной температуре $1600^\circ C$ показало принципиальную возможность получения спеченных изделий на основе диоксида циркония, имеющих моноклинную структуру.

Литература

[1] В.Н.Фищев, Л.П.Руденок, А.А.Комлев, Т.В. Фирсанова О растворимости титаната алюминия в диоксиде циркония. Тезисы докладов 10-го Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение» 7-11 сентября 2015 г., СПб. С.187

Электрохимический способ получения наноразмерных прекурсоров сложных оксидов алюминия и лития

Л.Р. Хайруллина, И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников

КНИТУ, Казань, 420015, ул. К.Маркса, 68

эл. почта: leniza_rinatovna@mail.ru

Сложные оксиды и оксигидроксиды на основе алюминия и лития имеют широкий спектр применения. Например, двойной гидроксид алюминия и лития ДГАЛ-С1 является эффективным сорбентом по извлечению лития [1]. Сложный оксид AlLi_5O_8 , благодаря своим свойствам, активно используется в химических источниках тока в качестве материала для электродов и твердых электролитов. К тому же подобные соединения являются носителями катализаторов, используются для получения люминофоров и функциональных материалов с оптическими свойствами [2].

Наиболее известными методами получения таких систем являются керамический, химический (соосаждение из растворов солей, золь-гель метод) и механохимический синтез. Однако данные методы требуют высоких температур синтеза, длительны, трудоемки и приводят к загрязнению конечного продукта остатками растворителей или реагентов, а также не позволяют оперативно регулировать процесс. Электрохимический синтез, основанный на анодном растворении алюминия в литийсодержащих растворах, с последующей термообработкой, привлекает внимание простотой исполнения, экологичностью, и возможностью использования вторсырья.

Закономерности анодного растворения алюминия в растворах LiCl изучали методами поляризационных кривых, хронопотенциометрии, электронной микроскопии. Установлено, что повышение концентрации хлорида лития способствует пропорциональному росту плотности анодного тока. При этом процессы растворения алюминиевого анода достаточно стабильны, колебаний потенциала не наблюдалось. Морфология поверхности анода также свидетельствует об интенсивном растворении алюминия, преимущественно по границам зерен.

Электрохимический синтез алюминатов лития осуществляли путем анодного растворения алюминиевой фольги марки А5 в растворах хлорида лития (0,5-5 моль/л) при плотности тока 100-150 mA/cm^2 в коаксиальном бездиафрагменном электролизере. При этом процессы растворения характеризуются реакциями: $6\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow 3\text{H}_2 + 6\text{OH}^-$ (на катоде); $2\text{Al} - 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$ (на аноде); $\text{LiCl} + 2\text{Al}^{3+} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (в объеме электролита).

Согласно результатам рентгенофазового анализа, образцы, термообработанные при 80°C представляют собой высокодисперсную (размеры агломератов частиц порядка 5-8 мкм) гидроксидную систему $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с некоторой долей фазы байерита (около 12%). При термической обработке полученного продукта при 1100°C образуется алюминат лития LiAl_5O_8 с размерами частиц порядка 30 мкм.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.5784.2017/8.9 на 2017-2019 гг.

Литература

- [1] Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д., Мамылова Е.В. Селективный сорбент для извлечения лития из хлоридных высокоминерализованных рассолов // *Известия Томского политехнического университета*. – 2004. – Т.307. – С.76-80.
- [2] Dhabekar B. [et al]. Thermoluminescence, optically stimulated luminescence and ESR studies on $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Tb}$ / *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. – 2009. - Vol. 47. – N 6. – P. 426-428

Твердые растворы $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$)

Л.В. Хвостова, А.В. Петрова, Н.Е. Волкова, В.А. Черепанов

УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19

эл. почта: lada.zubatkina@yandex.ru

В настоящее время исследуются сложные оксиды, принадлежащие к гомологическому ряду Радлессена-Поппера. Изучение фазовых равновесий и превращений в оксидных системах, в которых реализуются эти соединения, является важной фундаментальной задачей для понимания механизма их образования и создания функциональных материалов на их основе. Но систематизированных данных о кристаллической структуре и физико-химических свойствах сложных оксидов общей формулой $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) на данный момент нет.

В связи с этим целью данной работы является изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии, коэффициента термического расширения и систематизация полученных данных.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1100°C) на воздухе. Измерения относительного увеличения размера образцов $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ с ростом температуры проводили в температурном интервале 25 – 1100°C при $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм.

$\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$ при 1100°C на воздухе термодинамически нестабилен. Введение лантаноида в подрешетку стронция понижает среднюю степень окисления железа в твердом растворе $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$, тем самым, стабилизируя фазу со структурой типа K_2NiF_4 . Были синтезированы образцы общего состава $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$, при $y = 0 - 1$ с шагом 0.1. По данным РФА установлено, что однофазные сложные оксиды образуются при $y = 0.7-0.8$ $\text{Ln} = \text{Sm}$ и $y = 0.75-0.8$ $\text{Ln} = \text{Gd}$. Для всех однофазных образцов были рассчитаны параметры элементарной ячейки из рентгенографических данных.

Для всех однофазных образцов методом термогравиметрического анализа (ТГА) была изучена кислородная нестехиометрия (δ), как функция температуры на воздухе. Исходя из данных ТГА, установлено, что содержание кислорода в однофазных образцах $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ мало зависит от температуры во всем изученном интервале. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами йодометрического титрования и полного восстановления образцов в токе водорода.

Сравнение термического расширения микро- и нанокристаллов HfB₂

Н.Ю. Хоменко¹, Д.Ю. Ковалев¹, С.П. Шилкин², С.В. Коновалихин¹, Г.В. Калинин²,
И.И. Коробов², С.Е. Кравченко², Р.А. Андриевский²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, ул. Осипьяна 8, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр.-т. акад. Семенова, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

эл. почта: ksv17@ism.ac.ru

Диборид гафния имеет температуру плавления около 3500 К, обладает высокой коррозионной стойкостью и является одним из основных компонентов защитных покрытий для изделий, работающих в условиях воздействия высоких температур, агрессивных сред, деформационных нагрузок и т. д. Последнее делает его перспективным материалом для применения в энергетическом и химическом машиностроении, ракетно – и авиационном [1]. Однако, теплофизические свойства нанокристаллов HfB₂ до сих пор исследованы недостаточно. Особенно это касается сопоставления теплофизических свойств нано- и микрокристаллов. В докладе приведены результаты изучения теплового расширения нанокристаллов HfB₂.

Нанокристаллы HfB₂ были получены при взаимодействии HfCl₄ с NaBH₄ при 1000 К по разработанной нами методике [2]. Температурные РСИ проводили на дифрактометре ARL X'TRA с использованием высокотемпературной камеры НТК2000 Anton Paar. Для точного ($\pm 5^\circ\text{C}$) определения температуры образца использован метод внутреннего стандарта (порошок гексагонального BN). Регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне температур 300 – 1500 К. Скорость нагрева между изотермическими участками - 100 град/мин. После достижения заданной температуры следовала выдержка 4 мин. Затем проводили РСИ в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta < 2\theta < 45^\circ$ и шагом съёмки 0.02° . Коэффициенты теплового расширения (КТР) рассчитывались по программе TEV_v1.0.1.

Размер нанокристаллов (d) HfB₂ был оценен по формуле Шерера. Установлено, что $d_{\text{ср}} \approx 15$ нм. Аппроксимация температурной зависимости параметров ячейки полиномом 2 степени дало следующие выражения для микро – (1) и нанокристаллов HfB₂ (2):

$$a(T) = 3.1348 + 1.4236 \cdot 10^{-5} T + 5.1579 \cdot 10^{-9} T^2 \quad c(T) = 3.4677 + 1.7927 \cdot 10^{-5} T + 4.6791 \cdot 10^{-9} T^2 \quad (1)$$

$$a(T) = 3.1357 + 1.8465 \cdot 10^{-5} T + 3.0384 \cdot 10^{-9} T^2 \quad c(T) = 3.4694 - 1.4672 \cdot 10^{-5} T + 3.1037 \cdot 10^{-8} T^2 \quad (2)$$

Установлено, что у микрокристаллов HfB₂ КТР вдоль осей *a* и *c* гексагональной ячейки одинаковы: $\alpha_a = 7.37 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\alpha_c = 7.48 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. У нанокристаллов обнаружена анизотропия КТР: $\alpha_a = 7.40 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\alpha_c = 9.88 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Вывод: теплое расширение кристаллов HfB₂ зависит от размера кристаллитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 17 – 03 – 00040.

Литература

- [1] E.P.Simonenko, D.V.Sevast'yanov D.V., N.P.Simonenko et al. Promising Ultra High Temperature Ceramic Materials for Aerospace Applications // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. 58 [14]. - P. 1669–1693.
- [2] С.Е.Кравченко, А.Г.Бурлакова, Ю.М.Шульга, И.И.Коробов, И.А.Домашнев, Н.Н.Дремова, Г.В.Калинников, С.П.Шилкин, Р.А.Андриевский. Особенности получения наноразмерного диборида гафния различной дисперсности. // *Журнал общей химии.* 2015. Т. 85 [5]. С. 720 – 725.

Изучение теплоемкости бинарных систем, содержащих *n*-пропанол, уксусную кислоту, и воду

Н.С. Цветов, А.А. Садаева, М.А. Тойкка, А.М. Тойкка

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Петергоф, 198504, Университетский пр., 26

эл. почта: nikita.tsvetov@spbu.ru

Избыточные свойства бинарных и многокомпонентных систем являются актуальным предметом термодинамических исследований. Экспериментальные данные об избыточных энтальпиях (H^E) и теплоемкостях (C_p^E) смеси не только являются важными справочными данными, дающими представление о термохимическом поведении смесей, но и находят непосредственное применение, как в химической технологии, так и в работах по термодинамическому моделированию и нахождению параметров уравнений, описывающих различные свойства бинарных и многокомпонентных систем. В частности, наличие политермических данных об избыточных теплоемкостях смесей позволяют рассчитывать другие избыточные функции, например, избыточную энтальпию, в некотором широком температурном диапазоне. Кроме того, опираясь на массивы данных о C_p^E возможно определить температурные зависимости параметров таких моделей, как NRTL и UNIFAC.

Настоящая работа является частью комплексного исследования термодинамических свойств и топологии многообразий фазовых равновесий в многокомпонентных системах с реакциями синтеза-гидролиза сложного эфира. Известно, что сложные эфиры карбоновых кислот являются одними из важных продуктов/реагентов процессов альтернативной энергетики, новых топливных материалов, а именно, биотоплива. Целью работы является получение экспериментальных данных о C_p^E бинарных подсистем многокомпонентной реакционной системы с реакцией синтеза-гидролиза *n*-пропилацетата, а также применение этих величин для расчета связанных термохимических параметров, в частности, H^E , в широком температурном диапазоне с привлечением значений C_p^E для этих или близких температур. Конкретные объекты – бинарные системы *n*-пропанол + вода и уксусная кислота + вода.

В докладе также представлены описания примененных экспериментальных методик и методов обработки полученных данных. Для исследований готовились бинарные смеси веществ с шагом 0.1 мол. доли. С использованием лабораторного денсиметра DMA 5000 M (Anton Paar) были определены плотности изучаемых смесей в температурном диапазоне 278 – 358 К. Непосредственные экспериментальные значения C_p^E определялись с использованием калориметра microDSC III Evo (Setaram) и ячеек для измерения C_p , позволяющих полностью заполнять измерительный объем исследуемой жидкостью. Методика определения теплоемкости была отработана и проверена с использованием стандартных веществ – воды и *n*-гептана, погрешность измерений составила не более 2%.

Полученные экспериментальные данные были успешно применены для расчета избыточных энтальпий в температурном диапазоне 278 – 358 К. В докладе будет представлен анализ полученных зависимостей термодинамических свойств и результаты обработки экспериментальных и соответствующих расчетных данных, корреляции и моделирования.

Работа выполнена при поддержке Стипендии Президента Российской Федерации (SP-2140.2016.1) с использованием оборудования Ресурсного центра «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и «Центра диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники» Научного Парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Использование «мягкого механохимического метода» синтеза апатита и ортофосфатов кальция медицинского назначения

М.В. Чайкина, Н.В. Булина, О.Б. Винокурова

ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128, Кутателадзе, 18

эл. почта: chaikinam@solid.nsc.ru

Ортофосфаты кальция с различным соотношением Са/Р играют важную роль в жизни и здоровье человека. Они входят в состав костных и зубных тканей. Целый ряд ортофосфатов кальция синтезируется для использования в медицинских целях. Наиболее важными являются гидроксиапатит (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и бета-трикальцийфосфат $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [1]. Традиционными методами их синтеза являются осаждение из растворов и керамический. Эти методы трудоемки и не всегда гарантируют получение однофазного продукта.

Методом «мягкой механохимии» по типу реакций кислотно-щелочного взаимодействия, нами синтезированы изоморфные разновидности ГА в мощных планетарных мельницах, где за 30 мин активации образуется готовый однофазный нанокристаллический продукт. Синтезированы апатиты с замещением фосфатной группы на силикат, алюминат и цирконат, с замещением кальция на лантан, цинк и медь, а также образцы с одновременным замещением кальция и фосфата на лантан и кремний. Во всех перечисленных системах непосредственно в мельнице после получасового синтеза образуется однофазный нанокристаллический гидроксиапатит с заданной степенью замещения. Такие образцы могут использоваться для дальнейшего практического применения [2, 3]. Наши исследования показали, что высокотемпературный отжиг (1000 °С) механохимически синтезированных образцов для некоторых систем приводит к тому, что часть заместителя выделяется в виде отдельной примесной фазы. Так, например, при механохимическом синтезе силикат-замещенного апатита образец остается однофазным до 2 моль силиката, а после отжига – до 1.2 моль. При замещении кальция на ионы лантана продукт механохимического синтеза остается однофазным до введения 2.0 моль допанта. Компенсация заряда гетероионного замещения происходит за счет замещения гидроксильных групп ГА на ионы кислорода с образованием оксигидроксиапатита. При допировании ГА оксидом алюминия однофазный Al-ГА остается при введении заместителя менее 0.5 моль. Апатит, допированный ионами меди и цинка, нанесенный методом микродугового оксидирования на титановые подложки, исследованный *in vitro*, проявил активные бактерицидные свойства [3].

Механическая активация реакционной смеси прекурсоров $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в течение 5 мин позволяет снизить температуру термического синтеза этого фосфата до 800 °С.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2018-0006).

Литература

- [1] S.V. Dorozhkin. Calcium orthophosphates (CaPO_4): occurrence and properties. *Progress in Biomaterials*. 2016. Vol. 5. Issue 1. P. 9 – 70.
- [2] M.V. Chaikina, E.G. Komarova, Yu.P. Sharkeev, N.V. Bulina, I.Yu. Prosanov Lanthanum-silicon-substituted hydroxyapatite: Mechanochemical synthesis and prospects for medical applications *AIP Conference Proceedings*. 2016. 1760. 020009.
- [3] И.А. Хлусов, М.Р. Карпова, Л.С. Муштоватова и др. Цинк или медьсодержащие кальцийфосфатные покрытия тормозят *in vitro* рост патогенной микрофлоры. *Материалы IV Международной научно-практической конференции «Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине»*. 2016. С. 94. 23-15 октября г. Томск.

Электрофизические характеристики композитных материалов **$\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$**

О.В. Чалов, А.А. Крылов, Ю.В. Емельянова, Е.С. Буянова

УрФУ им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19

эл. почта: ochalov@inbox.ru

На протяжении нескольких лет кислородно-ионные проводники на основе семейства ванадатов висмута (BIMEVOX) широко исследуются в качестве электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Было установлено, что при допировании ванадата висмута оксидами металлов с переходной степенью окисления происходит стабилизация высокопроводящей γ -фазы в области средних температур (500-700°C) и увеличение ионной проводимости образцов. Перспективным направлением в изучении проводимости материалов является создание композитов на их основе для использования в различных электрохимических устройствах, т.к. показано, что таким образом можно улучшить качество материала и избавиться от недостатков, присущих отдельным электролитам. Ниобат висмута допированный железом, был выбран в качестве композитной добавки, поскольку он близкий по составу к матричной части композита.

Образцы из составов из семейства BIMEVOX с общей формулой $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (BIFEVOX), где $x = 0.25 - 0.35$ ($\Delta x = 0.05$) и ниобаты висмута с общей формулой $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$, где $y = 0.01 - 0.06$ ($\Delta y = 0.01$), а также композитные материалы на основе ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$, были получены по стандартной керамической технологии. Аттестация порошкообразных образцов была проведена при помощи РФА. Исследования показали, что рефлексы на рентгенограммах образцов BIFEVOX могут быть хорошо описаны в тетрагональной установке с пространственной группой $I4/mmm$, т.е. отвечают высокотемпературной γ -модификации твердого раствора, а рефлексы образцов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ могут быть описаны в кубической установке с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Определены параметры элементарной ячейки соединений. В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава композитов использован метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Было подтверждено, что при смешении материалов BIFEVOX и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ не происходит химической реакции, а образуется механическая смесь. Был определен размер частиц методом лазерной дифракции. Для установления возможных фазовых переходов и определения линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) использован дилатометрический анализ.

Исследованы электрофизические характеристики ниобатов и ванадатов висмута, а также композитов на их основе. Электропроводность образцов ванадатов висмута в зависимости от температуры исследована в интервале температур 800-200°C в режиме охлаждения, образцов ниобатов висмута в диапазоне 850-200°C методом импедансной спектроскопии. Общий вид зависимостей для изучаемых образцов является типичным для семейства BIMEVOX.. Получены соответствующие годографы и построена зависимость проводимости от температуры для различных составов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №17-53-04098.

Структура и транспортные свойства ниобатов висмута $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$

О.В. Чалов¹, А.А. Крылов¹, Ю. В. Емельянова¹, Е.С. Буюнова¹, С.А. Петрова^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет, Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19

² Институт металлургии УрО РАН, Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

эл. почта: ochalov@inbox.ru

Среди материалов, обладающих высокими значениями электропроводности, выделяют соединения на основе оксида висмута. Фаза δ - Bi_2O_3 со структурой флюорита устойчива только в узком температурном диапазоне и может быть стабилизирована при комнатной температуре путём замещения висмута на другие элементы. Ярким примером такого замещения выступает ниобат висмута Bi_3NbO_7 , являющийся кислородно-ионным проводником, величина электропроводности которого составляет $5 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 873 К.

Установлено, что при синтезе образцов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$ в случае $x = 0$ происходит формирование двух фаз - Bi_3NbO_7 (пр. гр. *Fm3m*) и $\text{Bi}_{47}\text{Nb}_{16}\text{O}_{111}$ (пр. гр. *I4m2*). При $0 < x < 0.6$ формируются твердые растворы на основе Bi_3NbO_7 (несоразмерная структура), а при $x = 0.2 - 0.9$ – твердые растворы на основе Bi_3ErO_6 . Однофазные образцы в системе $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$ получены только при $x=0.1$ и при $x \geq 0.7$. Они имеют кубическую структуру, расчет параметров элементарной ячейки проводился в установке пр.гр. *Fm3m*. Для изучения температурных интервалов существования присутствующих совместно фаз проведены высокотемпературные рентгенографические исследования. Структура полученных фаз уточнена по методу Ритвельда. Элементный состав твердых растворов, установленный двумя методами (РЭМ и АЭС), хорошо согласуется между собой и совпадает с номинальной композицией, заложенной при синтезе. Средний размер частиц порошков, определенный методом лазерной дифракции, лежит в интервале 0.5-20 мкм. Установлено, что пористость спеченной из порошков керамики составляет в среднем 4-7%. Для установления возможных фазовых переходов и определения линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) использован дилатометрический анализ.

Общая электропроводность полученных материалов была исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур 1073–573 К в режиме охлаждения. Импедансные диаграммы для исследуемых ячеек и их изменение с температурой соответствуют наблюдаемым закономерностям для других замещенных ниобатов висмута. По результатам измерений импеданса построены температурные зависимости общей электропроводности, на которых можно выделить два линейных участка с различными значениями энергии активации. Из однофазных твердых растворов наибольшей проводимостью обладают составы $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$ с $x=0.2$; 0.7.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 4.2288.2017/ПЧ

Гетероструктура на основе гибрида даймондена и графена

М.С. Чекулаев, С.Г. Ястребов

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: mchs89@gmail.com

Большинство из известных аллотропных модификаций углерода, могут существовать в виде частиц, инкапсулированных в матрицу аморфного углерода (сажи) и родственных ей аллотропных модификациях, таких как аморфный “алмазоподобный” углерод. О прямом наблюдении с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии нанокластеров алмаза, инкапсулированных в матрицу аморфного углерода, свидетельствуют, например, данные работ [1], [2], а фрагментов графена – данные работы [3]. Поэтому в качестве возможных кандидатов на роль частиц, существующих в аморфном углероде, можно рассмотреть ансамбль гибридных частиц, отличающихся размерами, представляющих собой гибриды фрагментов графена и даймондена (плоскость алмаза (111)). Из общих соображений следует ожидать, что такой гибриды будет устойчивым, как это имеет место, например, в случае букидаймонда [4].

В настоящей работе методами молекулярной динамики выполнена оптимизация геометрии гетероструктуры на основе фрагмента графена, окруженного фрагментом даймондена. Для этого из алмаза, нами была выделена одна плоскость. Размер плоскости ограничивался числом в X атомов. Для этой плоскости была выполнена геометрическая оптимизация методом Universal Force Field (UFF) в программе Avogadro и рассчитано распределение межатомных расстояний в данном фрагменте. После этого мы встроили в центр даймондена плоский фрагмент графена (направление (002), 16 атомов) и так же выполнили оптимизацию геометрии и оценку межатомных расстояний. Отметим, что мы не учитывали возможную связь краевых атомов с матрицей, в которой может находиться фрагмент. Для учета связи с матрицей, мы добавили к атомам углерода во фрагменте даймондена, модифицированного графеном, водород и оценили устойчивость кластера и распределение межатомных расстояний.

Оптимизация геометрии методом молекулярной динамики свидетельствует об устойчивости исследованной гетероструктуры фрагмент даймондена – фрагмент графена.

Литература

[1] S.G. Yastrebov, V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, A.A. Sitnikova Carbon clusters in amorphous hydrogenated carbon. Journal of non-crystalline solids 1998 227 622-626. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00141-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00141-0)

[2] V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, A.A. Sitnikova et al - Philosophical Magazine Part B, 1997, 973-978. <http://dx.doi.org/10.1080/01418639708243143>

[3] V.I. Ivanov-Omskii, A.B. Lodygin, AA Sitnikova, AA Suvorova, SG Yastrebov Size-Distribution Analysis of Diamond-and Graphite-Like DLC Constituents. Journal of Chemical Vapor Deposition 5, 198-206 (see attachment)

[4] <https://physics.aps.org/story/v11/st4>

Влияние высоких давлений на электротранспортные свойства халькопирита CuFeS_2

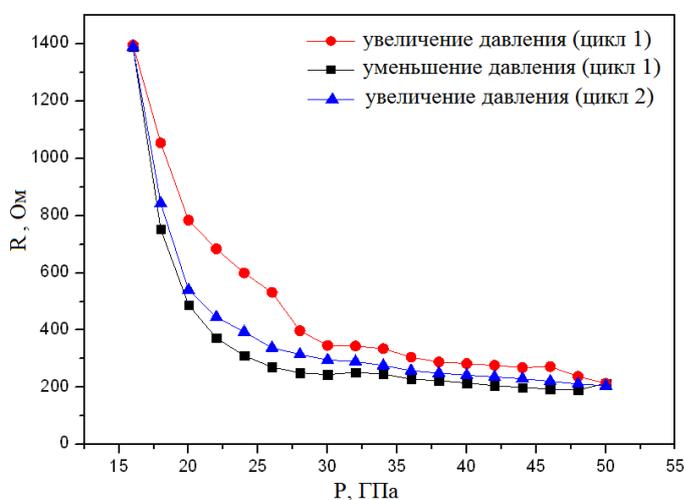
Е.С. Чубарешко, А.В. Тебеньков

УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, Мира, 19
эл. почта: *ek.chubareshko@yandex.ru*

Соединения с кристаллической структурой типа халькопирита (CuFeS_2) являются магнитными полупроводниками и обладают рядом уникальных свойств, что привлекает внимание исследователей. В настоящее время транспортные свойства данной группы материалов изучены лишь при давлениях до 8 ГПа.

В данной работе исследованы электрические свойства поликристаллического минерала CuFeS_2 в области высоких давлений 16-50 ГПа. Цель настоящего исследования – выяснить изменения электрического сопротивления халькопирита в условиях высоких давлений и определить возможные области структурных изменений.

Для генерации давлений, использовалась камера высокого давления с наковальнями типа «закруглённый конус - плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов «карбонадо». Данные алмазы хорошо проводят электрический ток, что позволяет измерять барические зависимости электрических свойств образца, используя наковальни в качестве контактов [1]. Измерения проводились при комнатной температуре.



На рисунке 1 представлены барические зависимости электросопротивления халькопирита CuFeS_2 при двух циклах увеличения давления. Характер изменения электросопротивления при первом увеличении давления в области до 30 ГПа имеет выраженную особенность, электросопротивление проходит существенно выше, чем $R(P)$ при вторичном увеличении давления. Графики изменения электросопротивления при уменьшении давления и втором цикле увеличения P практически совпадают, что косвенно

говорит о наличии изменения кристаллической структуры образца после первого увеличения давления. На основании полученных результатов можно предположить о необратимости произошедших изменений кристаллической структуры при первичном увеличении давления до 50 ГПа.

Литература

[1] Верещагин Л.Ф. Давление 2,5 мегабары в наковальнях, изготовленных из алмаза типа карбонадо / Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Х. Бибаев, и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – Т. 16, № 4. – С. 240–242.

Реакционная активность дисперсных сплавов алюминия в окислительной газовой среде

В.Г. Шевченко, И.А. Чупова

Институт химии твердого тела УрО РАН

эл. почта: shevchenko@ihim.uran.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения сведений об устойчивости и реакционной активности металлических порошков сплавов алюминия в окислительных газовых средах, с целью использования их в качестве возможных носителей катализаторов процесса глубокого окисления оксида углерода. Цель работы заключалась в получении экспериментальных данных об активности порошков алюминиевых сплавов, легированных редкоземельными металлами, при их взаимодействии с модельной окислительной газовой смесью, содержащей кислород, оксид углерода и азот.

Высокодисперсные порошки сплавов Al-РЗМ (Al-La, Al-Ce, Al-Sm, Al-Y, Al-La-Ca,) были получены методом газоплазменной перекомденсации. На данном этапе работы исследовались порошки крупной фракции, которые отделялись от УДП в классификаторе инерционного типа. Удельная поверхность исследуемых порошков составляла $S_{уд} = 7,6-9,2$ м²/г.

Активность образцов изучали на установке, включающей кварцевый реактор проточного типа с неподвижным слоем металлического порошка. Порошок сплава ($V \sim 5$ см³) загружали в кварцевую ячейку, которую помещали в нагревательную печь. Температуру опытов изменяли в пределах 373 К ÷ 773 К, исследуемую газовую смесь пропускали через слой порошка с объемной скоростью 240 ч⁻¹. Состав модельной газовой смеси: 10% CO, 15% O₂, 75% N₂. Концентрацию реагентов и продуктов реакции определяли хроматографически с использованием катарометра в качестве детектора. Исследования проводились с использованием методов дериватографии, электронной микроскопии, масспектрометрии, рентгенофазового анализа, ИК-спектрометрии. Удельную поверхность исследуемых порошков сплавов определяли методом тепловой десорбции аргона.

Результаты исследований подтвердили наличие активности полученных металлических систем в реакции окисления оксида углерода. При пропускании через активный слой высокодисперсного порошка (Al-La, Al-Ce, Al-Sm, Al-Y, Al-La-Ca,) модельной реакционной газовой смеси происходит дожиг CO → CO₂. Процесс окисления оксида углерода начинается при температурах порядка 560-623К. Конверсия CO в присутствии высокодисперсных порошков сплавов Al-РЗМ достигает 50÷85% при 720-830К. Было установлено, что наибольшей активностью в реакции окисления CO обладают порошки сплавов алюминия с самарием, лантаном, кальцием.

В ходе экспериментов, при пропускании газовой смеси через порошки исследуемых сплавов, на хроматограммах, в ряде опытов, регистрировалось резкое уменьшение содержания в газовой смеси кислорода и происходил саморазогрев образцов вследствие окисления металлов, которое имело место одновременно с процессом дожига CO до CO₂. Разделить эти два процесса по времени и по температуре не представлялось возможным из-за наложения их один на другой. Таким образом использование исследуемых сплавов в качестве катализаторов глубокой очистки газовых смесей от оксида углерода является маловероятным. Исследования показали, что реакционная активность дисперсных алюминиевых сплавов изменяется в широких пределах в зависимости от легирующего элемента, его содержания, поверхностной активности и величины удельной поверхности порошка сплава.

Синтез бромата лития высокой чистоты

Ю.А. Шиндарова¹, М.М. Петров², Ю.В. Векшина¹, Р.Д. Пичугов², Д.В. Конев^{1,3},
А.Е. Антипов^{1,2}, М.А. Воротынцев^{1,4}

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9;

²Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова;

³Институт проблем химической физики РАН, 142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1;

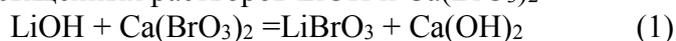
⁴Университет Бургундии, Франция, Дижон

эл. почта: *shindarova95@mail.ru*

Проточные редокс-батареи (ПРБ) - это одна из перспективных технологий для создания устройств хранения и запасаения энергии с периодическим характером производства (например, от солнечных, ветровых или приливных электростанций). В отличие от аккумуляторов фиксированной емкости их несомненным достоинством является отсутствие жесткой связи между емкостными характеристиками и мощностью (характерное для любых аккумуляторов), относительная дешевизна капитальных затрат на производство и эксплуатацию, высокий срок службы и ряд других достоинств [1-2].

Одним из наиболее энергоемких окислителей для ПРБ, находящихся в стадии разработки, являются соли бромноватой кислоты – броматы. Выбор бромата лития обусловлен наиболее высокой растворимостью этого соединения из всех известных броматов, и, следовательно, наибольшей хранимой энергией для химического источника тока, использующего реакцию окисления газообразного водорода концентрированным водным раствором бромата лития. В связи с этим вопросы их получения приобретают особую актуальность.

Нами предложена двухстадийная методика получения бромата лития LiBrO_3 . Первая стадия – смешение насыщенных растворов LiOH и $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$



Вторая стадия – добавление к полученному раствору избытка карбоната лития с образованием осадка карбоната кальция. Эта стадия проводится для максимального высаживания ионов Ca^{2+} из раствора.

Подобраны режимы фильтрования и сушки конечного продукта, позволяющие получать LiBrO_3 с выходом 60-70% от теоретического. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии остаточное содержание кальция в полученном бромате лития ниже 0,002%. Полученный продукт также охарактеризован методами рентгенофазового анализа, тетраграмметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Договор о предоставлении гранта победителю конкурса и реализации научного проекта от "21" декабря 2017 г. No 18-03-00574\18).

Литература

- [1] Skyllas-Kazacos M. et al., Journal of The Electrochemical Society. 2011, 158, 55-79.
[2] Winsberg J. et al. Angewandte Chemie, 2016, 56(3), 686-711.

Механизм формирования и свойства полупроводниковых ситаллов системы As – Se – Sn

Е.В. Школьников

СПбГЛТУ им. С.М.Кирова, Санкт_Петербург, 194021, Институтский пер., 5

e-mail: eshkolnikov@yandex.ru

Методами ЯГРС ^{119}Sn , РФА, ИК спектроскопии, микроскопии, измерения плотности d , микротвердости H , химической стойкости и температурной зависимости электропроводности σ закаленных образцов исследованы кинетика и механизм ступенчатых превращений при объемной изотермической кристаллизации полупроводниковых стекол $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Sn}_x$ ($x = 0.26, 0.40, 0.55$) в интервале температур 210–310 °С.

На первой ступени ситаллизации в интервале 210–260 °С преобладают гомогенное зарождение и трехмерный рост тонкодисперсных кристаллов ромбической фазы SnSe, инициирующей на второй ступени гетерогенное зарождение и двумерный рост кристаллов основной кристаллохимически подобной фазы As_2Se_3 (таблица). Реконструктивная кристаллизация исследованных стекол связана с непрерывным изменением химического состава и описывается интервалом значений энергии активации. При кристаллизации стекол в интервале 260–310 °С на первой ступени выделяются фазы SnSe и SnSe₂ с преобладанием вначале метастабильной фазы SnSe, а выделение основной фазы As_2Se_3 сильно замедлено.

Таблица. Кинетические данные ступенчатой ситаллизации стекла $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Sn}_{0.4}$ при 240°С.

Время, ч	$E_{\sigma \pm 0.02}$, эВ	$-\lg(\sigma_{293})$, См/см)	$H \pm 2$, МПа	$d \pm 0.002$, г/см ³	Степень кристаллизации, %		Фазовый состав по данным РФА
					P_d	P_y	
-	1.62	11.4	1440	4.703	-	12 (Sn11)	Аморфная фаза
4	1.63	11.4	1450	4.703	0	20 (Sn11)	
20	1.63	11.4	1450	4.723	18	37	SnSe и стеклофаза
26	0.80	9.7	1440	4.724	20	40	
33	0.65	7.6	1340	4.729	24	44	
41	0.53	5.5	1310	4.751	43	58	
60	0.43	3.0	1000	4.813	96	100	
80	0.25	3.5	900	4.822	3 (As ₂ Se ₃)		As ₂ Se ₃ , SnSe, SnSe ₂ и остаточная стеклофаза
100			840	4.883	31		
123	0.80	5.8	770	4.984	79	100	
255	0.88	6.2	850	5.029	~100	100	

Чувствительность к структурным превращениям Sn(1V)–Sn(11) возрастает в ряду кондуктометрия—ИКС—РФА—ЯГРС. При изменении состава, температуры и степени кристаллизации получены кислотостойкие полупроводниковые ситаллы с широким диапазоном электропроводности ($10^{-13} \div 0.1$ См/см), с значительным ИК пропусканием, повышенными в сравнении с поликристаллом As_2Se_3 микротвердостью (в 2-3 раза), стойкостью в щелочах (в 30-40 раз), электрически прочные (до 10^4 В/см), выдерживающие перепады температур $-30 \div +250^\circ\text{C}$ и представляющие интерес для электронной техники.

Термодинамическая характеристика растворимости наноразмерных модификаций ZrO₂ в водных средах

Е.В. Школьников

СПбГЛТУ им. С.М.Кирова, Санкт_Петербург, 194021, Институтский пер., 5

e-mail: eshkolnikov@yandex.ru

Термодинамическим методом с учетом констант образования гидроксокомплексов β_i впервые рассчитано и экспериментально проверено влияние pH водной среды в интервале 0–14.7 на истинную растворимость микро- и наноразмерных модификаций ZrO₂ при 25°C. Молекулярно-ионная растворимость в водных средах (табл.1) заметно зависит от структуры кристаллов (моноклинный бадделеит α -ZrO < тетрагональный β -ZrO₂ < кубический γ -ZrO₂), существенно возрастает с уменьшением размера частиц кристаллических нанопорошков (табл.2) и сильно (примерно на 4 порядка) при переходе от стабильного кристаллического бадделеита ($r > 100$ нм) к аморфной модификации (табл.1). Средний эффективный радиус частиц ($r \leq 25$ нм для ZrO₂) или удельную поверхность F фазы следует учитывать в качестве термодинамического параметра при определении поверхностной энтальпии ΔH_{sf} , энергий Гиббса образования $\Delta_f G^0_{298}$, термодинамических значений константы растворимости K_s^0 и величины молярной растворимости s твердых оксидов в наносостоянии.

Таблица 1. Термодинамические параметры растворения аморфной и микрокристаллических модификаций ZrO₂ в водных средах при 25°C

Состав	$-\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	pK_s^0		pS_{min}	s , моль/л в средах		
		данные расчета	справоч ные		H ₂ O	1M HClO ₄	1M NaOH
ZrO ₂ ам.	1020.4± 1.8	59.01 ±0.31	–	7.11	8·10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁷ *	0.04 0.06 *	1.2·10 ⁻⁵ .2·10 ⁻⁵ *
α -ZrO ₂	1042.7±1.3	63.05 ±0.23	63.0 63.8	11.15	7·10 ⁻¹² < 10 ⁻⁹ *	3·10 ⁻⁷ 4·10 ⁻⁷ *	1.1·10 ⁻⁹ <10 ⁻⁸ *
β -ZrO ₂	1033.5±1.4	61.28 ±0.24	–	9.38	4·10 ⁻¹⁰ <10 ⁻⁸ *	1.8·10 ⁻⁵ 2· 10 ⁻⁵ *	6·10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁷ *
γ -ZrO ₂	1028.8±1.9	60.47 ±0.34	–	8.57	3·10 ⁻⁹ 7·10 ⁻⁹ *	1.2·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁷

*Экспериментальные данные. $K_s^0 = [Zr^{4+}] [OH^-]^4$.

Таблица 2 . Рассчитанное увеличение растворимости (s_r/s) в водных средах (pH=5÷9, $t = 25^\circ C$) нанобадделеита относительно макрокристаллического бадделеита ($r > 100$ нм)

r , нм *	F , м ² /г *	ΔH_{sf}	$\Delta_{sol} G^0$	Расчет (s_r/s) по формуле	
				кДж/моль	$s = \frac{K_s^0}{f_{Zr^{4+}} f_{OH^-}^4} \sum_{i=0}^n \beta_i [OH^-]^{i-4}$
22.8	1.5	1.2±0.3	358.7±1.4	1.8	2.0
19.5	4.0	3.2±0.1	356.8±1.8	4.0	2.3
9.0	5.5	4.3±0.1	355.1±1.9	7.9	5.8
5.3	5.6	4.4±0.2	350.6±1.8	18	20

* Pitcher M.W., Ushakov S.V. a Navrotsky A., // J. Amer. Ceram. Soc. 2005.V.88. №1. P.160.

Синтез и исследование композитов на основе (CoFe₂O₄)_x–(PbTiO₃)_{1-x}

В.А. Шкуро¹, К.Г. Абдулвахидов¹, А.В. Солдатов¹, Ю.В. Русалев¹,
И. П. Дмитренко¹, М.А. Сирота^{1,2}, К.М. Чарыков¹, И.В. Мардасова², М.А. Витченко²,
Б.К. Абдулвахидов^{1,3}, А.П. Будник¹, С.О. Черкасова¹

¹ ЮФУ, 344006, Большая Садовая, 105/42, г. Ростов-на-Дону

² ДГТУ, 344000, пл. Гагарина, 1, г. Ростов-на-Дону

³ ДГУ, 367000, ул. Гаджиева, 43-а, г. Махачкала

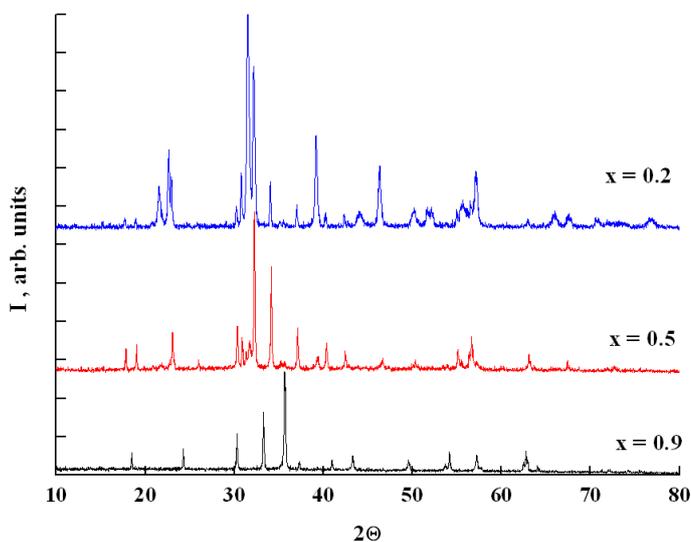
эл. почта: vova_qwert@inbox.ru

В последнее время широкое применение получили многофункциональные композитные материалы, содержащие две отдельные фазы, обладающие необходимыми характеристиками магнитоэлектрического (МЭ) эффекта. Управление физическими свойствами получаемых композитов может быть осуществлено изменением концентраций фаз.

Целью данной работы являлись получение композитов на основе (CoFe₂O₄)_x–(PbTiO₃)_{1-x} (x = 0.1, 0.2, ..., 0.9) и исследование их магнитных, диэлектрических, поляризационных свойств. В работе проведен синтез композитов структурного типа 0–3 (однофазные частицы–0, взвешенные в матрице другой фазы–3) твердофазным методом с уточнением их структуры с помощью рентгеновской дифракции.

На дифрактограммах различимы два набора рефлексов, соответствующих перовскитовой структуре PbTiO₃ и шпинелевой CoFe₂O₄.

Результаты диэлектрических измерений показали, что фазовый переход размыт и с увеличением концентрации CoFe₂O₄ температура Кюри T_c сдвигается в сторону больших температур.



Работа поддержана грант № Вн Гр-07/2017-08.

Распределение одиночных агрегатов детонационных наноалмазов методом Ленгмюра-Блоджетт

Ф.А. Шумилов¹, В.С. Левицкий^{2,3}

¹ Институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева, Санкт-Петербург, 198035, ул. Гапсальская, 26

² НТЦ тонкопленочных технологий, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

³ СПбГЭТУ, Санкт-Петербург, 197376, ул. Профессора Попова, 5

эл. почта: *Itachi16@mail.ru*

Применение детонационных наноалмазов (ДНА) в биологии и медицине основано на использовании свойств единичных частиц ДНА [1]. Однако, склонность к агрегации и сложная иерархическая структура агломератов ДНА [2] затрудняет проведение такого рода исследований.

Целью работы стала разработка способа распределить сухие порошки ДНА в виде изолированных частиц.

Метод Ленгмюра-Блоджетт использовался для нанесения частиц ДНА на кремневую подложку. Диспергация ДНА в неполярных растворителях обеспечивалась за счет модификации ДНА гидрофобным радикалом (додекафторгептиловым спиртом). Функционализированные ДНА добавляли в раствор октадециламина ($C_{18}H_{39}N$). Полученную суспензию наносили на поверхность воды. Таким образом, возможные процессы агрегации частиц на поверхности воды предотвращались мономолекулярным слоем октадециламина, что гарантировало однородность распределения.

Качество распределения ДНА детектировалось с помощью атомно-силовой микроскопии (рисунок 1). Количественный анализ, произведенный с помощью программы SPM Image Magic, показал плотность распределения 0,485 частиц ДНА на $\mu\text{м}^2$; диаметр частиц 67.75 ± 35.53 нм (рисунок 2).

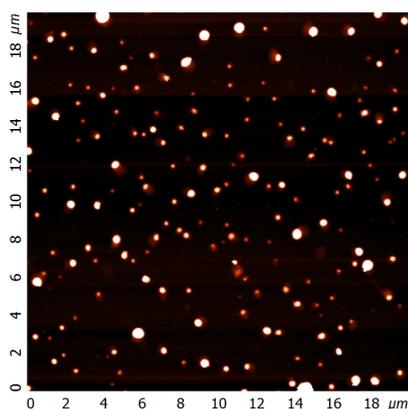


Рисунок 1. АСМ 20 на 20 мкм

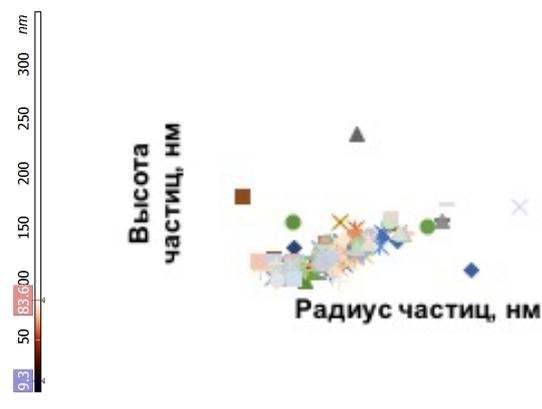


Рисунок 2. Отношение радиусов частиц к их высотам.

Литература

- [1] P. Reineck, W.M. Lau, E.R. Wilson, N. Nunn, O.A. Shenderova, B.C. Gibson Visible to near-IR fluorescence from single-dihit detonation nanodiamonds: excitation wavelength and pH dependence *Scientific reports*. 2018. V.8. 2478.
- [2] O.A. Williams, J. Hees, C. Dieker, W. Jager, L. Kirste, C.E. Nebel Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles *ACS nano*. 2010. V.4. №. 8. 4824-4830.

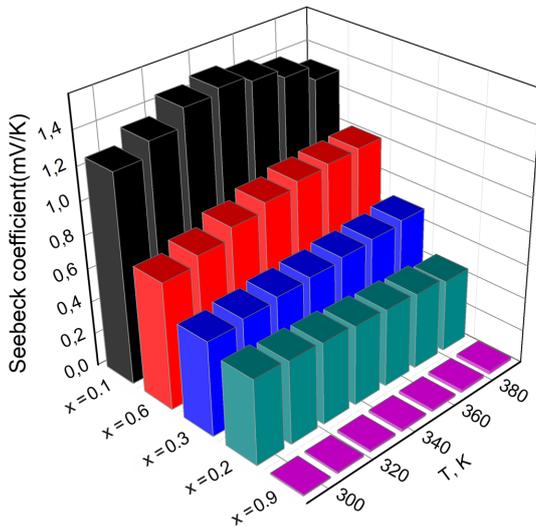
Влияние температуры на коэффициент Зеебека полупроводниковых материалов $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$

О.П. Щетников, А.А. Мирзорахимов, Н.В. Мельникова

Уральский федеральный университет. Институт естественных наук и математики,
Екатеринбург, 620002, Мира, 19

эл. почта: futboler2008@yandex.ru

В образцах системы $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ было обнаружено высокое значение коэффициента Зеебека (α) [1,2], что является одним из показателей высокоэффективных термоэлектрических материалов. В работах [3-5] описаны условия синтеза, кристаллическая структура и электрические характеристики исследованных соединений.



Температурные зависимости коэффициента Зеебека $\alpha(T)$ для ряда исследованных материалов изображены на рисунке (порядок графиков соответствует уменьшению значений α образцов). Для образца с $x = 0.1$ $\alpha(T)$ имеет вид кривой с максимумом в 1.47 мВ/К при 345 К. Незначительный линейный рост α в интервале температур 300 – 400 К наблюдается в двух образцах: $x = 0.3$ (от 0.57 мВ/К до 0.68 мВ/К) и $x = 0.9$ (от 0.01 мВ/К до 0.02 мВ/К). Столь малое значение α при $x = 0.9$ возможно при приблизительно равных концентрациях свободных носителей заряда в областях полупроводника с электронной и дырочной проводимостью. Для образца с $x = 0.6$

зависимость $\alpha(T)$ имеет вид кривой с насыщением до 1.0 мВ/К, которое достигается при 375 К. Увеличение коэффициента Зеебека с ростом температуры объясняется уменьшением ширины запрещенной зоны, следовательно, увеличением числа носителей заряда и их переходов из валентной зоны в зону проводимости. Уменьшение α при повышении температуры наблюдается в материале с $x = 0.2$ - с 0.51 мВ/К при комнатной температуре до 0.46 мВ/К при 400 К. Такое поведение α можно объяснить тем, что при движении фононов в кристалле, обусловленном температурным градиентом, электроны накапливаются у холодного конца образца, и этот разбаланс заряда генерирует внутреннее электрическое поле, которое оказывает замедляющее действие на свободные носители заряда [6].

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-02-00857.

Литература

- [1] Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин, О.В. Савина // ФТВД. 2009. 19 [1]. 63-68.
- [2] V.E. Zaikova, N.V. Melnikova, A.V. Tebenkov, A.A. Mirzorakhimov, O.P. Shchetnikov, A.N. Babushkin, G.V. Sukhanova. // Journal of Physics: IOP Conference Series. 2017. 917. 082009.
- [3] K.V. Kurochka, N.V. Melnikova, I.S. Ustinova, V.A. Skorodumov, A.N. Babushkin. Electrical properties of the multicomponent chalcogenides of copper at high pressure and low temperature. *50 th EHPRG*. 2012. P. 149 (16-21 September, Thessaloniki, Greece).
- [4] Н.В. Мельникова, Л.Я. Кобелев, В.Б. Злоказов. // Письма в ЖТФ. 1995. 21 [1]. 9-13.
- [5] Н.В. Мельникова, Л.А. Сайпулаева, П.П. Хохлачев, А.Ю. Моллаев, А.А. Алибеков, К.В. Курочка, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин. // ФТТ. 2015. 57 [10]. 1972-1976.
- [6] Блатт Ф.Дж., Шредер П.А., Фойлз К.Л., Грейг Д. Обзор теории электронной проводимости. Глава 2 в кн. Термоэлектродвижущая сила металлов. С. 20-52 / Пер. с англ. Д.К. Белащенко. М: Металлургия, 1980. 248 с.

Наноразмерные частицы, содержащие Ni и Fe, - эффективные катализаторы в риформинге лигнина в сингаз и водород при воздействии микроволнового излучения

О.Г. Эллерт¹, О.В. Арапова², Д.И. Кирдянкин¹, М.В. Цодиков²

¹ ИОНХ РАН, Москва, 119991, Ленинский пр-т, 31

² ИНХС РАН, Москва, 119991, Ленинский пр-т, 29

эл. почта: oellert@yandex.ru

Разработан метод получения активных железосодержащих наноконпонентов – абсорберов микроволнового излучения (МВИ). Эти активные компоненты позволяют проводить скоростной процесс дегидрирования и углекислотного риформинга лигнина, стимулированный МВИ. Нанесение металла проводили из водных растворов ацетата никеля и ацетилацетоната железа, а также из коллоидного раствора металлических частиц никеля железа, предварительно полученных металлопаровым синтезом [1]. Изучена зависимость динамики нагрева твердого лигнина от концентрации нанесенных частиц при воздействии МВИ. Для железосодержащих частиц определена пороговая концентрация, 0.5 мас.% Fe, которая способствует максимальной скорости нагрева образца до температуры протекания риформинга и генерирования плазмы. Методами РФА, ПЭМ, Мессбауэровской спектроскопии, а также магнитными методами изучена микроструктура и магнитные свойства наночастиц на лигнине до и после риформинга. Выявлены различия физических свойств наноразмерных никелевых катализаторов, связанные с электронной структурой частиц и способом их стабилизации на поверхности в процессе нанесения [2]. Средний размер частиц Ni на лигнине до риформинга $d = 6 \pm 1$ нм, после $d = 7 \div 16$ нм. В случае нанесения Fe в процессе риформинга на поверхности лигнина формируются наночастицы Fe₃O₄, а также в зависимости от концентрации ~ Fe 30 ÷ 45% наноструктур ядро-оболочка Fe₃O₄@ γ -Fe-C. Для частиц с Fe: $d = 1 \div 4$ нм до реакции, причем более чем 80 % частиц $d = 1 \pm 0.3$ нм. Размер частиц Fe₃O₄@ γ -Fe-C составляет от 8 до 20 нм. В результате риформинга при воздействии МВИ получены высокие значения конверсии лигнина в сингаз, достигающие 62% с отношением H₂/CO~1/1. Содержание сингаза в продуктах составляло 80-90%. Микроволновое стимулирование процесса существенно повышает выход водорода и сингаза по сравнению с конвективным нагревом. Каталитическая активность железосодержащих компонентов в процессе превращения лигнина выражается в увеличении селективности образования водорода и сингаза, которая достигает 94% при концентрации нанесенного железа 2 мас.% Fe. Показано, что в атмосфере Ar при МВ облучении в составе газа преобладает водород. В среде CO₂ протекает углекислотный риформинг с образованием синтез-газа состава CO/H₂ ~ 0.9. При этом в обоих случаях степень извлечения водорода из лигнина достигает 90-94 %.

Литература

- [1] A.Yu. Vasil'kov, D.A. Naumkin, O.A. Belyakova, Y.Y. Zubavichus, S.S.Abramchuk, Y.V. Maksimov, S.V. Novichikhin, A.M. Muzafarov. Hybrid materials based on core-shell polyorganosilsesquioxanes modified with iron nanoparticles. *Mendeleev Commun.* 2016. 26. 187–190.
- [2] M.V. Tsodikov, O.G. Ellert, S.A. Nikolaev, O.V. Arapova, G.I. Konstantinov, O.V. Bukhtenko, A. Yu. Vasil'kov. The role of nanosized nickel particles in microwave-assisted dry reforming of lignin. *Chem. Eng. J.* 2017. 309. 628–637.

Контролируемая модификация карбоксилированных монокристаллов детонационного наноалмаза ионами редкоземельных элементов

Е.Б. Юдина¹, А.Е. Алексенский¹, И. Г. Фомина², А.В. Швидченко¹, А.Я. Вуль¹

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая ул., 26

² ИОНХ РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 31

эл. почта: yudina@mail.ioffe.ru

Ранее было показано, что поверхность монокристаллических частиц детонационного наноалмаза (ДНА) может содержать связанные с нею функциональные группы, взаимодействующие с водой [1]. В частности, были получены 4-6 нм частицы ДНА, содержащие поверхностные карбоксильные группы (ДНА-СООН). Наличие карбоксильных групп позволяет модифицировать частицы ДНА-СООН ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [2, 3], что является перспективным с точки зрения получения новых оптически- и магнитно-активных гибридных наноструктурных материалов. Предполагается, что частицы ДНА с поверхностью, модифицированной ионами РЗЭ, могут служить исходным материалом для синтеза алмазных монокристаллов микронных размеров, содержащих атомы РЗЭ [4, 5].

В работе изложены результаты исследования процесса модификации поверхности 4-6 нм частиц ДНА-СООН ионами РЗЭ: Се, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm. Модификация поверхности проводилась путем смешивания гидрозоля ДНА с нитратами или ацетатами указанных РЗЭ. Количественное содержание РЗЭ в каждом образце с модифицированной поверхностью, определяли гравиметрическим и титриметрическим методами, а также методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Полученные этими методами данные хорошо согласуются между собой. Показано, что с одним монокристаллом ДНА-СООН связываются от 8 до 55 ионов РЗЭ. При этом количество связанных ионов зависит от природы аниона соли РЗЭ, используемой для модификации частиц и рН исходного реакционного раствора.

Литература

- [1] А.Е. Aleksenskii, М.А. Yagovkina, А.Я. Vul. Modification of surface and the physicochemical properties of nanodiamonds. *Physics of the solid state*. 2004. 46[4]. 685-686.
- [2] I.D. Gridnev et al. Combined Experimental and DFT Study of the Chemical Binding of Copper Ions on the Surface of Nanodiamonds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2014. 87[6], 693704.
- [3] A. Panich et al. Magnetic Resonance Study of Gadolinium-Grafted Nanodiamonds. *J. Phys. Chem. C*. 2016. 120. 19804–19811.
- [4] А.Т. Dideikin et al. Oriented-attachment growth of diamond single crystal from [5] detonation nanodiamonds. *Diamond and Related Materials*. 2017. 75. 85–90
- [6] S.V. Kidalov et al. Chemical composition of surface and structure of defects in diamond single crystals produced from detonation nanodiamonds. *Nanosystems: Physics, Chemistry, mathematics*, 2018 (in print).

Твердофазные равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ и термодинамические свойства промежуточных фаз

Ю.А. Юсиров¹, И.Дж. Алвердиев¹, В.А. Аббасова¹, М.Б. Бабанлы²

¹ Институт Катализа и Неорганической Химии НАНА, Баку, Az-1143, пр. Г. Джавида, 131

² Гянджинский Государственный Университет, Гянджа, Az-2000, пр.Г. Алиева, 187

эл. почта: yusibovya@gmail.com

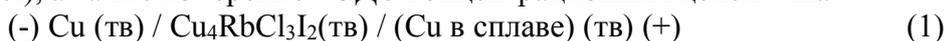
Халькогениды меди и серебра с элементами подгруппы германия и сложные фазы на их основе являются перспективными функциональными материалами, обладающими фотоэлектрическими, оптическими, термоэлектрическими свойствами и ионной проводимостью по катионам $\text{Cu}^+(\text{Ag}^+)$ [1,2].

В системах $\text{A}^1\text{-Ge-S}$ ($\text{A}^1\text{-Cu, Ag}$) образуются изоформульные тройные соединения типов A_8GeS_6 и A_2GeS_3 , что позволяет ожидать образование широких областей твердых растворов между ними.

В данной работе представлены результаты исследования твердофазных равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$.

Соединения Cu_2S , Ag_2S и GeS_2 синтезировали сплавлением стехиометрических количеств соответствующих элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах в наклонной двухзонной печи. Сплавы исследуемой системы получали сплавлением исходных соединений также в условиях вакуума при 1200-1300 К с последующим термическим отжигом при 800 К (500 ч) и охлаждением в выключенной печи.

Исследования проводили методом РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker), а также измерением ЭДС концентрационных цепей типа



В качестве электролита использовали твердый суперионный проводник $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ с чистой ионной проводимостью по катиону Cu^+ [2]. Методика составления электрохимических цепей типа (1) и проведения измерений подробно описана в [3].

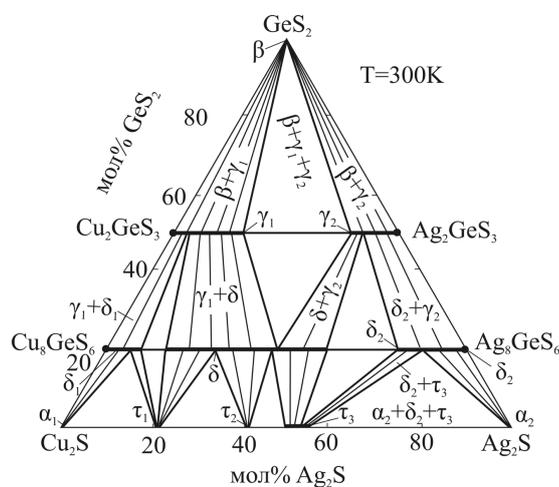
На основании полученных экспериментальных данных построена диаграмма твердофазных равновесий системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ T-х при 300 К (рис.). Установлено, что данная система характеризуется образованием широких областей твердых растворов по разрезам $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$ (γ_1 - и γ_2 -фазы) и $\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ (δ_1 , δ_2 и δ). На основе исходных бинарных соединений выявлены узкие области гомогенности (α_1 , α_2 и β), а в боковой системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$ – промежуточные фазы - τ_1, τ_2 и τ_3 . Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные молярные термодинамические функции меди в сплавах, а также стандартные интегральные термодинамические функции γ_1 и γ_2 -фаз.

Литература

[1] Бабанлы М.Б., Юсиров Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993, 342 с

[2] Иванов Шиц А.К., Мурын И.В. Ионика твердого тела. т.1., изд. С.-Петербург. ун-та, 2000. 616 с

[3] Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Babanly N.B. In: Electromotive force and measurement in several systems. Ed.S.Kara. Intechweb.Org, 2011. pp.57-78



Термодинамика сорбции биологически активных производных бензимидазола на нанопористом сверхсшитом полистироле

А.А. Ядрова, В.С. Писарева, Р.В. Шафигулин, А.В. Буланова

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П.Королева, Самара, 443086, Московское шоссе, д. 34

эл. почта: yadrovaaa@mail.ru

Изучение сорбции биологически активных соединений из жидких растворов на различных поверхностях является важным для развития многих разделов физической химии, таких как, адсорбция, химия растворов и т.д. Применение нанопористого сверхсшитого полистирола в качестве сорбента позволяет увеличить селективность разделения ароматических соединений за счет вклада в энергию сорбции π - π взаимодействий сорбатов с бензольными кольцами в структуре неподвижной фазы. Более того преимуществом сверхсшитого полистирола является его механическая прочность и инертность.

Объектами исследования являлись бензимидазол и его производные. Чистота и структура бензимидазолов подтверждены методами ТСХ, ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе "VARIAN" с УФ детектором ProStar 325 и плунжерным насосом ProStar 210. Детектирование проводили при длине волны 254, 280 и 300 нм. В качестве сорбента использовали нанопористый сверхсшитый полистирол (СПС) с диаметром частиц 3.2 мкм и со степенью сшивки 150%. Размер хроматографической колонки - 150x4,6мм. Удельная площадь поверхности сорбента ~1000 м²/г. В качестве элюентов применяли смеси ацетонитрил/вода в разных объемных соотношениях (55/45, 65/35, 75/25 и 85/15 об.%). На основании полученных экспериментальных данных определяли факторы удерживания (k) и рассчитывали термодинамические характеристики сорбции.

При изучении влияния состава водно-ацетонитрильного элюента использовали полуэмпирическую модель Снайдера-Сочевинского; получены соответствующие линейные уравнения и проанализировано влияние структуры сорбатов на угловые коэффициенты n . Выявлено, что модель Снайдера-Сочевинского в исследуемом диапазоне концентраций ацетонитрила не выполняется для бензимидазолов, характеризующихся низкими величинами объемов молекул и содержащих заместители, усиливающие специфические взаимодействия с компонентами подвижной фазы. При переходе от фазы с 75%-м содержанием ацетонитрила к 85%-ному удерживание этих бензимидазолов несколько возрастает, что является не совсем типичным явлением в ОФ ВЭЖХ. В работе изучено влияние состава водно-ацетонитрильного элюента на величины термодинамических характеристик процесса перехода бензимидазолов из объемной фазы в фазу сверхсшитого полистирола (СПС). Показано, что с увеличением ацетонитрила в элюенте энтальпия и энтропийная составляющая процесса увеличиваются (по модулю). Изучены термодинамические компенсационные зависимости между энтальпией и энтропийной составляющей процесса перехода бензимидазолов в фазу СПС; при сорбции нитропроизводного бензимидазола возникают дополнительные специфические взаимодействия (π - p) между ароматической сеткой СПС и нитрогруппой, что приводит к возрастанию энтальпии и энтропийной составляющей при сорбции этого бензимидазола на СПС.

Работа выполнена при поддержке гранта № 4.5883.2017/8.9 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ

Effect of doping with gallium on the electrical conductivity of TlSbS₂ single crystals

S.M. Asadov¹, S.N. Mustafaeva², V.F. Lukichev³

¹ ICIC ANAS, Baku, AZ 1143, H. Javid ave. 113

² IP ANAS, Baku, AZ 1143, H. Javid ave. 131

³ IPT RAS, Moscow, 117218, Nakhimovsky prospect 36/1

e-mail: icic.lab6@yandex.ru

In recent years, materials characterized by topological quantum states have been the subject of intense research. Such materials include, among others, narrow-band-gap chalcogenide semiconductors with the general formula TlXY₂ (X = Bi, Sb; Y = S, Se, Te), which have a rhombohedral structure [1]. These compounds possess highly anisotropic physical properties and a layered structure. The structure of the TlXY₂ compounds can be thought of as made up of closed-packed hexagonal layers with the stacking sequence –Tl–Y–X–Y–. These compounds are potentially attractive materials for various applications in photodetectors, photoconverters, pulsed laser light detectors, thermoelectric devices, and solar cells owing to their high photosensitivity and good optical transmission.

Single crystals were grown by the Bridgman–Stockbarger method (directional solidification) using the synthesized TlSb_{1-x}Ga_xS₂ alloys as growth charges [2,3]. The synthesized samples were comminuted and loaded into silica ampules 8–10 cm in length and 1 cm in inner diameter, with a sharp tip. The silica ampules were pumped down to a residual pressure of 10⁻³ Pa and then placed in a two-zone furnace for crystal growth.

The dielectric loss tangent (tan δ), real (ε') and imaginary (ε'') parts of complex dielectric permittivity, and out-of-plane ac electrical conductivity (σ_{ac}) of single-crystal TlSb_{1-x}Ga_xS₂ (x = 0, 0.03) samples have been measured as functions of frequency in the range $f = 5 \times 10^4$ to 3.5×10^7 Hz. Partial gallium substitution for antimony in single-crystalline TlSbS₂ leads to significant changes in its ε' (f) and ε'' (f) dispersion curves. Throughout the frequency range studied, the TlSb_{1-x}Ga_xS₂ (x = 0, 0.03) samples experience losses due to conduction. At high frequencies, the ac conductivity of the TlSb_{1-x}Ga_xS₂ (x = 0, 0.03) single crystals follows the relation $\sim f^{0.8}$, characteristic of hopping charge transport through states localized near the Fermi level. We have evaluated the Fermi-level density of states (1.1×10^{18} and 1.5×10^{18} eV⁻¹ cm⁻³), the energy spread of such states (53 and 30 meV), and mean hop time (1.7×10^{-7} and 6.3×10^{-7} s) and distance (200 and 222 Å) in the TlSbS₂ and TlSb_{0.97}Ga_{0.03}S₂ crystals, respectively.

Thus, partial gallium substitution for antimony in single-crystalline TlSbS₂ allows its dielectric properties and ac conductivity to be controlled.

This work was carried out with the financial support of the Foundation for the Development of Science under the President of the Republic of Azerbaijan (project № 5. EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017).

References

- [1] S.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, V.F. Lukichev. Transport phenomena and physical properties of low-dimensional solid solutions TlSb_{1-x}Ga_xS₂. *III International Conference on Modern Problems in Physics of Surfaces and Nanostructures. Book of abstracts*. Yaroslavl, Russia 9-11 October 2017. P2-25. P. 111.
- [2] S.N. Mustafaeva. Frequency dispersion of dielectric coefficients in layered TlGaS₂ single crystals. *Phys. Solid State*. 2004. 46 [6]. 1008-1010.
- [3] S.N. Mustafaeva. Dielectric properties of TlGa_{1-x}Mn_xS₂ (0 ≤ x ≤ 0.03) single crystals. *Inorg. Mater.* 2006. 42 [5]. 470-473.

Laser Vaporization Mass Spectrometry of ZrC_x at Temperatures up to 4400 K

A. Frolov, M. Sheindlin, V. Petukhov, A. Vasin

Joint Institute for High Temperatures (IVTAN), Russian Academy of Sciences,
125412 Izhorskaya 13/19 Moscow, Russia.

Zirconium carbide evaporation was studied using high-speed mass spectrometry coupled with laser-induced evaporation up to extremely high temperatures. The temperature limit (of ca. 3000 K) of conventional techniques - Knudsen cell evaporation or Langmuir experiments [1-3] was significantly overcome.

The current technique is the further extension of one recently developed earlier in [4] for studying of graphite sublimation and uranium dioxide evaporation up to 4100 K. Therefore a special set-up and an improved experimental procedure were developed in order to reach significantly higher temperatures.

In present study the vapor composition of non-stoichiometric zirconium carbide was studied at temperatures much above the solidus line, i.e. at vaporization of two-phase or liquid ZrC_x . Millisecond laser pulses of controlled time shape were used to heat the samples. Time-of-flight mass spectrometry and fast pyrometry enabled measurements of temperature dependence of vapor composition. Samples of various compositions ZrC_x ($0.65 \leq x \leq 1.0$) were investigated. Relative partial pressures of C_1 - C_3 molecules, zirconium isotopes, ZrC , ZrC_2 and Zr_2C species were obtained. Measured evaporation enthalpy of zirconium over liquid ZrC is amounted to 720 kJ/mole*K. The C/Zr ratio was shown to decrease greatly with temperature from the value of 10 to less than 0.5 for stoichiometric zirconium carbide. It was found that the C/Zr ratio changes slightly approaching the value of less than 0.2 for the samples within the homogeneity domain of zirconium carbide.

References

- [1] B. D. Pollock. The vaporization behavior of zirconium carbide at high temperatures. J. Phys. Chem., 1961. Vol. 65. pp. 731 - 735
- [2] Torshina, V. V.; Smolina, G. N.; Dobyshin, S. L.; Avarbe, R. G.; and Vilk Yu. N.: Mass-Spectrometric Study of the Vaporization of Zirconium Carbide at High Temperatures. Refractory Carbides. G. V. Samsonov, ed., Kiev, Izdatel' stvo Naukova Dumka, 1970, pp. 197-200.
- [3] C. A. Stearns, F. J. Kohl. High-temperature mass spectrometry – vaporization of group IVB metal carbides. NASA report № TN D-7613. 1974
- [4] R. Pflieger, M. Sheindlin, J.-Y. Colle. Thermodynamics of Refractory Nuclear Materials Studied by Mass Spectrometry of Laser-Produced Vapors. Int. J. Thermophys. 2005. Vol. 26, № 46 pp. 1075-1093.

Quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-CuSbSe}_2$

E.N. Ismayilova¹, L.F. Mashadieva¹, K.N. Babanly¹, Y.A. Yusibov²

¹ Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS, Baku, AZ-1143, H.Javid ave., 113

² Ganja State University, Ganja, Az-2000, H.Aliyev ave., 187

e-mail: Leylafm76@gmail.com

Copper based multinary chalcogenides prospective materials with photoelectric, thermoelectric, non-linear optic and etc. properties. Moreover, many of them exhibit mixed electronic-superionic conductivity which make them prospective candidates for elaborate ion-selective electrodes or solid-state electrolytes for different kind of electric batteries, sensors, displays, etc. [1,2]. In particular, the Cu-Sb-Sn-X (X=S, Se) systems are of great interest for the development of new ecologically safe thermoelectric materials [3].

Taking this into account, we undertook a complex study of these systems on concentration planes $\text{Cu}_2\text{X-SnX-Sb}_2\text{X}_3$. This work presents the results of the study of the subsystem $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-CuSbSe}_2$.

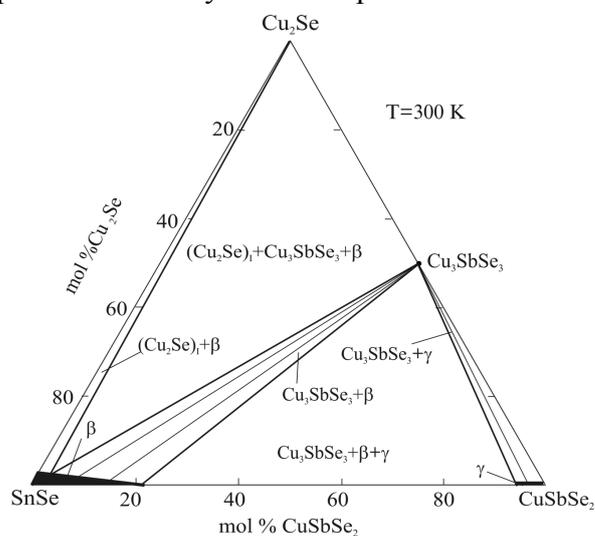
All starting compounds and alloys of the investigated system, were synthesized from high-purity elements (99.999 wt %) in evacuated ($\sim 10^{-2}$ Pa) fused-silica ampoules by following homogenizing annealing at a temperature of 650 K (500 h) and 350 K (200 h).

Differential thermal analysis (NETZSCH 404 F1 Pegasus system) and powder X-ray diffraction technique (Bruker D8 ADVANCE diffractometer with $\text{CuK}\alpha_1$ radiation) were employed to probe the phase-purity of the synthesized starting compounds and analyze the samples.

Based on the experimental data, polythermal sections SnSe-CuSbSe_2 and $\text{SnSe-Cu}_3\text{SbSe}_3$, as well as the isothermal section at 300 K of the phase diagram were constructed. It was found that the SnSe-CuSbSe_2 section is quasibinary and refers to a eutectic type. The solubility based on SnSe and CuSbSe_2 is maximal at the eutectic temperature (703 K) and reaches ~25 and 5 mol%, respectively, while at room temperature 22 and 3 mol%.

The $\text{SnSe-0.5Cu}_3\text{SbSe}_3$ section is nonquasibinary due to the incongruent melting of Cu_3SbSe_3 , but is stable below the solidus.

The isothermal section of the phase diagram at 300 K clearly demonstrates the location of the phase regions in the system (Fig).



References

- [1] M.B.Babanly, Y.A.Yusibov, V.T.Abishev, Ternary chalcogenides based on copper and silver. BSU Publ., Baku, 1993
- [2] A.K.Ivanov-Shits, I.V.Murin. Solid State Ionics, v. 1, Saint-Petersburg University Publ., Saint-Petersburg, 2000.
- [3] D.I.Nasonova, V.Yu.Verchenko, A.A. Tsirlin, A.V Shevelkov. Low- temperature structure and thermoelectric properties of pristine synthetic tetrahedrite. $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. *Chem. Mater.* 2016. 28. 6621-6627.

Thermodynamics of formation of methylammonium lead halides hybrid perovskites

I.L. Ivanov, M.O. Mazurin, M.S. Bolyachkina, D.S. Tsvetkov, A.Yu. Zuev

UrFU, Yekaterinburg, 620026, Lenina av., 51.

эл. почта: ivan.ivanov@urfu.ru

The problem of green power generation is one of the most important today. The solar power is one of the promising solutions of this problem. Hybrid perovskite-type methylammonium lead halides have received a lot of attention in recent years due to high solar energy conversion efficiencies obtained in solar cells based on these materials. Since the time of the first demonstration [1] photovoltaic devices based on the hybrid perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) have showed huge progress in terms of solar energy conversion efficiency reaching currently 20.1% [2]. However, despite very promising achievements fundamental chemistry and physics of hybrid organic-inorganic (HOIP) perovskites is far to be completely understood. This is particularly true for thermodynamic properties of HOIP perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Their heat capacity, C_p , as well as standard entropy as a function of temperature in the range 13-365 K was published in as early as 1990 by Onoda-Yamamuro et al. [3]. At the same time up to now there is no reliable data on the standard enthalpy of formation of these materials. Recently, there have been published two works [4, 5] dealing with solution calorimetry [4] and equilibrium vapor pressure [5] measurements aiming to provide the necessary thermodynamic data. Unfortunately the results obtained by Nagabhushana et al. [4] and Brunetti et al. [5] are not consistent with each other. The main goal of the current work was to provide the data by means of solution calorimetry measurements using carefully prepared samples.

Enthalpies of solution of hybrid perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in DMSO were measured using solution calorimetry. Standard enthalpies and Gibbs free energies of formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) hybrid perovskites from halides as well as from elements at 298 K were calculated on the basis of experimental data obtained and compared with the data available in literature. Entropy contribution was shown to play a major role in the stability of hybrid organic-inorganic perovskites with respect to their decomposition on constituent halides.

Acknowledgement: This study was supported by the Ministry of Education and Science of Russian Federation for financial support via the State Task No. 4.2288.2017

References

- [1] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 6050-6051.
- [2] Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E. D., Prog. Photovolt: Res. Appl., 2016, 24, 3-11.
- [3] Onoda-Yamamuro N., Matsuo T., Suga H., J. Phys. Chem. Solids, 1990, 51, 1383-1395.
- [4] Nagabhushana G. P., Shivaramaiah R., Navrotsky A., PNAS., 2016, 113, 7717-7721.
- [5] Brunetti B., Cavallo C., Cicciolelli A., Gigli G., Latini A., Scientific reports., 2016, 6, 31896.

Thermal insulation coating based on hollow spheres of Al_2O_3

I.S. Kondrashkova^{1,2}, A.K. Bachina¹, V.I. Popkov^{1,2,3}, I.V. Kochurov⁴, Yu.E. Zevatskiy⁴

¹ SPbSTI(TU), Saint Petersburg, 190013, Moskovsky prospect, 26

² Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Politekhnikeskaya street, 26

³ SPbU, Saint Petersburg, 198504, Universitetsky prospect, 26

⁴ CJSC «NovBytChim», Saint Petersburg, 199106, Kosaya Liniya, 15B

e-mail: irina20071995@yandex.ru

The design and the manufacturing application of products preventing undesirable loss of heat energy at industrial and domestic facilities is a profound side of the sci-tech development of Russian Federation in the field of the transition to effective, green and energy efficient technology. Particularly, as example of such products, one considers thermal insulation coatings, which should prevent uncontrollable heat transfer between different objects.

In the present study, the development of polymer thermal insulation coating based on a silicon-organic base with Al_2O_3 hollow spheres was conducted. The Al_2O_3 hollow spheres were obtained through two stages: 1. the hydrothermal treatment of aluminum nitrate and glucose solution; 2. the heat treatment of the products of hydrothermal synthesis. After that 2.5 and 5 mass % of hollow spheres were embedded in the silicon-organic base. The scheme of the thermal insulation coating design is shown in Fig. 1. The coatings obtained after drying were studied by the laser flash. Thus, thermal conductivity of the coatings with Al_2O_3 hollow spheres and without them was measured.

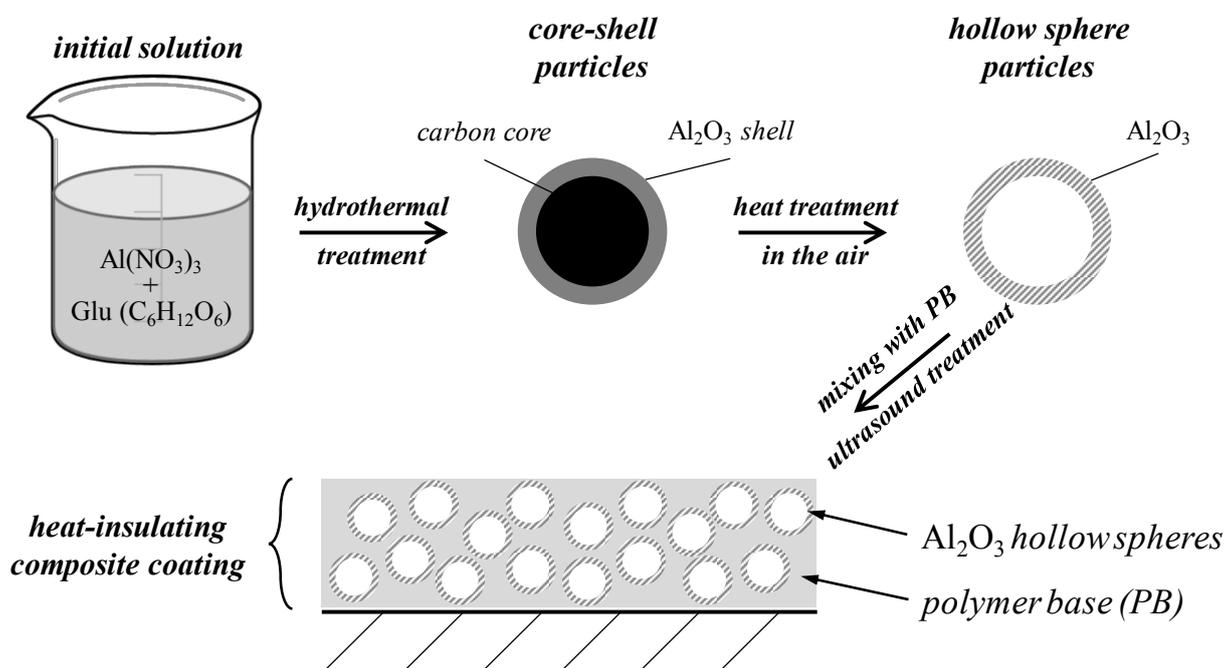


Fig. 1. The scheme of the design of the thermal insulation coating with Al_2O_3 hollow spheres

As a result of the study, the optimal conditions of hydrothermal treatment and heat treatment were found, that allow synthesizing hollow spheres of Al_2O_3 with the average size about 200 nm. The composites obtained by embedding of 2.5 and 5 mass % of Al_2O_3 particles in the silicon-organic base are characterized by thermal conductivity of 0.0107 W/m·K and 0.0086 W/m·K, correspondingly, that more than in 100 times lower, than in case of the coating without fillings. The obtained thermal insulating coatings have high thermal stability and can be used according to their intended purpose.

The study was performed on the equipment of the engineering center of the Saint-Petersburg State Technological Institute (Technical University).

The behavior of Ni nanotubes under the influence of environments with different acidity

M. Kutuzau¹, E. Shumskaya¹, E. Kaniukov¹, A. Kozlovskiy^{2,3}

¹ Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Belarus

² L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

³ Laboratory of Solid State Physics, Institute of Nuclear Physics Astana, Kazakhstan

e-mail: algerd1514@tut.by

The behavior of Ni nanotubes with a diameter of 400 nm and a length of 12 μm were synthesized by electrochemical method in PET template pores and was studied under influence of environments with different acidity (pH from 1 to 7). By scanning electron microscopy, X-ray and energy dispersive analysis it was demonstrated changes in nanotubes morphology, composition and structure occurred with prolonged time of exposure, and the rate of walls degradation rises with increasing acidity of environment. It was determined that such changes are associated with an increasing of oxygen amount in nanotubes structure. It was found that at pH = 1 on the fifth day the oxygen content in nanotubes was almost 10%, on the tenth day, oxidized regions formed in nanotubes and the oxygen content increased to 18%. After 20 days the structure of nanotubes contained 36% of atomic oxygen and partial destruction of the walls was observed. In solutions with pH = 5 and pH = 7 surface degradation occurred more slowly: on the fifth day the oxygen content on the surface of the nanotubes does not exceed 5% and 3%, on the 10th day - 9% and 6% and on the 20th - 17% and 9%, respectively. An increasing of oxygen content caused the formation of point defects and nanosized oxide inclusions in nanotubes structure, which risen in size with increasing of interaction with acidic environment time. The presence of a large amount of nickel (II) and (III) oxides caused partial destruction of the nanotube walls. It was shown, that in cases of biomedical applications, when environment is aggressive Ni nanotubes can degrade and need additional modification in order to reduce the negative influence of environment.

Ordering-disordering phenomena in the $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ system

D.A. Malyshkin, A.Yu. Novikov, I.L. Ivanov, D.S. Tsvetkov, A.Yu. Zuev

UrFU, Ekaterinburg, 620002, 19 Mira street

e-mail: dmitry.malyshkin@urfu.ru

Double perovskites $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (RE – rare-earth element) have received great attention in past decades as promising materials for various electrochemical devices because of their high mixed ionic-electronic conductivity and catalytic activity for oxygen reduction reaction. Among these compounds, cobaltite $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ is a good example of structure flexibility, being able to form either A-site disordered cubic “simple” perovskite or layered A-site ordered double perovskite. However, the exact limits of the thermodynamic stability of $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ double perovskite have not been determined so far. Furthermore, synthesis and study of some properties of either cubic or layered $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ oxide have often been reported, whereas the information concerning the “simple” to double perovskite transition itself is still lacking.

Therefore, present work aims at providing some insights into the nature of the aforementioned order-disorder transformation of $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ as well as into its thermodynamic stability using a set of complementary techniques such as transmission electron microscopy (TEM), in situ X-ray diffraction (XRD) and solid state coulometric titration.

As a result formation of complex intermediate domain textured products was revealed. They were shown to have strong affinity to oxygen and to be capable of fast oxygen exchange with atmosphere even at temperature as low as 70 °C. This provides a unique possibility to develop a new class of advanced materials for intermediate temperature SOFC, membranes and catalysis. Variation of the oxygen content and thermodynamic stability limits were studied using coulometric titration and equilibrium phase diagram was built as a result.

Acknowledgement: This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 16-33-00469).

Solid-phase equilibria in the FeS-Ga₂S₃-In₂S₃ system and crystal structure of the FeGaInS₄

F.M. Mammadov¹, I.R. Amiraslanov², M.A. Mahmudova², M.B. Babanly¹

¹Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS, Baku, H.Javid ave., 113

²Institute of Physics, ANAS, Baku, ANAS, Baku, H.Javid ave., 131

эл.почта: babanlymb@gmail.com

Magnetic semiconductors of the type AB₂X₄ (where A - Mn, Fe, Co, Ni, B - Ga, In, X - S, Se, Te) due to unique physical properties have been intensively studied.

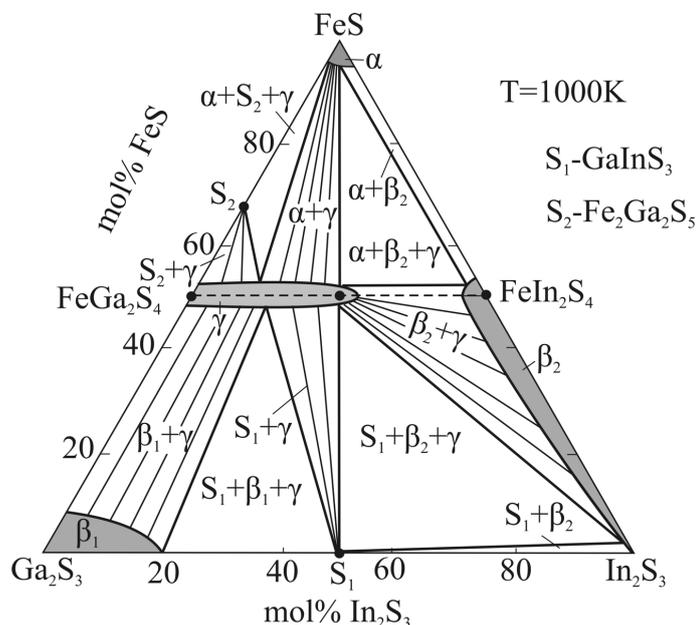
This work presents the phase equilibria study in the FeS-Ga₂S₃-In₂S₃ system using the DTA and XRD methods in order to search for new magnetic materials. For the study, binary FeS, Ga₂S₃, In₂S₃ and ternary compounds FeGa₂S₄ and FeIn₂S₄ were synthesized. Synthesis was carried out by melting of elementary components of high purity in stoichiometric amounts in evacuated quartz ampoules (~ 10⁻²Pa) in a two-zone inclined furnace. The temperature of the lower "hot" zone was 30-50 higher than the melting point of the synthesized compound while the upper "cold" zone ~ 650K, which is somewhat below the boiling point of sulfur 718 K. The purity of the synthesized phases was controlled by DTA and XRD methods. Alloys of the FeS-Ga₂S₃-In₂S₃ system were prepared by melting of the synthesized starting compounds in vacuumed quartz ampoules. In order to achieve an equilibrium state, alloys were annealed at 900 K.

DTA of annealed samples was performed using a NETZSCH 404 F1 Pegasus differential scanning calorimeter. The measurements were carried out within room temperature and ~1400 K. Temperatures of thermal effects were taken mainly from the heating curves. But in some samples thermal effects were taken from cooling curves in order to determine the onset of crystallization. The powder X-ray diffraction patterns were recorded on a Bruker D8 ADVANCE diffractometer (CuK α radiation).

The solid-phase equilibria diagram of the FeS-Ga₂S₃-In₂S₃ system at 1000 K is constructed based on the experimental data (Fig.). This system is characterized by the formation of limited solid solutions based on the initial binary and ternary compounds (α , β_1 , β_2 and γ -phases). In particular, from the quasibinary section FeGa₂S₄-FeIn₂S₄ wide area (0-55 mol% FeIn₂S₄) of solid solutions based on FeGa₂S₄. β_1 and β_2 solid solutions along the Ga₂S₃-In₂S₃ and FeS-In₂S₃ boundary systems penetrate deep into the concentration triangle and form wide homogeneous areas. With the participation of these phases of variable composition, as well as the ternary compounds GaInS₃ and Fe₂Ga₂S₅, 7 two-phase and 4 three-phase fields are formed.

According to DTA, the γ -phase with the composition of FeGaInS₄ behaves as an individual compound that melts isothermally at 1375 K.

The crystal structure of FeGaInS₄ is refined by the Rietveld method based on powder X-ray diffraction using the software Topas V3.0. It was established that FeGaInS₄ compound crystallizes in trigonal system (Sp.gr.P-3m1) with parameters: $a = 3.7765$ (1), $c = 12.2257$ (3), $V = 151.00$ (1) Å³.



The RedOx Ratio Influence on the EuFeO₃ Nanocrystals Formation via Glycine-Nitrate Combustion

K.D. Martinson¹, I.S. Kondrashkova^{1,2}, V.I. Popkov^{1,2,3}

¹ SPbSTI(TU), Saint Petersburg, 190013, Moskovsky prospect, 26

² Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Politekhnikeskaya street, 26

³ SPbU, Saint Petersburg, 198504, Universitetsky prospect, 26

e-mail: martinsonkirill@mail.ru

It is known, that perovskite-like rare earth orthoferrite LnFeO₃ type are an actual research objects due to their excellent magnetic properties. Nevertheless, the formation features of LnFeO₃, including europium orthoferrite (EuFeO₃), are investigated partially. Therefore, study of formation processes in glycine-nitrate combustion are important as this method allowed to obtain nanosized ferrites that can be used, for example, in magnetic memory devices and catalytic materials.

The formation of nanostructured rare earth orthoferrites is complicated by necessities of special conditions - high temperatures and significant process rate. Such conditions are carried out by using glycine-nitrate combustion, which described in details earlier [1]. In the present study, this method was used for the synthesis of europium orthoferrite nanopowders using glycine as chelating reagent with a different *G/N* ratio (where *G* is the glycine mole fraction and *N* is the summary nitrate mole fraction). The obtained samples of europium orthoferrite were investigated by SEM with an energy-dispersive X-ray spectroscopy, powder X-ray diffraction, differential thermal analysis and thermogravimetry, FTIR spectroscopy and helium pycnometry.

According to the PXRD the formation of europium orthoferrite is occurred at *G/N* = 0.4-1.0. The degree of conversion varies from 71% to 98%, depending on the *G/N* ratio. The most crystallized sample (degree of conversion = 98%) was obtained at a *G/N* ratio equal to 0.56 which indirectly indicates that the temperature of self-combustion process is reaches maximum at this conditions. The average crystallite size of europium orthoferrite samples varies from 26 to 48 nm and also has maximum at a *G/N* = 0.56. The helium pycnometry results show that the density of *orth*-EuFeO₃ obtained with stoichiometric value of glycine is close to X-ray density equal to 5.7 g/cm³. The SEM investigation shows developed pore structure of the samples that can be associated with great gas evolution during auto-combustion process.

Thus, it was shown that nanocrystalline europium orthoferrite can be obtained by the glycine-nitrate combustion method. At the optimal synthesis conditions (*G/N* = 0.56) europium orthoferrite nanocrystals with 98% conversion degree and 50 nm average crystal size can be obtained.

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project 18-03-00414).

References

[1] Popkov V.I., Almjasheva O. V. Yttrium orthoferrite YFeO₃ nanopowders formation under glycine-nitrate combustion conditions // Russ. J. Appl. Chem. 2014. Vol. 87, № 2. P. 167–171.

Quantitative characterization of the ionic mobility and concentration in Li-battery cathodes via low frequency electrochemical strain microscopy

B.N. Slautin¹, D.O. Alikin^{1,2}, K.N. Romanyuk^{1,2}, V.Ya. Shur¹, A.L. Kholkin^{1,2}

¹ School of Natural Science and Mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Kuibysheva, 48

² Department of Physics and CICECO – Av. Inst. of Materials, Aveiro, Portugal, University of Aveiro, 3810-193

e-mail: boris.slautin@urfu.ru

Electrochemical strain microscopy (ESM) is a mode of scanning probe microscopy (SPM) for studying the ionic mobility in materials of ionic conductors applicable in a production of Li-ion accumulators. The realization of the method is based on Vegard displacement of the surface under the action of charge carrier's concentration gradient under the biased SPM tip. The principal advantage of ESM is a simple realization allowing studies of the local ionic mobility within electrochemical processes lithiation and delithiation. The method could be used for the inspection of local ion concentration and diffusion coefficients in a different experimental configurations: cathode and anode materials separately and interacting in electrolyte media, *in situ* local investigation of the battery charge and discharge.

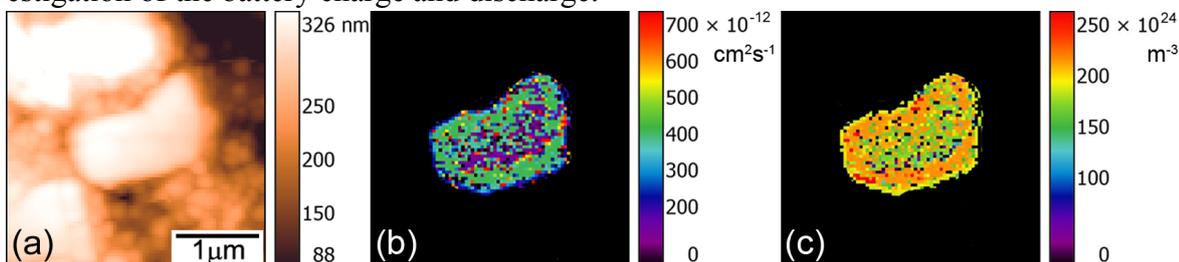


Figure 1: Maps of the diffusion coefficient (b) and the ion concentration (c) along with the topography (a) in ionically active particles of LiMn_2O_4 cathodes.

In this contribution, we analyzed the different experimental realizations of the ESM approach based on time spectroscopy (reaction of system on DC voltage pulse), voltage spectroscopy (electromechanical hysteresis loop measurement) and done in AC mode (without application of DC voltage). The measurements done in AC mode were shown to be artifact-free and excluding most of the ‘parasitic’ processes induced by DC voltage: charge injected assisted electrostatic response, electrostriction, local phase transformation [1]. Spatial mapping by ESM spectroscopy revealed inhomogeneous distribution of the diffusion coefficient and the ion concentration and existence of the three regions inside the LiMn_2O_4 particles (Fig. 1). The obtained results are discussed in terms of degradation of electrode material under intercalation/deintercalation during exploiting.

The work was financially supported by Russian Science Foundation (Grant 17-72-10144). The equipment of the Ural Center for Shared Use “Modern nanotechnology” UrFU was used.

References

- [1] D.O. Alikin, A.V. Ievlev, et al. Characterization of LiMn_2O_4 cathodes by electrochemical strain microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2016. 108. 113106.
- [2] D.O. Alikin, K.N. Romanyuk et al. Quantitative characterization of the ionic mobility and concentration in Li-battery cathodes via low frequency electrochemical strain microscopy. *Nanoscale.* 2018. 10. 2503.

Polymorphic forms of fluoroquinolone salt: crystal structures and thermodynamic stability

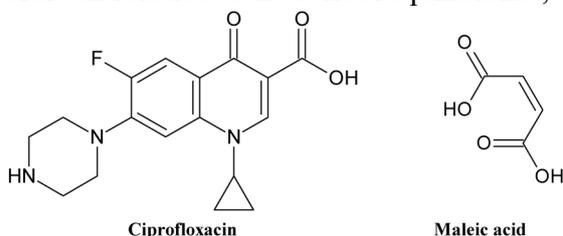
A.O. Surov

G.A. Krestov Institute of solution chemistry of RAS, Ivanovo, Russia, 153045, Akademicheskaya St., 1

эл. почта: aos@isc-ras.ru

Polymorphism remains one of the most enigmatic phenomena in the solid-state chemistry. Although, it is almost half-a-century ago that McCrone wrote that the number of polymorphic forms is directly proportional to the effort expended in investigating a particular system [1]; it is still difficult to predict the innate ability of a system to exist in multiple forms. For multi-component crystals (cocrystals and salts), descriptions of polymorphism have been relatively limited compared to single-component crystals, cases are now being reported quite regularly, and the early conclusion regarding their limited propensity to polymorphism is nowadays statistically refuted [2]. In terms of pharmaceutical applications, it is important to know all the polymorphic forms of a given compound. Only a complete characterization including stability, thermodynamic and kinetic behavior can help to understand the solid-state chemistry of the polymorphs. Based on this understanding precautions should be taken in order to prevent unwanted polymorphic conversions during the processing and storage.

In this work, we report an interesting case of polymorphism of the ciprofloxacin maleate salt (Figure 1), which is found to be trimorphic. Ciprofloxacin belongs to a family of broad-spectrum oral antibiotics called fluoroquinolones, while maleate ion is considered pharmaceutically



acceptable and safe. All the ciprofloxacin maleate polymorphs were investigated by single crystal X-ray diffraction. It was found that form I and form II demonstrate combination of synthon and packing types of polymorphism, while form I and form III are classical packing polymorphs. The formation pathways of different polymorphs were studied by

liquid-assisted grinding method. It was established that the mechanochemical formation process of forms II and III has a low activation energy, whereas form I can be obtained only by seeding. In addition, the data suggest that the formation of form II includes the formation of form III as a transitional stage, which subsequently converts into polymorphic form II.

The thermodynamic relationships between polymorphs were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and supported by solubility and intrinsic dissolution rate experiments. DSC results indicated that form II has the largest thermal stability among the polymorphic forms, whereas melting temperatures of forms I and III are found to be *ca.* 6 and 10°C lower, respectively. However, solubility and dissolution rate experiments suggest almost equal thermodynamic stability of form I and form II at the current conditions. The form III should be considered as thermodynamically unstable polymorph according to both experiments.

References

- [1] W. McCrone. *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*. Wiley, New York, 1965.
- [2] A. J. Cruz-Cabeza, S. M. Reutzel-Edens, J. Bernstein. Facts and fictions about polymorphism. *Chem. Soc. Rev.* 2015. 44. 8619-8635.

Obtaining individual detonation nanodiamonds particles with average size <4 nm

A.D. Trofimuk¹, D.V. Muravijova¹, I.A. Ermakov¹, D.A. Kirilenko^{1,2}, A.V. Shvidchenko¹

¹ Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia, 194021, Politehnicheskaya, 26

² ITMO University, St. Petersburg, Russia, 197101, Kronverkskiy distr., 49

e-mail: trofimuk.ad@mail.ioffe.ru

Detonation nanodiamonds (DNDs) are available and perspective carbon-based material, which obtained by explosive method. It increasingly regarded as raw material for biomedicine, technology of catalysis and electronics. Per modern concepts typical size of single crystal of DND is 4 - 5 nm [1]. However, synthesis of 1 - 3 nm DND particles is possible.

Size of DNDs is one of a clue parameter for catalytic technology and medicine, where they are could be used. Separation of DND particles by their size in hydrosols is important task for colloidal chemistry and mass-production, which obviously solves by centrifugation. However, simple centrifugation means small yields, especially if obtaining of the smallest particles is necessary. Our simple method allows to optimize the separation process by centrifugation, to reduce the number of necessary centrifugation cycles and to increase the product yield. Furthermore, our method leads to obtaining particles with average size less than 4 nm.

Our method based on using double layer system in centrifugation capsules. Bottom layer with glycerol holds on agglomerates and massive particles and stops mixing of supernatant and precipitate. It has been shown by the TEM, AFM, and DLS methods that the centrifugation of the "hydrosol / glycerol" system allows to get rid of diamond particles with sizes exceed 5 nm and aggregates. Shifting of size distribution of particles to smaller values is observed.

The use of such system makes it possible to obtain of DND hydrosols with a concentration of particles comparable their concentration after standard centrifugation. The developed method, from behind of its simplicity and versatility, can be applied to all types of centrifuges and also scaled for industrial applications.

The authors are grateful to M.V. Baidakova, P.N. Brunkov for help in measuring and processing results and A.Ya. Vul' for valuable advices. A.V. Shvidchenko expresses gratitude to the Russian Foundation for Basic Research for its support (grant № 17-03-01217 A). TEM and AFM measurements were performed using equipment owned by the Joint Research Center "Material science and characterization in advanced technology" (Ioffe Institute, St.-Petersburg, Russia) with financial support by Ministry of Education and Science of the Russian Federation (id RFMEFI62114X0007).

References

[1] Detonation nanodiamonds. Technology, structure, properties and applications / ed. by Vul' A.Ya. and Shenderova O.A. – Saint-Petersburg: Ioffe Institute, 2016. – 384 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ.

СПРАВОЧНИК ФАМИЛИЙ

СПРАВОЧНИК ФАМИЛИЙ

- А**
- Абашев..... 227
 Аббасова..... 352
 Абдулвахидов... 151, 208,
 225, 318, 347
 Абиев..... 37, 281
 Аверкин..... 152
 Агафонцев..... 236
 Агаханзаде..... 156
 Акашев..... 153, 217
 Акимова..... 33
 Аксенова..... 28
 Алвердиев..... 352
 Алекберзаде..... 154
 Александрова..... 173
 Алексеев..... 166
 Алексенский..... 351
 Алиев..... 158
 Аликин..... 251
 Алимов..... 212
 Алиханян..... 260
 Альмяшева..... 37
 Аминов..... 155
 Ананьева..... 40
 Андриевский..... 336
 Андрусенко..... 106
 Анимича..... 89, 283, 326,
 327
 Антипов..... 180, 344
 Антонов..... 34, 217
 Антонова..... 209, 210
 Анфилогов..... 254
 Анчаров..... 35
 Арабова..... 156, 267
 Арапова..... 350
 Аргинбаева..... 210
 Асабина..... 193
 Асадов..... 157, 158, 159,
 261, 278
 Асанов..... 121
 Ахмедова..... 157, 261
- Б**
- Бабанлы..... 154, 261, 263,
 352
 Базылева..... 210
 Байков..... 36, 160, 161
 Байсанов..... 162
 Бакланова 24, 41, 90, 163,
 178, 201, 202, 203, 246
 Баковец..... 107
 Бамбуров..... 53
 Бандурина..... 303
 Банников..... 164
 Баранова..... 169
 Барановский..... 282
 Баранчиков..... 165
 Барашок..... 37
 Барбин..... 166
 Батыгов..... 170
 Батырев..... 277
 Бачина..... 333
 Башкиров..... 231
 Белая..... 295
 Белокобыльский..... 225
 Беляков..... 256
 Белянинова..... 270
 Бердникова..... 47, 291
 Бережная..... 167
 Березин..... 55
 Берсенева..... 52
 Берштейн..... 38
 Беспрозванных..... 82
 Бессолов..... 168
 Блинова..... 173
 Бобрышева... 92, 238, 249
 Богатин..... 225
 Богданов..... 269
 Богданович..... 322
 Бодалёв..... 311
 Бойков..... 169
 Бокуняева..... 237
 Болотов..... 26
 Бондарев..... 269
 Бородулина..... 17, 213
 Ботезату..... 273
 Боярская..... 286
 Брегадзе..... 39
 Брежнев..... 55
 Бреховских. 170, 215, 273
 Брылев..... 51
 Брюзгина..... 28, 171
 Брюханова..... 12
 Бугров... 40, 175, 199, 216
 Будник..... 151, 318, 347
 Бузлуков..... 41
 Буланова... 123, 195, 353
 Булахтина..... 209, 210
 Булдакова.... 24, 202, 228,
 234
 Булина... 17, 78, 172, 287,
 338
 Бурмистров..... 233
 Бухтияров..... 88
 Бушева..... 155
 Буянова..... 156, 226, 252,
 267, 268, 339, 340
 Быкова..... 173
 Бычков..... 287
- В**
- Валеева..... 42
 Варламова..... 174
 Василенко..... 48
 Васильев..... 119, 155, 175
 Васильева..... 54, 176, 177
 Васин..... 178, 221
 Вашук..... 179
 Ведягин..... 136
 Векшина..... 180, 344
 Велигжанин..... 33
 Веретенников..... 237
 Веселова..... 212
 Викторов..... 295
 Викулова..... 43, 54, 219
 Винник..... 117
 Виноградов..... 68
 Виноградова..... 181
 Винокурова..... 338
 Витченко... 151, 208, 318,
 347
 Владимирова..... 44, 201
 Власова..... 181, 187
 Возняковский..... 46, 87,
 182, 183, 184
 Войтович..... 316
 Волков..... 300, 301
 Волкова..... 28, 185, 190,
 264, 335
 Володин..... 212
 Вольф..... 83, 314
 Вормс..... 219
 Воробьев..... 310
 Воронцова..... 186
 Воротников..... 256, 312
 Воротникова..... 51
 Воротынцев..... 180, 344

Ворох.....234
 Восканян187
 Восмериков.....198
 Вуль..... 11, 351
 Вязовкин314

Г

Гаврилова.....28, 190
 Гавриляченко.....225
 Гавричев..... 12, 50, 188,
 239, 240
 Гагарин.....188
 Гайдамака299
 Гайдаш276
 Гайтко212
 Гак189
 Галайда.....190
 Галишева.....326, 327
 Галкина117
 Гареев.....229
 Гасанова.....158
 Гатина 82, 191
 Гельфонд..... 83, 314
 Гильдерман192
 Глинская.....231
 Глумов.....317
 Глухова193
 Гнеденков.....91, 127
 Головачев.....185
 Головина194
 Голуб127
 Голубева.....280
 Гончарук 45, 81, 271
 Горбунов 47
 Гордиенко 48, 137, 195
 Горев 124, 269
 Горелов 160, 256
 Горин.....206
 Готлиб196
 Грайфер.....122
 Грасс.....66, 67
 Грачев..... 35
 Григорьева .. 35, 197, 198,
 303, 334
 Гришина.....199
 Грушина..... 65
 Губаев.....49, 133
 Гуда 69
 Гудкова117
 Гулина 13
 Гундеров131
 Гурин.....200

Гурылев..... 229
 Гусакова 38
 Гусаров.....15, 257
 Гуськов.....50, 188
 Гущина 214
 Гырдасова 201, 202,
 203, 245, 246

Д

Далматова121, 204
 Дан.....166
 Данилов.....205, 258
 Данилович.....257, 279
 Девяткина.....198
 Деева206
 Дементьев.....102
 Демин205, 258
 Денисова 41, 163, 319
 Денисюк207
 Дмитренко.....208, 347
 Дмитриев.....44, 228
 Докутович217
 Дорошек325
 Дресвянников.....97, 125,
 334
 Дрозд.....79
 Дроздов 209, 210, 211
 Дубровенский211
 Духопельников305
 Дыбцев26
 Дьякова.....171
 Дьяченко39
 Дьячкова.....245
 Дяденко100

Е

Евдокимов.....305
 Евтушок51
 Егоркин127
 Егоров36, 77
 Егорышева52, 212
 Емельянова.....156, 339,
 340
 Еняшин.....121, 122, 145,
 292, 293
 Еремина.....17, 213
 Еремяшев254
 Еселевич.....135
 Ефимов.....155

Ж

Жарова.....115, 214
 Жданок98, 291
 Желтова.....181
 Жеребцов.....117
 Жерикова.....54
 Живулин.....117
 Жидкова170, 215, 273
 Жуков24, 241, 319
 Журавлев.....53, 70, 319

З

Заболоцкая178, 227
 Забуслаев.....54
 Завражнов.....55
 Завьялова.....40, 216
 Зайнуллина.....56
 Зайцев83, 173
 Зайцева ... 57, 90, 117, 299
 Закалюкин58, 255
 Закирьянова.....217, 218
 Залогина330
 Западнава327
 Захарова.....120
 Зверева.....16, 59, 68, 189,
 250, 316
 Зеленина60, 169, 219
 Зима61, 220
 Зубавичус126
 Зубков.....163
 Зуев.....178, 221, 315, 330
 Зяйкин185

И

Иванец62
 Иванов102, 256, 322
 Иванова90, 222, 223
 Иванов-Шиц.....196
 Игнатов.....63, 174
 Игнатьева275
 Игуменов.....64, 134
 Изотова.....281
 Ильвес221
 Ильин.....43
 Имамалиева.....154
 Имангалиева.....101
 Исаева65
 Истомин.....66, 67, 224
 Истомина.....66, 67
 Исупов17, 213
 Исупова222

Масленникова.... 45, 81,
82, 191, 271, 311
Масунов174
Матвеева332
Матвеевко127
Мацкевич 83, 314
Мацукевич 179, 232
Машадиева.....263
Машталяр.....127
Медведев205, 258
Медведева 41
Мелех 300, 301
Мелкозерова201
Мельникова..... 130, 206,
251, 264, 317, 349
Мельничук 38
Меренцов112
Меркулов 80, 84, 265
Мерц..... 83
Мещеряков.....266
Миличко.....330
Минаков231
Мингабудинова.....330
Минич189
Мирзорахимов349
Миронов..... 51, 296
Миронова193
Мирочник..... 81
Митрофанов..... 85, 282
Миттова..... 167, 242, 309
Михайлов 72, 117
Михайловская267, 268
Михалева.....124
Михалёва.....269
Михлин 64
Мишенина.....270
Мищенко45, 271
Мкртычев272
Моисеев.....102
Моисеева.... 170, 215, 273
Мокрушин..... 86, 274
Монина..... 177, 275
Мороз 22
Морозов209, 210
Морозова..... 43, 54, 252
Мосягин243
Мубояджян305
Мурин 196, 317
Мусская..... 247, 276, 277
Мустафаева 158, 278
Мухамедьянова..326, 327
Мухуров207

Мычинко28, 185

Н

Надуткин66, 67
Назарова42, 219
Нарикбаева..... 162
Наумов 55, 63, 107
Неведомский68, 102
Неверовская 87
Ненашева..... 23, 116, 299
Несмелов279, 280
Низовский 88
Никитина..... 281
Никифорова . 12, 239, 240
Николаев 152
Николаева..... 218
Никулин 161
Ниязова 213
Новиков..... 133
Новикова137, 322
Новоселов 280
Новоторцев 155

О

Обрубова 89
Ожогин99, 235
Оленева 282
Омаров 318
Онуфриев305, 306
Онуфриева.....57, 90
Опра..... 91
Орданьян.....279, 280
Орехов58, 255
Оришич 172
Орлова.....168
Осмоловская92, 181, 187,
238, 243, 249, 286
Осмоловский.....92, 181,
187, 238, 243, 249, 286
Остаева 65

П

Павленко 93
Павлов 94, 127, 214
Падерина 128
Палатова..... 95
Панкратов..... 217
Панчук..... 257
Панькин..... 176
Паньков 62
Папынов 317

Партин283
Паршин..... 64
Патракеев 80, 84, 96, 265,
290
Пахнутова.....284, 332
Перевозчикова 245
Петров 180, 306, 344
Петрова..... 97, 109, 125,
226, 267, 268, 335, 340
Петухов 285
Петухова.....92, 249, 286
Петьков..... 193
Пивоварова..... 191
Пийр 70, 71
Пинигина.....302, 303
Писарева..... 353
Пичугов180, 344
Плюснин.....51, 136, 294
Пляка151, 318
Поварова.....209, 210
Подберезская..... 60
Подгорбунских.....287
Подольский 288
Подрябинкин49, 133, 289
Политов 19, 109, 265, 290
Полубояров47, 98, 291
Поляков 24, 246
Пономарев..... 69, 321
Пономарева 160
Попов..... 153, 178, 292,
293, 294
Посельская 295
Почтарь 54
Приходько 187
Прозорович 62
Прокофьев300, 301
Пронин 296
Пруцакова 225
Пряничников..... 113
Пташкина 93
Пугачев..... 99, 235
Пузырев 322
Пузь 127
Пульнев 152
Пчеляков 64
Пьянкова 268

Р

Радюк..... 297
Разуваев..... 63
Расковалов..... 100, 298
Рахманова..... 236

- | | | | | | |
|----------------------------------|-----------------------|--|-----------------------|---------------------------|---------------------------|
| Рахым..... | 101 | Сиваев..... | 39 | Таракина..... | 246 |
| Редозубов..... | 299 | Сивков..... | 206 | Тарасова..... | 111, 326, 327 |
| Ремпель..... | 42, 241, 308 | Силантьев..... | 81 | Тебеньков..... | 264, 342 |
| Рогалева..... | 304 | Силуков..... | 59, 189, 250,
316 | Теневич..... | 333 |
| Родин..... | 168 | Силявка..... | 85 | Теплоногова..... | 165 |
| Родионов..... | 59 | Симоненко... 86, 274, 317 | | Терентьев..... | 166 |
| Романов..... | 102 | Синебрюхов..... | 91 | Тимашов..... | 152 |
| Ротермель..... | 20 | Синельщикова..... | 82 | Титов..... | 112, 325, 328 |
| Рощина..... | 62 | Сирота..... | 151, 208, 318,
347 | Титова..... | 113, 320 |
| Руденко..... | 77 | Ситалло..... | 208 | Ткачев..... | 236 |
| Руденок..... | 333 | Скачков..... | 41, 319 | Тойкка..... | 114, 310, 329,
337 |
| Русаков..... | 300, 301 | Сладкопепцев..... | 242 | Толмачев..... | 115, 214 |
| Русалев..... | 347 | Слижов..... | 259, 284, 332 | Толоконникова..... | 162 |
| Русейкина... 302, 303, 304 | | Смирнов..... | 168, 310 | Толстой..... | 75 |
| Рыжов..... | 38 | Смирнова..... | 18 | Толстыкина..... | 326 |
| Рюмин..... | 50 | Смоленцев..... | 51, 296 | Томина..... | 169 |
| С | | | | | |
| Савватимский... 103, 305,
306 | | Смыслов..... | 40, 216 | Томкович..... | 257 |
| Савина..... | 41 | Соковнин..... | 221 | Торлопов..... | 72 |
| Садаева..... | 337 | Соколов..... | 46, 183 | Травицков..... | 116 |
| Садовников. 104, 307, 308 | | Соколова..... | 310 | Тренихин..... | 88 |
| Садыков..... | 208, 318 | Солдатов... 151, 152, 208,
318, 347 | | Тригуб..... | 126 |
| Саетова..... | 325 | Соловьев..... | 78 | Трофимов... 117, 254, 330 | |
| Сазонов..... | 50 | Соловьева..... | 312 | Трубин..... | 134 |
| Салихова..... | 89 | Соловьёва..... | 242 | Тугова..... | 116, 232 |
| Салманов..... | 309 | Солодовников..... | 215 | Тургуналиева..... | 304 |
| Самаров..... | 310 | Соснов..... | 244, 313 | Тюрин..... | 188, 239 |
| Самигуллина.. 57, 90, 223 | | Сотников..... | 107 | Тютюнник.. 163, 245, 246 | |
| Самсоненко..... | 26 | Спирин..... | 108 | У | |
| Сапьяник..... | 26 | Стариков..... | 117 | Уголков..... | 257 |
| Сараев..... | 126 | Стародуб..... | 39 | Удалова..... | 198 |
| Саратовский..... | 311 | Стародубцев..... | 45, 271 | Удовенко..... | 73 |
| Сарновский-Гонсалес 286 | | Старостенко..... | 35 | Удовский..... | 118, 119 |
| Сафронова..... | 247 | Старцева..... | 190 | Упоров..... | 320 |
| Свеженцева..... | 312 | Стерхов..... | 320 | Урицкая..... | 234 |
| Светличный..... | 95, 175 | Стенина..... | 321 | Урусова..... | 28, 171 |
| Севастьянов..... | 86, 274 | Стогний..... | 18 | Устименко..... | 236 |
| Седнев..... | 315 | Стояновский..... | 136 | Ухов..... | 116 |
| Сейлханова..... | 101 | Строева..... | 256, 322 | Ф | |
| Секушин..... | 105 | Суетин..... | 323, 324 | Файнлейб..... | 38 |
| Селюнина..... | 270 | Сулейманов..... | 174 | Фаляхов..... | 285, 331 |
| Селютин..... | 253 | Сунцов..... | 19, 109, 290 | Фаттахова..... | 120 |
| Семенов..... | 106, 181, 257,
288 | Суслов..... | 112, 325 | Фаустова..... | 332 |
| Семенова..... | 313 | Суслонов..... | 92 | Фахрутдинова..... | 95 |
| Семерикова..... | 314 | Сутормина..... | 222 | Федин..... | 26 |
| Сергиенко..... | 229 | Сычева..... | 202, 203 | Федоренко..... | 121, 204 |
| Серебряков..... | 106 | Сюрдо..... | 227 | Федоров..... | 27, 121, 122,
126, 212 |
| Серета..... | 315 | Т | | | |
| Середкин..... | 305 | Таланов..... | 25, 110 | Филатов..... | 277 |
| | | | | Филатова..... | 107 |

Филиппова 123
 Фищев 333
 Флёров 124, 269
 Фомина 351
 Фукина 174

Х

Хайкина 41
 Хайруллина .. 97, 125, 334
 Хакимова 258
 Халиуллин 53
 Харитонский 229
 Хасанов 259
 Хвостова 28, 335
 Хлебников 246
 Ходимчук 256, 322
 Хоменко 336
 Хорошилов 50, 239
 Хуснутдинов 17

Ц

Цапина 126
 Цветков 315
 Цветников 127
 Цветов 337
 Цодиков 350
 Цозел 179
 Цуканов 24
 Цымбаренко 260

Ч

Чайкина 78, 338
 Чалов 339, 340
 Чарыков 106, 151, 208,
 288, 318, 347
 Чебанова 225
 Чежина 128
 Чекулаев 138, 341
 Черепанов ... 28, 171, 185,
 190, 335
 Черепанова 113
 Черкасова ... 151, 318, 347
 Чернуха 117
 Чернякова 129
 Чесноков 265
 Чижова 231, 232
 Чубарешко 342
 Чупахина 130, 206
 Чупова 343
 Чуракова 131
 Чусова 60

Чуфаров 44

Ш

Шабалин 48, 195
 Шабунина 155
 Шалаева 84, 203
 Шапеев 49, 133, 289
 Шафигулин 123, 353
 Швец 181
 Швидченко 351
 Шевцов 134
 Шевченко .. 135, 153, 229,
 343
 Шеин ... 71, 164, 319, 323,
 324
 Шейндлин 285, 331
 Шелудякова 236
 Шестопалов 51, 312
 Шилкин 336
 Шилова 317
 Шиндарова 180, 344
 Широков 25
 Шичалин 317
 Шкварин 112
 Шкварина 328
 Школьников 345, 346
 Шкуро 208, 347
 Шпотакровский 173
 Шубин 136, 294
 Шукшин 273
 Шумилов 348

Щ

Щеглов 168
 Щетников 349

Э

Эллерт 52, 350

Ю

Юдина 351
 Юсибов 263, 352
 Юшков 237

Я

Ядрова 353
 Якушев 38
 Янченко 202, 228, 234
 Япрынцеv 165
 Ярославцев 193, 321
 Ярусова 48, 137, 195

Ястребов 138, 341
 Яфарова 316

А

Alikin 363
 Almjashev 139
 Amiraslanov 361
 Ancharov 142
 Asadov 354
 Azovtsev 146

В

Babanly 356, 361
 Bachina 358
 Bar Sadan 145
 Bar Ziv 145
 Bashkirov 140
 Bazuev 141
 Bechta 143
 Bolyachkina 357

С

Chen 143
 Costa 144, 147

Д

Devyatkina 142

Е

Ermakov 365

Ф

Frolov 355

Г

Ganai 145
 Grigoreva 142

Н

Hekkel 140
 Houben 145

И

Isaksson 143
 Ismayilova 356
 Ivanov 149, 357, 360

K		N		Slautin.....363	
Kaniukov.....	359	Nagae.....	29	Stolyarova.....	31
Kholkin.....	363	Naumovich.....	84	Surov.....	364
Kirilenko.....	365	Navrotsky.....	148	Suzuki.....	29
Kochurov.....	358	Nikitchenko.....	146		
Komlev.....	143	Novikov.....	360	T	
Kondrashkova.....	358, 362			Tarakina.....	141
Kozlovskiy.....	359	O		Tivanov.....	140
Kurata.....	29, 144, 147	Ogi.....	144, 147	Tolochko.....	142
Kutuzau.....	359			Trofimuk.....	365
L		P		Tsvetkov.....	148, 149, 357, 360
Lukichev.....	354	Pertsev.....	146	Tsvetkova.....	148
Lyakhov.....	142	Petukhov.....	355	Tyutyunnik.....	141
M		Popkov.....	358, 362		
Ma.....	143	Prosanov.....	78	U	
Mahmudova.....	361			Udalova.....	142
Maiti.....	145	R			
Malyshkin.....	149, 360	Romanyuk.....	363	V	
Mammadov.....	361	Rysiakiewicz-Pasek.....	269	Vasin.....	355
Maram.....	148			Vosmerikov.....	142
Martinson.....	362	S			
Mashadieva.....	356	Saad.....	140	Y	
Mazurin.....	357	Sereda.....	149	Yusibov.....	356
Muravijova.....	365	Sheindlin.....	30, 355		
Mustafaeva.....	354	Shirasu.....	29, 147	Z	
		Shumskaya.....	359	Zevatskiy.....	358
		Shur.....	363	Zuev.....	148, 149, 357, 360
		Shvidchenko.....	365		