



Новосибирск, 2-5 февраля 2010 года

**7-й семинар  
СО РАН — УрО РАН**

**Тезисы докладов**

**Новосибирск 2010**

# ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

**Научный совет РАН по физико-химическим основам  
полупроводникового материаловедения  
Научный совет РАН по химической термодинамике и термохимии  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН  
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН  
Институт химии твердого тела УрО РАН  
Институт металлургии УрО РАН**

**7-й семинар СО РАН – УрО РАН**

**ТЕРМОДИНАМИКА  
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

**Тезисы докладов**

**2-5 Февраля 2010 г., Новосибирск**

**Новосибирск 2010**

УДК 541.11 + 541.123 + 541.6  
ББК Г531

Термодинамика и материаловедение

7-й Семинар СО РАН – УрО РАН

Тезисы докладов

Ответственный за выпуск к.х.н. Ю.Г. Стенин. Новосибирск: ИНХ СОРАН, 2010, 176 с.

Сборник содержит тезисы устных и стендовых докладов представителей ведущих научных направлений в области термодинамического исследования неорганических веществ, синтеза, физикохимии и технологии неорганических материалов. Основная часть докладов представлена учеными Сибирского и Уральского отделений Российской Академии Наук.

Представленные материалы могут быть полезны научным сотрудникам, преподавателям вузов, аспирантам и студентам старших курсов, специализирующихся в области материаловедения.

Издание настоящего сборника осуществлено за счет средств Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 10-03-06001-г)

и Института неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН,

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящем сборнике публикуются тезисы семинара специалистов двух региональных отделений РАН, собирающихся для обсуждения проблем термодинамики и материаловедения уже седьмой раз. Это регулярное собрание – важное событие в жизни Российской академии наук. Хорошо известен лозунг, который на разных языках провозглашают материаловеды разных стран. По-русски этот лозунг звучит так – «без применения нет материала».

Российская наука внесла значительный вклад в набор ныне используемых материалов. Материаловедение было примером области творчества, где не было вопроса, что более важно – исследование фундаментальных проблем или разработка приложений.

В России трудный период для материаловедения (как и для многих направлений науки) наступил в 90-е годы. Ослабели или прекратили существование многие ведомственные исследовательские и производственные организации – партнеры академических институтов по технологии материалов. Многие академические и вузовские лаборатории существенно сократили программы материаловедческих исследований.

В числе мероприятий, которые сыграли заметную роль в сохранении научного потенциала России можно, несомненно, назвать семинар СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение».

Время, когда в стране наука будет иметь достаточную поддержку, еще не настало. Но, уже объявлено, что перед Россией ставится задача развивать сбалансированную экономику с сильной высокотехнологичной промышленностью.

Очевидно, что никакая инновационная экономика немыслима без широкого применения электроники, средств контроля, сложных исполнительных механизмов. Создание этой техники требует большого набора материалов. Необходимо также обеспечить непрерывное совершенствование этих материалов.

Коллективы, представлявшие результаты своих исследований на предыдущих шести собраниях семинара и внесших вклад в программу настоящего семинара, исследуют большой набор функциональных материалов, используемых в настоящее время в твердотельном приборостроении и представляющих интерес для разработки приборов следующих поколений.

Очень важным компонентом программ исследований материаловедов СО РАН и УрО РАН является развитие и широкое использование методов термодинамики.

Применение термодинамических методов позволяет полнее понять принципиальные проблемы выбора материалов, организации процессов их синтеза, оценить долговечность приборов и систем, построенных из этих материалов.

Необходимо отметить, что программы термодинамических исследований организаций Сибирского и Уральского отделений РАН включают теоретические разделы, значительное число экспериментальных методик исследований. Похоже, что этот раздел науки в организациях, представленных на семинаре, пострадал в период перестройки меньше, чем это наблюдается в других организациях России (хотя, видимо, еще рано подводить итоги).

Программа семинара наряду с докладами предусматривает обсуждения на тематических секциях и на заключительном заседании. У участников будет возможность в дополнение к обмену информацией о полученных результатах обменяться мнениями о современном состоянии и перспективах восстановления в стране системы материаловедческих исследований, промышленного производства материалов и твердотельных приборов.

Академик Ф.А.Кузнецов

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель	<b>Ф.А. Кузнецов</b> , акад. РАН, ИНХ СО РАН
Заместители председателя	<b>Ю.Г. Стенин</b> , к.х.н., ИНХ СО РАН
Ученый секретарь Оргкомитета	<b>Л.Н. Зеленина</b> , к.х.н., ИНХ СО РАН

### Члены оргкомитета

<b>Ю.Д. Третьяков</b>	МГУ, акад. РАН
<b>Л.И. Леонтьев</b>	ИМЕТ УрО РАН, акад. РАН
<b>Г.П. Швейкин</b>	ИХТТ УрО РАН, акад. РАН
<b>В.Н. Пармон</b>	ИК СО РАН, акад. РАН
<b>В.В. Болдырев</b>	ИХТТМ СО РАН, акад. РАН
<b>Н.З. Ляхов</b>	ИХТТМ СО РАН, член-корр. РАН
<b>В.Г. Бамбуров</b>	ИХТТ УрО РАН, член-корр. РАН
<b>А.Б. Ярославцев</b>	ИОНХ РАН, член-корр. РАН
<b>В.Л. Кожевников</b>	ИХТТ УрО РАН, член-корр. РАН
<b>Е.А. Гудилин</b>	МГУ, член-корр. РАН
<b>Е.В. Поляков</b>	ИХТТ УрО РАН, д.х.н.
<b>Т.А. Денисова</b>	ИХТТ УрО РАН к.х.н.
<b>С.В. Станкус</b>	ИТФ СО РАН, д.ф.-м.н.
<b>А.Б. Каплун</b>	ИТФ СО РАН, д.т.н.
<b>В.И. Белеванцев</b>	ИНХ СО РАН, д.х.н.
<b>И.Г. Васильева</b>	ИНХ СО РАН, д.х.н.
<b>В.Г. Мартынец</b>	ИНХ СО РАН, д.ф.-м.н.
<b>И.Е. Пауков</b>	ИНХ СО РАН, д.х.н.
<b>К.А. Халдояниди</b>	ИНХ СО РАН, д.х.н.
<b>В.Н. Наумов</b>	ИНХ СО РАН, к.ф.-м.н.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

<b>ак. РАН Третьяков Ю.Д.</b> , Елисеев А.А., Напольский К.С., Лукашин А.В. Использование подходов самоорганизации для формирования функциональных наноматериалов (МГУ, Москва) . . . . .	15
<b>ак. РАН Кузнецов Ф.А.</b> Некоторые применения термодинамики в материаловедении. Опыт ИНХ СО РАН (ИНХ СО РАН, Новосибирск) . . . . .	16
<b>чл.-корр. РАН Бамбуров В.Г.</b> Проблемы стабилизации неустойчивых состояний сложных оксидов (ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург) . . . . .	17
<b>ак. РАН Болдырев В.В.</b> Применение химии твердого состояния в решении проблем современной фармации (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск) . . . . .	18
<b>чл.-корр. РАН Ярославцев А.Б.</b> Гибридные мембранные материалы, содержащие наночастицы неорганических веществ (ИОНХ РАН, Москва) . . . . .	19

### УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

#### СЕКЦИЯ А: «Термодинамические исследования неорганических веществ и гетерогенных систем»

<b>Баковец В.В.</b> , Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Маслий А.Н., Кузнецов А.М., Гришаева Т.Н. <b>ТЕРМОДИНАМИКА ДИЗАЙНА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ <math>СВ[n]</math> В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ.</b> . . . . .	25
<b>Березовский Г.А.</b> , Далецкий В.А., Пишур Д.П., Лавренова Л.Г. <b>КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ И МАГНЕТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II)</b> . . . . .	26
<b>Веселовская Ж.В.</b> , Токарев М.М. <b>ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ СОРБЕНТОВ АММИАКА.</b> . . . . .	27
<b>Галиева Е.Г.</b> , Титов А.Н., Зеленина Л.Н., Чусова Т.П. <b>ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕЛЕНИДОВ ТИТАНА ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ.</b> . . . . .	28
<b>Косяков А.В.</b> , Завражнов А.Ю., Наумов А.В., Березин С.С., Зломанов В.П. <b>ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ <math>In-S</math> В ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ФАЗ <math>In_6S_7</math>, <math>In_{3-x}S_4</math> И <math>In_2S_3</math> ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСИЯ ВОДОРОДА С СУЛЬФИДАМИ ИНДИЯ.</b> . . . . .	29
<b>Меренцов А.И.</b> , Ярмошенко Ю.М., Титов А.Н., Скориков Н.А., Слепухин П.А., Buling A., Råkers M., Neumann M. <b>ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗЫ <math>CrSe_2</math> В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ДИСЕЛЕНИДА ТИТАНА.</b> . . . . .	30
<b>Наумов В.Н.</b> , Романенко А.И., Стенин Ю.Г., Мацкевич Н.И. <b>ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СОЕДИНЕНИЯХ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА И НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ МАТЕРИАЛОВ С НАНОРАЗМЕРНОЙ СВЕРХСТРУКТУРОЙ.</b> . . . . .	31
<b>Шибяев С.С.</b> , Красовский П.В., Григорович К.В. <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ <math>Fe-Si-O</math>.</b> . . . .	32
<b>Соколов В.В.</b> , Филатова И.Ю., Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Абрамова Г.М., Данилович В.С. <b>СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА <math>CuCr_{1-x}V_xS_2</math> СУЛЬФИДОВ.</b> . . . . .	33
<b>Николаев Р.Е.</b> , Васильева И.Г. <b>ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ <math>AgGaS_2-GeS_2</math>.</b> . . . . .	34
<b>Шубин Ю.В.</b> , Филатов Е.Ю., Шарафутдинов М.Р. <b>ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СПЛАВОВ И РАВНОВЕСНАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМАХ <math>Rh-Re</math> и <math>Ir-Re</math>.</b> . . . . .	35

<u>Ярошик И. С.</u> , Борбат В. Ф., Шиндлер А. А. <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ (III) СОРБЕНТАМИ ФИРМЫ PUROLITE</b> .....	36
Андреев О.В., Сальникова Е.И., Якупов А.А. <b>ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ СУЛЬФАТА ЛАНТАНА В ПОТОКЕ ВОДОРОДА</b> .....	37
<b>СЕКЦИЯ В: «Синтез и физикохимия перспективных неорганических веществ и материалов»</b>	
<u>Васильева И.Г.</u> , Эдельман И.С. <b>НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> В НЕМАГНИТНОЙ СТЕКЛЯННОЙ К-АI-В-О МАТРИЦЕ – НОВЫЙ МАГНИТО-ОПТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ</b> .....	41
<u>Володин А.М.</u> <b>ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ В УГЛЕРОДНОМ НАНОРЕАКТОРЕ</b> ....	42
<u>Дружинин К.В.</u> , Андреев О.Л., Шевелин П.Ю., Баталов Н.Н. <b>ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА – ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА И ТВЕРДОГО ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА Li<sub>1,3</sub>Al<sub>0,3</sub>Ti<sub>1,7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b> .....	43
<u>Зайцев Д.В.</u> , Самылова Е.В., Григорьев С.С., Панфилов П.Е. <b>ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДЕНТИНА ПРИ СИНДРОМЕ ШЕГРЕНА</b> .....	44
<u>Кожухарь А. Ю.</u> , Маряхин А. В., Дегтярева Г. П. <b>ПЛЕНКИ И СЛОИСТЫЕ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА</b> .....	45
<u>Коротаев Е.В.</u> , Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Диков Ю.П., Соколов В.В., Филатова И.Ю. <b>РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ ХРОМА-МЕДИ, ДОПИРОВАННЫХ ВАНАДИЕМ И ЖЕЛЕЗОМ</b> .....	46
<u>Крючкова Н.А.</u> , Мазалов Л.Н., Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Торгов В.Г., Костин Г.А., Кальченко В.И. <b>XPS, XES И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ТИАКАЛИКС[n]АРЕНОВ</b> .....	47
<u>Поляков Е.В.</u> , Максимова Л.Г., Красильников И.В., Жилиев В.А., Николаенко И.В., Тимошук Т.А., Ермакова О.Н., Швейкин Г.П. <b>ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ПРЕКУРСОРА</b> .....	48
<u>Лугуев С.М.</u> , Соколов В.В., Лугуева Н.В. <b>ТЕПЛОВЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДОВ Ln<sub>2</sub>S<sub>3-x</sub> (Ln = La, Gd)</b> .....	49
<u>Панфилов П.Е.</u> , Горностырев Ю.Н., Кузнецов А.Р., Антонова О.В., Титов А.Н. <b>ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ, ДИСЛОКАЦИОННАЯ СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ТИТАНА</b> .....	50
<u>Пикалова Е. Ю.</u> , Никонов А. В., Саматов О. М., Хрустов В. Р., Плаксин С. В., Корзун И.В. <b>ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ CeO<sub>2</sub></b> .....	51
<u>Станкус С.В.</u> , Савченко И.В., Агажанов А.Ш., Верба О.И., Хайрулин Р.А. <b>КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ СВИНЦА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ</b> .....	52
<u>Шабашова О.А.</u> , Хейфец О.Л., Панфилов П.Е., Бабушкин А.Н. <b>СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ AgScX (Sc=Ge, As; X=S, Se)</b> .....	53
<u>Головизина Т.С.</u> , Головизин В.С., Левченко Л.М., Митькин В.Н. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА МАРКИ ТЕХНОСОРБ</b> .....	54



## СЕКЦИЯ С: «Актуальные проблемы термодинамики и материаловедения»

<u>Александров В.Д.</u> АНАЛИЗ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ЗАРОДЫШЕЙ В ВИДЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИДКОГО РАСТВОРА В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ. ....	57
Бажин Н. М. ПОЛЕЗНАЯ РАБОТА И ТЕПЛОТА В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ. ...	58
Белеванцев В.И. ПРАВИЛО ФАЗ, ВАРИАНТНОСТЬ И ДЕТАЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ. ....	59
<u>Блохин А.В.</u> , Кабо Г.Я., Шевелёва М.П., Павлечко Е.В., Кабо А.Г. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КОРРЕЛЯЦИЯ С МОЛЯРНЫМ ОБЪЕМОМ. ....	60
Дребущак В.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ ТВЁРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ: ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ. ....	61
Журавлев В.Д. О РАСЧЕТЕ ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ	62
<u>Каплун А.Б.</u> , Мешалкин А.Б. ОПЫТ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ВИБРАЦИОННЫМ МЕТОДОМ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА. ....	63
Кидяров Б.И. ТАКСОНОМИЯ М-Н ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО ЗАКОНОМЕРНОСТЯМ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ. .	64
<u>Косяков В.И.</u> , Шестаков В.А., Грачев Е.В. СПОСОБЫ ОПИСАНИЯ ТОПОЛОГИИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ. ....	65
<u>Кузнецова Т.Г.</u> , Садыков В.А. МЕТАСТАБИЛЬНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ДЕФЕКТНОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ ФЛЮОРИТА И ПЕРОВСКИТА. ....	66
<u>Прилепская Ю.С.</u> ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГРАДАЦИИ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ. ....	67
<u>Солодовников С.Ф.</u> НАПРАВЛЕННЫЙ ПОИСК НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ. ...	68
<u>Терлеева О.П.</u> , Белеванцев В.И., Слонова А.И., Рогов А.Б. МИКРОПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ, КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ. ....	69
Халдожаниди К.А. КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА ИСПАРЕНИЯ КАК ТРОЙНАЯ ТОЧКА РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОЙ, ФЛЮИДНОЙ И ПАРООБРАЗНОЙ ФАЗ. ....	70
<u>Чупахина Т.И.</u> , Базуев Г.В. СТАБИЛИЗАЦИЯ ФАЗ, НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ. ...	71
<b>СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ</b>	
1–1 <u>Блинова А.Л.</u> , Сивцова О.В. ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ $Pb_3(VO_4)_2 - 2La(Vi)VO_4$ и $Pb_3(VO_4)_2 - 2ViVO_4$ . ....	75
1–2 <u>Блохин А.В.</u> , Кабо Г.Я., Шевелёва М.П., Павлечко Е.В., Ермолаев А.В., Головкин А.С. РАВНОВЕСИЕ КРИСТАЛЛ – ЖИДКОСТЬ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ КАПРОЛАКТАМ – ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ И ЦИКЛОГЕКСАНОНОКСИМ – ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ. ....	76
1–3 <u>Божко Ю.Ю.</u> , Субботин О.С., Белослудов В.Р. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ ЛЬДАМИ I <sub>h</sub> И II. ....	77
1–4 <u>Ведмидь Л.Б.</u> , Янкин А.М., Федорова О.М., Попов А.А., Балакирев В.Ф. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ $EuMnO_3$ . ....	78
1–5 <u>Ведмидь Л.Б.</u> , Янкин А.М., Федорова О.М., Балакирев В.Ф. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $Eu-Mn-O$ . ....	79
1–6 <u>Гудкова И.А.</u> , Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Золотова Е.С. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $Li_2MoO_4 - A_2MoO_4 - PbMoO_4$ ( $A = K, Rb, Cs$ ) И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ $(A_2Pb(MoO_4)_2$ . ....	80

1-7	<u>Жерикова К.В.</u> , Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Кильметьев А.С. <b>ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛГЕПТАН-3,5-ДИОНАТА СКАНДИЯ(III)</b> . . . . .	81
1-8	<u>Живченко В.С.</u> , Фролова С.А., Фролова О.М. <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ УДАЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ПРОДУВКЕ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА ГАЗОМ</b> . . . . .	82
1-9	<u>Захарова Ю.А.</u> , Смирнова Н.Н., Шифрина З.Б. <b>КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ПЕРВОЙ-ТРЕТЬЕЙ ГЕНЕРАЦИИ</b> . . . . .	83
1-10	<u>Зеленина Л.Н.</u> , Чусова Т.П., Титов А.Н. <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕЛЕНИДОВ ТИТАНА ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА <math>TiSe_2-TiSe_{1.80}</math></b> . . . . .	84
1-11	<u>Кабин Е.В.</u> , Емельянов В.А., Ткачев С.В. <b>ОЦЕНКА КОНСТАНТЫ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРАТНОГО КОМПЛЕКСА ГРАН-[<math>RuNO(H_2O)_2(NO_2)_2(NO_3)</math>] МЕТОДОМ ЯМР <math>^{5}N</math></b> . . . . .	85
1-12	<u>Козеева Л.П.</u> , Юданова Л.И., <u>Солодовников С.Ф.</u> <b>О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ СИСТЕМЫ <math>KGd(WO_4)_2-KBi(WO_4)_2</math></b> . . . . .	86
1-13	<u>Кириченко А.А.</u> , Разумкова И.А. <b>ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ <math>Sc_2S_3</math> И <math>Cr_2S_3</math></b> . . . . .	87
1-14	<u>Кремлёва Ю.А.</u> , Пенчева Н.Г., Андреев П.О. <b>ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ <math>Ln_2S_3 - Ln_2O_3</math> (<math>Ln=La, Nd</math>)</b> . . . . .	88
1-15	<u>Мансурова А.Н.</u> , Гуляева Р.И., Чумарев В.М. <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ <math>FeNb_2O_6</math> УГЛЕРОДОМ</b> . . . . .	89
1-16	<u>Матигоров А.В.</u> , Высоких А.С., Андреев О.В. <b>ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ <math>SmS - Sm_2O_2S, SmS - Sm_2O_3</math></b> . . . . .	90
1-17	<u>Калинина Л.А.</u> , Ушакова Ю.Н., Ананченко Б.А., <u>Михайличенко Т.В.</u> , Широкова Г.И. <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНОЙ СУЛЬФИДНОЙ КЕРАМИКИ <math>MeLn_2S_4</math> И ФАЗ НА ЕЁ ОСНОВЕ</b> . . . . .	91
1-18	<u>Наумов В.Н.</u> , Мусихин А.Е., Мацкевич Н.И., Стенин Ю.Г. <b>ТЕПЛОЕМКОСТЬ <math>Y_2Cu_2O_5</math> В ИНТЕРВАЛЕ 5 – 1050 К</b> . . . . .	92
1-19	<u>Наумов В.Н.</u> , Беспятов М.А., Черняйкин И.С., Стабников П.А., Игуменов И.К. <b>ОТРАЖЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ В ПОВЕДЕНИИ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ</b> . . . . .	93
1-20	<u>Аристов Ю.И.</u> , Ковалевская Ю.А., Токарев М.М., <u>Пауков И.Е.</u> <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ В СИСТЕМЕ СИЛИКАГЕЛЬ – <math>CaCl_2 - H_2O</math> В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 6 – 300 К</b> . . . . .	94
1-21	<u>Новицкая М.В.</u> , Махнач Л.В., Паньков В.В. <b>НОВЫЙ ТРОЙНОЙ ОКСИД СИСТЕМЫ <math>Sr-Bi-Ni-O</math></b> . . . . .	95
1-22	<u>Розенберг Е.С.</u> , Солодовников А.О., Бойко А.Н., Михалкина О.Г. <b>ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ <math>CaF_2 - LnSF</math> (<math>Ln = La - Er</math>)</b> . . . . .	96
1-23	<u>Самосудова Я.С.</u> , Маркин А.В., Смирнова Н.Н. <b>КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ВЫСОКИХ ГЕНЕРАЦИЙ</b> . . . . .	97
1-24	<u>Солодовников А.О.</u> , Андреев О.В., Пономарева Е.А. <b>ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ <math>SrEr_2S_4 - SrDy_2S_4</math> И ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРОШКА <math>SrEr_{2-x}Dy_{x+2}S_4</math></b> . . . . .	98
1-25	<u>Сысоев С.В.</u> , Жаркова Г.И., Игуменов И.К. <b>ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОДИНЕНИЙ <math>Pd(II)</math> И <math>Pt(II)</math></b> . . . . .	99

1–26	<u>Тарасова А.Ю., Исаенко Л.И., Мельникова С.В., Пашков В.М.</u> <b>ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ <math>K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5</math></b> . . . . .	100
1–27	<u>Украинцева Э.А., Солдатов Д.В.</u> <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ЛЕТУЧИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ</b> . . . . .	101
1–28	<u>Ушакова Ю.Н., Калинина Л.А., Михайличенко Т.В., Ширшикова М.Н., Юрлов И.С.</u> <b>СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДНОЙ КЕРАМИКИ <math>BaSm_2S_4-Tm_2S_3</math> и <math>CaSm_2S_4-Gd_2S_3</math></b> . . .	102
1–29	<u>Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Балакирев В.Ф.</u> <b>P-T-X ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ <math>Eu-Mn-O</math></b> . . . . .	103
1–30	<u>Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Савченко И.В., Склярчук В.М., Плевачук Ю.А.</u> <b>ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ <math>Mg-Pb</math> В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ</b> . . . . .	104
1–31	<u>Харитонцев В.Б., Халиков А.И., Андреев О.В.</u> <b>ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ <math>Sm-Se</math></b> . . . . .	105
2–1	<u>Брылева Ю.А., Кокина Т.Е., Клевцова Р.Ф., Усков Е.М., Глинская Л.А., Ларионов С.В.</u> <b>ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ <math>SmL(i-Bu_2PS_2)_3</math> (<math>L = Phen, 2,2'-Bipy</math>)</b> . . . . .	106
2–2	<u>Эркабаев А.М., Попов С.Э., Бушкова О.В., Ярославцева Т.В., Корякова О.В.</u> <b>ЛОКАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ В ЛИТИЙПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ НИТРИЛОВ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ</b> . . . . .	107
2–3	<u>Виноградова К.А., Бушуев М.Б., Усков Е.М., Кривопапов В.П., Москаленко Г.Г., Наумов Д.Ю., Первухина Н.В., Шелудякова Л.А., Ларионов С.В.</u> <b>КОМПЛЕКСЫ <math>Zn(II)</math> И <math>Cd(II)</math> С 4-(3,5-ДИФЕНИЛ-1H-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-6-(1-ПИПЕРИДИНИЛ)ПИРИМИДИНОМ, ОБЛАДАЮЩИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ</b> . . . . .	108
2–4	<u>Гильдерман В.К., Антонов Б.Д.</u> <b>ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <math>La_{1,8}Sr_{0,2}Cu_{1-x}Me_xO_4</math> (<math>Me=Co, Ni; X = 0,0; 0,1; 0,5; 0,9</math> и <math>1</math>) ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ</b> . . . . .	109
2–5	<u>Гроссман В.Г., Атучин В.В., Базаров Б.Г.</u> <b>ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ, МИКРОМОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ <math>TlNd(MoO_4)_2</math></b> . . . . .	110
2–6	<u>Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Атучин В.В.</u> <b>СИНТЕЗ, МИКРОМОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ <math>TlPr(MoO_4)_2</math></b> . . . . .	111
2–7	<u>Журавлев В.Д.</u> <b>СИНТЕЗ АНОДНЫХ МАСС <math>Ni-YSZ</math></b> . . . . .	112
2–8	<u>Истомин А.И., Тихомирова Г.В.</u> <b>ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФИТА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 15-50 гПа</b> . . . . .	113
2–9	<u>Карпов А.М., Зуев М.Г.</u> <b>СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ОКСИАПАТИТ СИЛИКАТОВ АКТИВИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ</b> . . . . .	114
2–10	<u>Колмогоровцев А.М., Жеребцов Д.А., Викторов В.В., Сериков А.С.</u> <b>СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА ПИРОЛИЗОМ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА</b> . . . . .	115
2–11	<u>Ларионов С.В., Савельева З.А., Клевцова Р.Ф., Усков Е.М., Глинская Л.А., Попов С.А., Ткачёв А.В.</u> <b>СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ <math>ZnCl_2</math> С АХИРАЛЬНЫМ ПИРАЗОЛИЛХИНОЛИНОМ И ХИРАЛЬНЫМИ АЗОТИСТЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ, ПОСТРОЕННЫМИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МОНОТЕРПЕНОИДА (+)-3-КАРЕНА</b> . . . . .	116

2–12	<u>Летянина И.А.</u> , Самосудова Я.С., Мочалова А.Е., Смирнова Н.Н., Севастьянов Б.В. <b>ТЕПЛОЕМКОСТЬ 2-ЭТИЛГЕКСИЛАКРИЛАТА И ПОЛИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛАКРИЛАТА В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР ОТ <math>T \rightarrow 0</math> ДО 350 К</b> 117	117
2–13	<u>Морозова А.Г.</u> , Лонзингер Т.М., Лопатин И.И., Бамбуров В.Г., Скотников В.А. <b>НАНОРАЗМЕРНОЕ ОКСИФОСФАТНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ</b> . . . . . 118	118
2–14	<u>Мурашкина А.А.</u> , Сергеева В.С., Пикалова Е.Ю. <b>СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ <math>Ce_{1-x}Pr_xO_{3-\delta}</math> и <math>Sr_{1-y}R_yTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-d}</math> (<math>R = La, Gd, Pr</math>)</b> . . . . . 119	119
2–15	Швейкин Г.П., Николаенко И.В., Кедин Н.А. <b>ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО КОМПОЗИТА <math>H_2WO_4-C-Co_xO_y</math></b> . . . . . 120	120
2–16	<u>Окотруб К.А.</u> , Суровцев Н.В., Атучин В.В., Гаврилова Т.А., Григорьева Т.И. <b>КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ПЛАСТИНЧАТЫХ КРИСТАЛЛАХ <math>\alpha-MoO_3</math>, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СУБЛИМАЦИИ</b> . . . . . 121	121
2–17	Пантюхина М.И., Щелканова М.С., Степанов А.П., Бузлуков А.Л. <b>СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ <math>Li_8ZrO_6</math> и <math>Li_6Zr_2O</math></b> . . . . . 122	122
2–18	<u>Пикалова Е.Ю.</u> , Ищук В.П., Медведев Д.А., Калякин А.С. <b>СТЕКЛОГЕРМЕТИКИ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ</b> 123	123
2–19	<u>Пикалова Е.Ю.</u> , Мурашкина А.А., Стрекаловский В.Н., Панкратов А.А. <b>ВЛИЯНИЕ РАДИУСА ДОПАНТА НА СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ <math>Ce_{(1-x)}Re_xO_{2-\delta}</math> (<math>x = 0 - 0,20</math>)</b> . . . . . 124	124
2–20	<u>Пикалова Е.Ю.</u> , Колодкин М.А., Сальников В.В., Плаксин С.В. <b>МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ <math>CeO_2</math>: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА</b> . . . . . 125	125
2–21	<u>Романова О.Б.</u> , Рябинкина Л.И., Соколов В.В., Пичугин А.Ю. <b>СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДОВ <math>Gd_xMn_{1-x}S</math></b> . . . . . 126	126
2–22	<u>Сальников В.В.</u> , Пикалова Е.Ю., Панкратов А.А., Плаксин С.В. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ <math>CeO_2</math>, ДОПИРОВАННОЙ КАТИОНАМИ <math>Sm^{3+}</math></b> . . . . . 127	127
2–23	<u>Селезнева Н.В.</u> , Шерокалова Е.М., Плещев В.Г., Баранов Н.В. <b>ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЕ ДИХАЛЬКОГЕНИДЫ ТИТАНА: СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ГРАНИЦЫ ИНТЕРКАЛАЦИИ</b> . . . . . 128	128
2–24	<u>Серигов А.С.</u> , Гладков В.Е., Викторов В.В., Колмогорцев А.М. <b>ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНА НИКЕЛЯ ТВЕРДОФАЗНЫМ СИНТЕЗОМ</b> . . . . . 129	129
2–25	<u>Стрекалова А.Д.</u> , Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Пищур Д.П., Березовский Г.А., Лавренова Л.Г. <b>СПИН-КРОССОВЕР В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ НИТРАТА ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ) МЕТАНАМИ</b> . . . . . 130	130
2–26	<u>Титов А. А.</u> , Титов А. Н., Бушкова О. В., Цурин В. А. <b>СДВИГ УРОВНЯ ФЕРМИ ПРИ СОИНТЕРКАЛАЦИИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В ДИСЕЛЕНИДЕ ТИТАНА</b> . . 131	131
2–27	<u>Удод Л.В.</u> , Воротынов А.М., Великанов Д.А., Бовина А.Ф. <b>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ <math>Cu_3V_2O_6</math>, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ <math>Co^{2+}</math></b> . . . . . 132	132
2–28	<u>Федорова О.М.</u> , Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Балакирев В.Ф. <b>ВЛИЯНИЕ СОРТА ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА</b> . . . . . 133	133

2–29	<u>Щерокалова Е.М.</u> , Селезнева Н.В., Плещев В.Г., Баранов Н.В. <b>СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСЕЛЕНИДА ВАНАДИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ХРОМОМ.</b> . . . . .	134
2–30	<u>Шевченко В.Г.</u> , Бибанаева С.А., Латош И.Н. <b>РЕАКЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ И ПАРАХ ВОДЫ.</b> . . . . .	135
2–31	<u>Ярославцев И.Ю.</u> , Бронин Д.И., Вдовин Г.К., Исупова Л.А. <b>НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ТВЕРДОКИСНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.</b> . . . . .	136
2–32	Пантюхина М.И., <u>Щелканова М.С.</u> , Степанов А.П., Бузлуков А.Л. <b>СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ <math>\text{Li}_8\text{ZrO}_6</math> И <math>\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7</math>.</b> . . . . .	137
3–1	<u>Банников В.В.</u> , Шеин И.Р., Ивановский А.Л. <b>ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ РОДИЯ <math>\text{RhH}_x</math> (<math>x=0, 0.25, 1.00, 1.33</math>) ПО ДАННЫМ ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТОВ.</b> . . . . .	138
3–2	<u>Банников В.В.</u> , Шеин И.Р., Ивановский А.Л. <b>СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ, УПРУГИЕ СВОЙСТВА И СТАБИЛЬНОСТЬ КАРБИДОВ ПЛАТИНОИДОВ: <i>ab initio</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ.</b> . . . . .	139
3–3	<u>Гайдук А. Е.</u> , Григорьева Т.И., Хасанов Т.Х. <b>ТЕРМОУПРУГАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ.</b> . . . . .	140
3–4	<u>Голошумова А. А.</u> , Выпринцев Д.И., Исаенко Л.И. <b>СИНТЕЗ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ СЦИНТИЛЛЯТОРА <math>\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}</math>.</b> . . . . .	141
3–5	<u>Голубенко А.Н.</u> , Косинова М.Л., Титов А.А., Кузнецов Ф.А. <b>ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ N-ТРИМЕТИЛБОРАЗИНА И ВОДОРОДА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД.</b> . . . . .	142
3–6	<u>Голубенко А.Н.</u> , Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л., Максимовский Е.А., Кузнецов Ф.А. <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ КАРБОНИТРИДА ТИТАНА ИЗ <math>\text{Ti}(\text{N}(\text{Et})_2)_4</math>.</b> . . . . .	143
3–7	<u>Даниленко А.М.</u> , Асанов И.П. <b>МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА ПЕНТАКАРБОНИЛОМ ЖЕЛЕЗА.</b> . . . . .	144
3–8	Дребущак В.А., Ковалевская Ю.А., Пауков И.Е., Болдырева Е.В. <b>МАСШТАБИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЁМКОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ.</b> . . . . .	145
3–9	<u>Истомина А.С.</u> , Сафронов А.П., Тимошенкова О.Р., Пастухов А.В. <b>ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ ПОРОШКА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА НА ТЕРМОДИНАМИКУ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПОЛИСТИРОЛОМ В РАСТВОРЕ И КОМПОЗИТНОЙ ПЛЕНКЕ.</b> . . . . .	146
3–10	Жуков В.П. <b>ПЕРВОПРИНЦИПНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА РЕЛАКСАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ.</b> . . . . .	147
3–11	Кидяров Б.И. <b>КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 3-1 ЭЛЕКТРОЛИТОВ.</b> . . . . .	148
3–12	Кидяров Б.И., Атучин В.В. <b>АЦЕНТРИЧНЫЕ КРИСТАЛЛЫ АРСЕНАТОВ И ВЗАИМОСВЯЗЬ «СОСТАВ – СТРУКТУРА – СВОЙСТВО»</b> . . . . .	149
3–13	Кидяров Б.И. , Атучин В.В. <b>ВЗАИМОСВЯЗЬ «СОСТАВ – СТРУКТУРА – СВОЙСТВО» НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ГАЛЛАТОВ.</b> . . . . .	150

3–14	Кидяров Б.И. <b>СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НУКЛЕАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЛИТИЯ.</b> . . . . .	151
3–15	Кидяров Б.И., Атучин В.В. <b>ВЗАИМОСВЯЗЬ «СОСТАВ – СТРУКТУРА – СВОЙСТВО» АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИД ЦИНКА.</b> . . . . .	152
3–16	<u>Леонидов И.И.</u> , Таракина Н.В., Зубков В.Г., Тютюнник А.П., Сурат Л.Л., Келлерман Д.Г., Заболоцкая Е.В., Мелкозерова М.А., Корякова О.В. <b>НОВЫЕ ТЕТРАМЕТАГЕРМАНАТЫ РЗМ И ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ.</b> . . . . .	153
3–17	<u>Мурашкина А.А.</u> , Сергеева В.С., Демин А.К. <b>ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА.</b> . . . . .	154
3–18	<u>Никулина Л. Д.</u> , Сысоев С.В., Косинова М.Л., Рахлин В. И. <b>ИЗУЧЕНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АМИНОСИЛАНОВ.</b> . . . . .	155
3–19	<u>Новоселов И.И.</u> , Троицкий Д.Ю., Федотов В.А. <b>ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ПОРОШКА ZnO.</b> . . . . .	156
3–20	<u>Расковалов А.А.</u> , Андреев О.Л., Сказкин А.Н., Баталов Н.Н., Roh S.-W. <b>ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА <math>LiNO_2</math> С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.</b> . . . . .	157
3–21	Александров В.Д., <u>Соболев А.Ю.</u> , Машкова Ю.А. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЙ КАРБОНАТА НАТРИЯ ДЕСЯТИВОДНОГО.</b> . . . . .	158
3–22	Александров В.Д., <u>Соболь О.В.</u> <b>ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ <math>Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O</math>.</b> . . . . .	159
3–23	Золотова Е.С., <u>Соколов В.В.</u> , Усков Е.М. <b>ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ КАТИОННОЙ И АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТОК КРАСНОГО ЛЮМИНОФОРА <math>NaY_{1-x}Eu_x(MoO_4)</math> НА ЕГО СВОЙСТВА.</b> . . . . .	160
3–24	<u>Стрекаловский В.Н.</u> , Вовкотруб Э.Г., Малков В.Б. <b>ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППОЙ <math>Fm\bar{3}m</math>.</b> . . . . .	161
3–25	<u>Сукачева И.А.</u> , Левченко Л.М., Митькин В.Н. <b>НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ.</b> . . . . .	162
3–26	<u>Толмачев Т.П.</u> , Брытков Д.А., Пилюгин В.П., Анчаров А.И., Солодова И.Л., Пацелов А.М., Чернышев Е.Г. <b>ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НЕРАВНОВЕСНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕМЕНТОВ ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТИ.</b> . . . . .	163
3–27	<u>Филатов Е.Ю.</u> , Мартынова С.А., Коренев С.В., Шубин Ю.В. <b>ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Cu-Ru ТЕРМОЛИЗОМ СОЕДИНЕНИЯ-ПРЕДШЕСТВЕННИКА.</b> . . . . .	164
3–28	Александров В.Д., <u>Фролова С.А.</u> , Александрова В.Н., Фролова О.М. <b>НОВЫЙ ПОДХОД К РАСЧЕТУ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КРИТИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА</b>	165
3–29	<u>Шестаков В.А.</u> , Косяков В.И., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. <b>МЕТАСТАБИЛЬНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ ПЕРИТЕКТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ</b>	166
3–30	<u>Пауков И.Е.</u> , Ковалевская Ю.А., Болдырева Е.В. <b>НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА DL-ЦИСТЕИНА.</b> . . . . .	167
3–31	Александров В.Д., Постников В.А., <u>Щебетовская Н.В.</u> <b>ИЗУЧЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЙ В СИСТЕМЕ ДИФЕНИЛ – НАФТАЛИН.</b> . . . . .	168
	<b>Алфавитный указатель авторов</b>	171

## **ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**





## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОДХОДОВ САМООРГАНИЗАЦИИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Елисеев А.А., Напольский К.С., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д.

*Факультет наук о материалах, Химический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова*

e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru

Современное развитие информационных технологий и всеобщие тенденции миниатюризации влекут за собой необходимость разработки методов формирования организованных наноструктур для создания сложных электронных цепей и функциональных компонентов наноустройств. Так, к настоящему моменту характеристический размер отдельных элементов микроэлектронных и микроэлектромеханических систем (~ 30 нм) практически достиг предела разрешения методов оптической литографии, что требует развития новых подходов объединения отдельных нанокристаллов в функциональные сети. Таким образом, разработка методов пространственной организации наносистем является ключевой проблемой на пути к использованию наноматериалов в современных высокотехнологичных и наукоемких отраслях, таких как наноэлектроника, микромашинерия, энергетика, фотоника и т.д.

В докладе рассмотрены различные аспекты формирования пространственно-упорядоченных наноструктур, включая методы направленной самосборки в наносистемах, организации в пространственно-ограниченном объеме, шаблонных методов, методов организации в диссипативных системах. Рассмотрены общие закономерности консервативной и диссипативной самоорганизации, приводящей к образованию пространственно-организованных систем. Показано, что все рассмотренные системы могут быть описаны в рамках единой концепции организации структуры под действием противонаправленных градиентных полей. На основе проведенного анализа предложены подходы, позволяющие контролировать структуру организованных систем благодаря корректному выбору прекурсора и условий осуществления его эволюции с использованием внешних градиентных полей.

На примерах пространственно-упорядоченных систем на основе анодного оксида алюминия, сверхрешеток полупроводниковых нанокристаллов и пленок фотонных кристаллов представлены способы управления процессами самоорганизации для формирования организованных массивов с упорядочением наноструктур на макроуровне. Разработанные способы использованы для формирования функциональных материалов – сред хранения информации со сверхвысокой плотностью записи, эффективных теплообменников, супергидрофобных покрытий, оптических сред с направленным усилением излучения и фотонных кристаллов с заданными параметрами порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦНТП (№№ 02.740.11.0135, 02.513.11.3485) и РФФИ (№ 09-03-00817).

## НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ. ОПЫТ ИНХ СО РАН

Кузнецов Ф.А.

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

*fk@niic.nsc.ru*

Среди средств решения проблем материаловедения важное место занимает термодинамика. Термодинамическое моделирование помогает понять природу применяемых процессов, рационально спланировать и значительно сократить объем экспериментальных работ по поиску материалов, процессов, оптимальных условий синтеза, стабильных комбинаций материалов.

В настоящем сообщении возможности термодинамики иллюстрируются примерами из исследований ИНХ СО РАН.

Большое число работ было посвящено термодинамическому моделированию процессов осаждения из газовой фазы в применении к росту эпитаксиальных слоев германия, кремния, соединений III-V, II-VI, карбида кремния, карбонитридов бора и кремния. Очень эффективным оказалось применение метода термодинамического моделирования для оптимизации производства поликристаллического кремния по Сименс технологии.

Вторая задача, где применение термодинамического моделирования оказалось очень полезным, было рассмотрение процессов окисления полупроводниковых соединений III-V, которые пытались применить для создания структур полупроводник-диэлектрик. Было показано, что для большей части рассматриваемых систем желаемый результат не может быть получен.

Третий класс решавшихся задач связан с анализом стабильности многокомпонентных твердотельных структур, применяемых в электронике. Была показана нестабильность многих пар материалов, которые пытались использовать при создании твердотельных приборов, и указаны способы увеличения долговечности структур.

Проведение указанных процедур моделирования требует наличия большого набора сведений о термодинамических параметрах разнообразных веществ. Т.о. программа работ института включала проведение экспериментальных определений этих параметров в широком интервале условий. Для этого в институте была создана и поддерживается система определения термодинамических и термохимических свойств.

Важным элементом общей программы работ по моделированию является система организации данных и наличие стандартизованных процедур проведения расчетов. Эта часть работы выполняется в рамках развития и поддержания информационно вычислительной системы – Банка данных по свойствам материалов электронной техники БнД СМЭТ.

## ПРОБЛЕМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ НЕУСТОЙЧИВЫХ СОСТОЯНИЙ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Бамбуров В.Г., Лобачевская Н.И., Ермакова Л.В.

*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, ГСП, 620990*

*bam@ihim.uran.ru*

Полиморфизм является особенностью многих оксидов, на основе которых создаются имеющие практический интерес материалы. При полиморфных переходах, как известно, происходят определенные перестроения структур и связанные с ними изменения свойств. Быстрое нагревание или охлаждение (закалка) оксидных фаз позволяют получить метастабильные структурные состояния в температурных областях, где они, согласно равновесным диаграммам, не должны существовать. Тем не менее, их роль, как основы для получения альтернативных функциональных материалов, может быть существенна и рассмотрение особенностей процессов стабилизации неустойчивых состояний в этой связи имеет не только фундаментальное для построения фазовых диаграмм значение.

В сообщении на ряде конкретных примеров рассмотрены пути реализации возможностей, обеспечивающих получение заданных структурных состояний, их стабилизацию, расширение температурных областей устойчивости с сохранением или усилением функциональных особенностей.

Одним из распространенных способов управления полиморфными переходами является применение добавок, играющих роль стабилизаторов (или минерализаторов) интересующей структурной модификации фазы определенного состава. В качестве иллюстрации этого процесса можно представить стабилизацию высокотемпературной кубической  $\delta$ -модификации оксида висмута, которая достигается посредством образования твердых растворов с другими металлами и сохраняет кислородную проводимость порядка 100 См/м при 750° С.

Другим примером метастабильных сложных оксидов являются манганиты состава  $LnMnO_3$  ( $Ln = Ho \div Lu$ ). В них, по мере уменьшения ионного радиуса катиона от  $Dy$  к  $Lu$ , наблюдается склонность к формированию орторомбической ( $Pbnm$ ) и гексагональной ( $P6_3cm$ ) модификаций, различающихся устойчивостью при нагревании. Оказалось, что стабилизация более устойчивой орторомбической модификации манганитов редкоземельных элементов возможна как за счет создания нестехиометрии в катионной подрешетке лантаноида, так и при образовании твердых растворов по типу замещения  $LnMn_{1-x}M_xO_3$  ( $M = Cr, Fe, Co$ ).

Наконец, используя метод горения с органическим компонентом (пиролиз нитратов металлов с лимонной кислотой или глицином), получены однофазные метастабильные образцы как в случае сложных оксидов на основе  $Bi_2O_3$ , так и в случае манганитов, в том числе непрерывный ряд орторомбических твердых растворов  $LnMn_{1-x}M_xO_3$ . При твердофазном синтезе их область гомогенности ограничивалась концентрационным интервалом  $0.3 \leq x \leq 1.0$ .

Высокодисперсные порошки твердых растворов  $Bi_{2-x}M_xO_3$  ( $M = Y, Tm$ ) обладают высокими значениями электропроводности в сравнительно низкой температурной области (400-550° С) и могут быть перспективными материалами в качестве электролитов в топливных элементах (ТОТЭ) или электрохимических сенсорах.

*Работа выполнена при поддержке НШ-1170.2008.3 и проекта фундаментальных исследований по программе ОХНМ РАН, выполняемых в УрО РАН в 2009-2011гг.*

# ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИИ ТВЕРДОГО СОСТОЯНИЯ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ СОВРЕМЕННОЙ ФАРМАЦИИ

Болдырев В.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, Россия.*

*Научно-образовательный центр «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии» при  
Новосибирском государственном университете,*

*ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

**boldyrev@nsu.ru; boldyrev@solid.nsc.ru**

Основными проблемами современной фармацевтической технологии являются:

Получение лекарственных веществ путем синтеза или извлечения лекарственных компонентов из природного сырья и получение лекарственной формы, включая модифицирование компонентов лекарственной формы, как важных для потребителя (повышение биологической доступности, солюбилизации мембранной проницаемости, адресной доставки), так и свойств, упрощающих и улучшающих технологический процесс (таблетуемость, сохранность, гигроскопичность, фильтруемость и т.д.)

В докладе рассматриваются отдельные примеры использования химии твердого тела для решения задач, стоящих перед фармацевтической технологией: повышение селективности и скорости органического синтеза, упрощение процесса экстракции. Рассмотрено влияние размерных эффектов, изменения габитуса кристаллов, полиморфизма и аморфизации на основные характеристики активных лекарственных ингредиентов и полученных на их основе лекарственных форм.

В конце доклада делается попытка показать значение физической фармации для развития отечественной фармации и возможности Сибирского отделения в этом отношении.

## ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Ярославцев А.Б., Сафронова Е.Ю., Новикова С.А.  
ИОНХ РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991  
e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Гибридные материалы на основе высокомолекулярных мембран и мелкодисперсных присадок металлов, оксидов поливалентных элементов или их солей в последние годы стали одними из наиболее привлекательных объектов исследования благодаря их уникальным электрохимическим свойствам, определяющим перспективы их практического применения. Немаловажной является и сама возможность синтеза наночастиц в матрице ионообменных мембран, поры которых выступают в качестве нанореактора, обеспечивая сорбцию ионов-прекурсоров, доставку реагентов, ограничение размеров и стабилизацию наночастиц за счет снижения поверхностного натяжения [1].

Показано, что в ионообменных мембранах происходит формирование наночастиц металлов, оксидов и фосфатов с бимодальным распределением. Мелкие частицы с размером 2-6 нм формируются непосредственно в матрице мембран и крупные (до 100 нм) на их поверхности. Введение наночастиц существенным образом меняет транспортные свойства мембран.

Так к недостаткам перфторированных сульфокислотных мембран типа НАФИОН или МФ-4СК следует отнести высокую влагозависимость и потерю механических свойств при нагревании до температур выше 100° С. Неорганические присадки позволяют понизить влагозависимость подобных мембран и повысить температуру их эксплуатации. Эффективность подобной модификации оказывается тем выше, чем меньше размер частиц присадок.

Сопоставление результатов исследования ряда модифицированных мембран с использованием импедансной спектроскопии и ЯМР-релаксации показывает, что катионная подвижность может как увеличиться, так и понизиться в результате модификации, в то время как их ионная проводимость возрастает. Это указывает на то, что эффект модификации максимально сказывается на увеличении ионной проводимости каналов, разделяющих поры мембраны и лимитирующие процесс переноса. С другой стороны модификация мембран присадками гидратированных оксидов позволяет уменьшить спад проводимости перфторированных мембран при понижении влажности атмосферы. При низких значениях влажности проводимость мембран, модифицированных оксидом кремния и гетерополикислотами, более чем на порядок превышает ионную проводимость исходных мембран МФ-4СК. Причем с понижением влажности это различие увеличивается [2].

Перечисленные преимущества позволяют рассматривать использование гибридных мембранных материалов, содержащих нанодисперсные неорганические присадки, в качестве одного из наиболее перспективных подходов к развитию водородной энергетики.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН "Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов".*

[1] А.Б.Ярославцев, В.В.Никоненко. *Российские нанотехнологии*, **4** №3-4 9 (2009).

[2] Е.Ю.Воропаева, Е.А.Сангинов, В.И.Волков, А.А.Павлов, А.С.Шалимов, И.А.Стенина, А.Б.Ярославцев. *Журн. неорганической химии*, **53** 1643 (2008).



## **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**





**СЕКЦИЯ А: «Термодинамические исследования неорганических веществ  
и гетерогенных систем»**



## ТЕРМОДИНАМИКА ДИЗАЙНА МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ СВ[n] В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

<sup>1</sup>Баковец В.В., <sup>1</sup>Зеленина Л.Н., <sup>1</sup>Чусова Т.П., <sup>2</sup>Маслий А.Н.,

<sup>2</sup>Кузнецов А.М., <sup>2</sup>Гришаева Т.Н.

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>КазГТУ, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015

e-mail: becambe@niic.nsc.ru

Макроциклические молекулы кукурбит[n]урилов, СВ[n], являются интересными объектами для использования их в качестве наноразмерных химических реакторов или как основы-хозяина для образования супрамолекул с уникальными и в настоящее время не предсказуемыми химическими и физическими свойствами. Известно, например, что химические соединения, включенные в качестве гостя в макроциклы, приобретают повышенную химическую и термическую стабильность и могут транспортироваться в метастабильном состоянии до определенного локализованного биологического реципиента. Характерно, что молекулы СВ[n] после синтеза и даже в очищенном состоянии являются сложными молекулярными объектами, так как содержат некоторое количество молекул воды. Очевидно, присутствие воды должно играть значимую роль в химии кукурбитурилов, так как основой такой химии являются водородные и Ван-дер-ваальсовы взаимодействия участвующих молекулярных форм. В связи с этим, необходимо иметь ясное представление о количественном и структурном состоянии воды в полости СВ[n] и на его донорно-активных порталах. Гомологический ряд СВ[n] имеет различное число "n" строительных блоков (гликольбурил и 2 метиленовых мостика), что определяет геометрические размеры порталов и полости макроцикла и, следовательно, число молекул воды, приходящихся на одну макромолекулу.

Для установления оптимального количества молекул воды во внутренней полости ряда СВ[n] были использованы методы квантовой химии. В рамках метода теории функционала плотности PBE с использованием специально оптимизированного DZ-базисного набора, реализованных в программном пакете PRIRODA, были проведены расчеты термодинамических параметров реакций включения молекул воды в полость СВ[n] и оптимизированы структуры  $x\text{H}_2\text{O}@СВ[n]\bullet y\text{H}_2\text{O}$  для гомологов СВ[5], СВ[6] и СВ[8]. Кроме того, были проведены расчеты ИК-спектров модельных систем и проведено сравнение с экспериментальными данными, которое показало удовлетворительное согласие. Это может служить подтверждением надежности использованного метода расчета и модели.

Статическим методом с использованием мембранных нуль-манометров в интервале температур 50-230° С измерено давление пара воды в СВ[n], которое естественно оказалось ниже давления чистой воды при этих температурах, примерно в тридцать раз, определены энтальпия и энтропия парообразования. Отмечено, что для СВ[8] выход в ненасыщенный пар растянут на 50 градусов, что вероятно связано с разным характером связи молекул воды в полости макроцикла (СВ[n]).

На примере термодинамического анализа процесса формирования макроцикла СВ[6], показано, что молекулы воды могут играть определяющую роль в формировании макроциклических молекул СВ[n].

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00861а.*

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ И МАГНЕТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II)

Березовский Г.А., Далецкий В.А., Пищур Д.П., Лавренова Л.Г.  
*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*  
e-mail: berez@niic.nsc.ru

Комплексные соединения железа(II), в которых спиновое состояние центрального атома может изменяться под воздействием внешних условий – температуры, давления или света определенной длины волны, представляют интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. При изменении температуры спиновые переходы (СП) в этих соединениях наблюдаются в интервале от 100 до 400 К.

Наиболее важными чертами СП являются температура перехода, его резкость, наличие и величина температурного гистерезиса.

Для изучения природы перехода используют различные физические методы, но особо следует выделить метод магнитной восприимчивости и калориметрический. Определение изменения магнитного момента  $\mu_{\text{эф}}(T)$  позволяет найти температуры прямого ( $T_c \uparrow$ ) и обратного ( $T_c \downarrow$ ) переходов, величину температурного гистерезиса  $\Delta T_c$ , а также оценить резкость СП. Калориметрические измерения проводились двумя методами: адиабатической вакуумной калориметрии (АВК) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). АВК позволяет построить зависимость теплоемкости  $C_p(T)$  в интервале от 5 до 350 К и, таким образом, получить информацию о температуре перехода, изменении энтальпии и энтропии при СП, а также о его резкости. Кроме того, рассчитанные значения энтропии и изменения энтальпии от гелиевых температур могут быть полезны для модельных построений.

Метод ДСК успешно дополняет АВК. Нижний температурный предел измерений ДСК составляет ~100-120 К, но верхний – 450 К и выше. Метод позволяет определить изменение энтальпии перехода, а также температуру СП как в режиме нагрева, так и охлаждения. Возможно также представление результатов в виде зависимости  $C_p(T)$ . Достоинствами ДСК являются также малая навеска образца (~ 5 мг) и короткое время измерения.

Нами было проведено калориметрическое и магнетохимическое исследование более 15 полиядерных и трехядерных комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолом. Выявлено большое разнообразие характера СП в зависимости от аниона, лиганда и структуры комплексов.

# ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ СОРБЕНТОВ АММИАКА

Веселовская Ж.В., Токарев М.М.

ИК СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, г. Новосибирск, 630090

jvv@catalysis.ru

Композитные сорбенты аммиака представляют собой пористую матрицу-носитель, в поры которой внесена активная неорганическая соль, вступающая в топохимическую реакцию с парами  $\text{NH}_3$ . Данные материалы являются перспективными для использования в сорбционных холодильных машинах (СХМ).

В качестве объекта для исследования были выбраны композиты на основе хлорида бария и носителей различной химической природы и пористой структуры (вспученный вермикулит,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и углеродный материал Сибунит-7). Целью работы является изучение фазового состояния соли в композитах, исследование их сорбционного равновесия с аммиаком, и оценка эффективности СХМ на их основе.

Изучение фазового состава образцов методом РФА показало, что во всех композитах соль присутствует в виде двух фаз – орторомбической и гексагональной. При этом для кристаллического хлорида бария в тех же условиях характерно наличие только одной устойчивой орторомбической фазы. Метастабильная гексагональная фаза, по-видимому, стабилизируется в результате диспергирования соли в порах матрицы-носителя. Соотношение между двумя фазами соли в композите зависит от выбора носителя: в образце на основе вермикулита преобладает орторомбическая фаза, в порах Сибунита – гексагональная, а в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  обе фазы присутствуют в приблизительно равных количествах. Дисперсность соли в исследуемых композитах также различается: в образцах на основе вермикулита и Сибунита соль хорошо окристаллизована, а в образце на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  находится в нанодисперсном состоянии.

Изследование сорбционного равновесия композитных сорбентов с аммиаком и определение термодинамических параметров сорбции проводили методом прямого измерения изостер в диапазоне температур  $T = 20\text{-}90^\circ\text{C}$  и давлений  $P = 0.1\text{-}9.0$  бар. Сравнение величин теплоты и энтропии сорбции для композитных сорбентов и массивного  $\text{BaCl}_2$  показало, что термодинамические свойства материала существенно зависят от выбора носителя. Для композита на основе вермикулита средние значения теплоты и энтропии сорбции оказались близки к значениям для массивной соли, а для сорбентов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и Сибунита – они существенно ниже.

На основе экспериментально измеренных изостер были построены изотермы сорбции аммиака на исследованных сорбентах. Установлено, что при помещении соли в макропоры вермикулита ее сорбционные свойства по отношению к аммиаку не изменяются по сравнению с массивным состоянием и равновесие в системе носит моновариантный характер. Для композитов на основе мезопористых  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и Сибунита сорбционное равновесие приобретает дивариантный характер. Такое изменение свойств соли мы связываем с размерными эффектами.

На основе полученных данных были построены рабочие циклы СХМ для кондиционирования воздуха и проведен расчет холодильного коэффициента (ХК) и удельной энергии (УЭ) холодильника. Показано, что расчетный ХК сорбционного холодильника достигает значения 0.6, а УЭ - 300 кДж/кг, при этом для регенерации можно использовать источник тепла с температурой менее  $100^\circ\text{C}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 08-08-00808 и 09-08-92604).*

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕЛЕНИДОВ ТИТАНА ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ

<sup>1</sup>Галиева Е.Г., <sup>1</sup>Титов А.Н., <sup>2</sup>Зеленина Л.Н., <sup>2</sup>Чусова Т.П.

<sup>1</sup>ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620041

<sup>2</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

physicsmet@yandex.ru

Поликристаллический  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$  был приготовлен при  $T = 800^\circ\text{C}$  методом ампульного синтеза из исходных элементов: титана чистотой 99.99; селена марки ос. ч. 19-5; железа чистотой 99.99. Согласно данным РФА синтезированный продукт является однофазным и описывается пространственной группой  $R\text{-}3m1$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.5787 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.9779 \text{ \AA}$ .

Статическим методом с мембранным нуль-манометром для этого образца была снята кинетическая зависимость  $p_{\text{Se}}(t)$  при  $T = 915.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ . Оказалось, что давление пара селена при этой температуре осциллирует во времени, аналогично реакциям типа Белоусова-Жаботинского. В течение 80 час давление колебалось от  $40 \pm 5$  Торр до 0 с периодом колебания примерно 20 час. Следует отметить, что в опытах с диселенидом титана, проведенных в тех же условиях ( $T$ ,  $p$ ,  $m/V$ ), такого явления не наблюдалось: давление хорошо воспроизводилось как при подходе к этой температуре сверху, так и снизу, то есть являлось равновесной величиной, не зависящей от времени.

Из данных  $p_{\text{Se}}(t)$  рассчитан состав твердой фазы по нескольким моделям: атомы железа остаются в интеркалированном состоянии и не образуют селенидов железа; железо образует фазу  $\text{FeSe}_{0.96}$  [1]; железо образует твердый раствор  $\text{FeSe}_{1.14-1.33}$  [1].

После этого эксперимента кристаллографическая структура образца была исследована методом полнопрофильного анализа. На рентгенограмме появились дополнительные линии, принадлежащие ОЦК-фазе железа. По результатам расчета октаэдрическая позиция в Ван-дер-Ваальсовой щели заполнена большей частью атомами титана. Полученный результат хорошо согласуется с наблюдаемыми осцилляциями давления паров селена. Такие процессы могут быть обусловлены термодинамической неустойчивостью материала.

Ранее в литературе было выдвинуто предположение, что примесная зона, появляющаяся при интеркаляции  $3d$ -переходными элементами, при нагревании может испытывать термическое уширение. В результате этого может возникнуть ситуация, когда эта зона пересекает уровень Ферми, и возникают свободные электронные состояния с энергией выше уровня Ферми. Это обстоятельство в свою очередь может привести к росту энергии Ферми и, следовательно, к термодинамической неустойчивости исходной однофазной системы и ее распаду. В исследуемой системе этот распад осуществляется за счет выделения железа в свободном состоянии. Для обеспечения электронейтральности часть селена переходит в газ и давление пара повышается, при этом часть атомов титана попадает в межслоевое пространство в октаэдрическую позицию. В этом окружении титану выгоднее перенести электроны в зону проводимости. Это означает увеличение энергии Ферми. Таким образом, гибридные состояния  $\text{Ti}3d_z/M3d_z$  вновь оказываются под уровнем Ферми и выделившееся железо снова может входить в решетку  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ . На вероятность такого процесса указывает и значительная часть атомов титана, расположенных в Ван-дер-Ваальсовой щели.

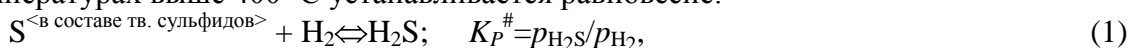
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00053).*

[1]. Svensen S.R. Acta Chemica Scandinavica 1972, 26, N 9, 3757-3774.

# ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ In-S В ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ФАЗ $\text{In}_6\text{S}_7$ , $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ И $\text{In}_2\text{S}_3$ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСИЯ ВОДОРОДА С СУЛЬФИДАМИ ИНДИЯ

<sup>1</sup>Косяков А.В., <sup>1</sup>Завражнов А.Ю., <sup>1</sup>Наумов А.В., <sup>1</sup>Березин С.С., <sup>2</sup>Зломанов В.П.  
<sup>1</sup>ВГУ, Университетская пл.1, Воронеж, 394004  
<sup>2</sup>МГУ, химический факультет, Москва  
E-mail: lavchukb@mail.ru

Высшие сульфиды индия (фазы, близкие по стехиометрии к  $\text{In}_2\text{S}_3$ ) являются перспективными материалами для современной оптоэлектронной техники. Для направленного синтеза этих материалов необходимо знание  $p$ - $T$ - $x$  диаграммы системы In-S. Целью настоящей работы является термодинамическое исследование промежуточных фаз данной системы (прежде всего -  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$  и  $\text{In}_2\text{S}_3$ ). Проблему, связанную с малой летучестью сульфидов индия, обходили благодаря использованию метода вспомогательного компонента. Установлено, что при реакции водорода или сероводорода с сульфидами индия при температурах выше  $400^\circ\text{C}$  устанавливается равновесие:



Определение величины  $K_P^\#$ , связанной с химическим потенциалом серы в твердой фазе соотношением (2), дает обширную термодинамическую информацию об исследуемой фазе и позволяет найти парциальное давление паров серы ( $p_{\text{S}_2}$ ) над сульфидами.

$$\mu_{\text{S}} = RT \cdot \ln K_P^\# + (\mu_{\text{H}_2\text{S}}^\circ - \mu_{\text{H}_2}^\circ), \text{ где } \mu_{\text{H}_2\text{S}}^\circ \text{ и } \mu_{\text{H}_2}^\circ - \text{ функции только } T. \quad (2)$$

Для исследования равновесия (1) нами был использован спектрофотометрический метод определения содержания сероводорода в паровой фазе. Работу проводили в соответствии со следующим алгоритмом. (1). Готовили сплавы системы "In-S" различных составов ( $x_{\text{S}} \in [0.523-0.600]$ ). Навески измельченных в порошок сплавов помещали в цельные оптические кварцевые кюветы. (2). Кюветы заполняли водородом до давления  $10^4$ - $10^5$  Па и отпаивали. (3). Проводили отжиг при фиксированной температуре ( $T = 375$  -  $725^\circ\text{C}$ ), который завершали закаливанием. (4). Выполняли исследование концентрации (давления)  $\text{H}_2\text{S}$  на спектрофотометрах серии СФ в ультрафиолетовой области. Давление сероводорода вычисляли исходя из величины коэффициента оптического поглощения  $k$  на длине волны максимального поглощения (196.2 нм) и по площади пика в координатах  $k$ - $\lambda$ . Далее рассчитывали состав газа и величины  $K_P^\#$  и  $p_{\text{S}_2}$ . (5). Изменяли температуру отжига и повторяли шаги 3-5.

Подтверждено существование между фазами  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$  и  $\text{In}_2\text{S}_3'$  (низкотемпературная модификация) узкой гетерогенной области, которая ограничена сверху температурой перитектического распада фазы  $\text{In}_2\text{S}_3'$  (около  $415^\circ\text{C}$ ). Обсуждается поведение изотерм концентрационных зависимостей  $K_P^\#$  и тенденция к распаду твердых растворов на основе широкогомогенной фазы  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ . Для концентрационной области устойчивого существования этой фазы приводится возможный механизм образования точечных дефектов. Определены температурные зависимости для давления пара серы ( $\text{S}_2$ ) в гетерогенных равновесиях различного характера. Для наиболее подробно исследованных равновесий установлена хорошая корреляция между результатами настоящей работы и данными масс-спектрометрического исследования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 08-03-00913-а.*

## ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗЫ CrSe<sub>2</sub> В ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ДИСЕЛЕНИДА ТИТАНА

<sup>1,2</sup>Меренцов А.И., <sup>2</sup> Ярмошенко Ю.М., <sup>2</sup>Титов А.Н., <sup>2</sup>Скориков Н.А., <sup>2</sup>Слепухин П.А., <sup>3</sup>Buling A., <sup>3</sup>Räkers M., <sup>3</sup>Neumann M.

<sup>1</sup>ГОУ ВПО УГУ им. А.М.Горького, пр. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083

<sup>2</sup>ИФМ УрО РАН, ул. С.Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620041

<sup>3</sup>Universität Osnabrück, Barbarastrasse 8, Osnabrück D-49069, Germany.

e-mail: Alexander.Merentsov@usu.ru

Слоистые дихалькогениды переходных металлов представляют собой широкий класс квазидвумерных материалов, на основе которых могут быть получены структуры, обладающие рядом интересных свойств (например, сверхпроводимость при низких температурах или переход в состояние с волной зарядовой плотности). В настоящей работе исследуется система Cr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>, перспективная для спинтроники в связи с присутствующей в ней спиновой поляризацией носителей заряда. При замещении d<sub>zz</sub> орбитали титана не перекрываются с аналогичными орбиталями хрома, как это происходит в случае интеркаляции [1].

Поликристаллические образцы получены методом ампульного синтеза в кварцевых вакуумированных ампулах с двумя последующими гомогенизирующими отжигами. Температура синтеза и последующих отжигов составляла 900° С. Монокристаллы выращены методом газотранспортных реакций с использованием йода в качестве газа-переносчика. Поликристаллические образцы аттестовались рентгенографически, состав монокристаллов определялся при помощи электронно-зондового микроанализа на спектрометре JEOL-733. Полученные монокристаллы исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Обнаружено, что замещение позволяет получить структуру на основе соединения CrSe<sub>2</sub>. Трёхвалентный хром не позволяет соединению быть стабильным, поэтому необходимо некоторое количество донорной примеси, которая бы вносила в систему электроны и тем самым подавляла бы нестабильность. Такой примесью служит титан, изначально формировавший структуру. Результаты РФЭС подтверждены монокристалльной дифрактометрией.

Обнаружено, что в случае замещения расщеплении линии Cr 2p<sub>3/2</sub> на величину 1 эВ, обнаруженное в интеркалатном соединении [2] и объясняемое 2p – 3d внутриатомным обменом, сохраняется. Таким образом, обменное расщепление не зависит от позиции хрома в решётке.

Расчёты зонной структуры, выполненные в рамках полнопотенциального метода линейаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW), показывают, что в случае с замещением наблюдается полуметаллическое состояние хромовой подсистемы в отличие от случая интеркаляции, хотя и при интеркаляции плотность состояний хрома близка к полуметаллической.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00053)*

[1] А.В.Куранов, В.Г.Плещев, А.Н.Титов, Н.В.Баранов, Л.С.Красавин. ФТТ **42** № 11 (2000) 2029.

[2] A.N. Titov, A.V. Kuranov, V.G. Pleschev, Yu.M. Yarmoshenko, M.V. Yablonskikh, A.V. Postnikov, S. Plogmann, M. Neumann, A.V. Ezhov, E.Z. Kurmaev, Phys. Rev. B, **63**, 035106 (2001).



## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СОЕДИНЕНИЯХ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА И НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ МАТЕРИАЛОВ С НАНОРАЗМЕРНОЙ СВЕРХСТРУКТУРОЙ

Наумов В.Н., Романенко А.И., Стенин Ю.Г., Мацкевич Н.И.

*ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

e-mail: vn@niic.nsc.ru

Соединения переменного состава или нестехиометрические соединения, открытые более 100 лет назад, в наше время широко используются. На основе таких соединений были синтезированы многие материалы, обладающие новыми полезными в приложениях свойствами. Среди них в последние два десятилетия были открыты высокотемпературные сверхпроводники, которые имеют рекордные значения температуры сверхпроводящего перехода.

Сейчас нет полного понимания того, как образуются сверхструктурные неоднородности в купратных сверхпроводниках. Однако считается установленным, что наличие неоднородностей нанометрового масштаба у этих объектов является ключевым моментом для возникновения сверхпроводимости, а также других “экзотических” явлений, наблюдаемых в этих материалах. Следует отметить, что обнаружение “экзотических” явлений связано с возникновением новых свойств, имеющих исключительно практический интерес. Например, аномальный пик эффект, сильное поглощение электромагнитных волн и др. Выявление механизма образования неоднородностей дало бы возможность управлять их характерными размерами, и, несомненно, продвинуться как в возможности управляемого синтеза этих соединений, так и в понимании природы отмеченных выше явлений.

В данной работе мы рассматриваем на примере купратных сверхпроводников системы  $(R)Ba_2Cu_3O_{6+x}$  роль фазовых переходов в процессе образования сверхструктуры в этих материалах. Наши исследования образцов  $(R)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ , близких к оптимальному допированию, указывают на существование двух фазовых переходов в интервале 250-850 К: один ( $T_c \sim 500$  К) связан со спонтанным изменением барьеров для атомов кислорода [1-3] и отмечает выше  $T_c$  фазу с высокой подвижностью этих атомов, другой связан с фазовым переходом из орторомбической фазы в тетрагональную фазу [1, 3]. Приводится анализ термодинамических характеристик этих фазовых переходов и выявляется их роль в процессе формирования структурных упорядочений в слоях цепочек  $CuO_x$ . Впервые показана важная роль кислорода в позициях O(5) при организации сверхструктуры. Это дает возможность определить идеальную структуру основного состояния сверхпроводников системы  $(R)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ . Полученные результаты дают ключ к пониманию природы образования неоднородностей в системе  $(R)Ba_2Cu_3O_{6+x}$  и объясняют, почему реализуется “типичный сценарий” синтеза этих сверхпроводящих материалов.

[1]. Наумов В.Н., Мацкевич Н.И., Ногтева В.В., Стенин Ю.Г. // ЖФХ. 2003. Т. 77. С.417.

[2]. Мацкевич Н.И., Стенин Ю.Г. // ЖСХ. 2003. Т. 44. С. 255.

[3]. Naumov V.N., Frolova G.I., Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Matskevich N.I., Stenin Yu.G. // Physica C. 2004. V. 408. P. 733.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe-Si-O

Шибяев С.С., Красовский П.В., Григорович К.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр., 49,  
Москва, 119991  
shibaev@imet.ac.ru*

В работе [1] прямыми измерениями и термодинамическим расчетом была определена растворимость кислорода в расплавах Fe-Si в равновесии с SiO<sub>2</sub> во всем концентрационном интервале при 1873 К. В результате проведенных экспериментов было получено, что на кривой растворимости кислорода в расплавах Fe-Si существует как минимум, так и максимум при 20 и 85 масс.% Si, соответственно. Равновесные значения содержания кислорода при этом составляют 1,4 и 94 ppm. Установлено, что коэффициент активности кислорода имеет знакопеременные отклонения от аддитивного поведения: положительные – в богатых железом расплавах (до 45 масс.% Si) и отрицательные – в расплавах с большим содержанием кремния. Рассчитаны значения параметров взаимодействия Вагнера:  $\varepsilon_{O(Fe)}^{Si} = 129 \pm 2,7$  и  $\varepsilon_{O(Si)}^{Fe} = -6,5 \pm 2,0$ .

Полученные положительные величины  $\varepsilon_{O(Fe)}^{Si}$  вызвали определенный интерес к вопросам правильности методики эксперимента и расчета. В связи с этим, целями настоящей работы являлись сопоставление полученных экспериментальных данных с известными литературными значениями и термодинамический анализ возможности существования положительного  $\varepsilon_{O(Fe)}^R$ , где R – элемент раскислитель.

При термодинамической обработке экспериментальных данных рассматривалась реакция равновесия кислорода с твердым SiO<sub>2</sub> в расплавах Fe-Si:



Получено, что значение константы реакции (1) составляет:  $\lg K = -4,81$ .

Экспериментальными данными и термодинамическим анализом показано, что если знак параметра взаимодействия Вагнера  $\varepsilon_O^R$  отрицательный, то элемент R не всегда является раскислителем.

[1]. Sergey S. Shibaev, Pavel V. Krasovskii, Konstantin V. Grigorovitch Solubility of oxygen in iron-silicon melts in equilibrium with silica at 1873 K // ISIJ International, vol. 45 (2005) No9, pp. 1243-1247

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ СУЛЬФИДОВ

<sup>1</sup>Соколов В.В., <sup>1</sup>Филатова И.Ю., <sup>1</sup>Мазалов Л.Н., <sup>2</sup>Абрамова Г.М., <sup>1</sup>Данилович В.С.  
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН Красноярск 660036

Соединение  $\text{CuCrS}_2$  относится к классу слоистых структур со смешанной электронной проводимостью, является антиферромагнетиком с критическими температурами суперионного ( $T_{\text{su}} = 675$  К) и магнитного ( $T_{\text{N}} = 40$  К) переходов.

В работе представлены результаты допирования  $\text{CuCrS}_2$  ванадием в позиции хрома с целью изучить пределы растворимости ванадия в слоистой структуре. Осуществлено получение порошковых, керамических образцов, выращены кристаллы. Изучены электрические и магнитные свойства ряда составов. Методами рентгеноэлектронной спектроскопии изучено зарядовое состояние атомов меди и хрома, выявлена концентрационная зависимость зарядовых состояний от допирующего атома ванадия.

Образцы для исследования приготовлены сульфидированием соответствующих смесей оксидов при  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ . Керамика получена рекристаллизационным вакуумным прессованием порошковых сульфидов при температуре  $800^\circ\text{C}$  и давлении прессования до  $2$  т/см<sup>2</sup>. На рис. 1 представлены данные по изменению параметра решетки ( $a$ ) от концентрации ванадия в  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  (○ - данные от порошковых образцов, ■ - от керамических). Кристаллы выращены из расплава от температур плавления под давлением паров серы. На рис. 2 приведены сколы кристаллов вдоль слоистой структуры. На рис. 3 в качестве примера представлена микрофотография поверхности керамики состава  $\text{CuCr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}_2$  по результатам СЭМ.

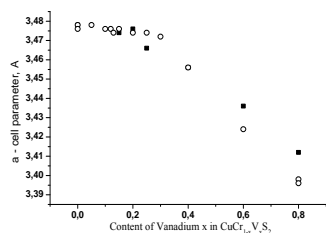


Рис. 1



Рис. 2

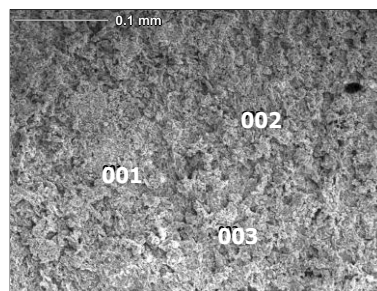


Рис. 3

Исследование магнитных свойств выполнено в ИФ СО РАН (Красноярск) для ряда кристаллов исходного медь-хромового дисульфида и допированных ванадием на СКВИД – магнетометре в диапазоне  $4.2\text{--}240$  К и магнитных полях до  $500$  кОе и на вибрационном магнетометре в интервале  $77\text{--}300$  К в магнитном поле до  $20$  кОе. Электросопротивление измерено четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале  $77\text{--}300$  К. Получены полевые зависимости намагничивания при различных температурах, температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости. Анизотропия магнитных свойств для кристаллов  $\text{CuCrS}_2$  и отклонение от закона Кюри-Вейсса было обнаружено ниже  $200$  К. Температурная зависимость электросопротивления вдоль оси  $C$  слоистой структуры имеет полупроводниковый характер, в направлении перпендикулярном оси  $C$  обнаружена проводимость металлического типа.

*Исследования выполнены по проекту СО РАН – ИНТАС*

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{AgGaS}_2\text{-GeS}_2$

Николаев Р.Е. и Васильева И.Г.

*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
nikolaev@niic.nsc.ru*

В квазибинарной системе  $\text{AgGaS}_2\text{-GeS}_2$  образуется соединение  $\text{AgGaGeS}_4$ , кристаллы которого являются перспективным материалом для нелинейной оптики. Однако проблема получения больших кристаллов высокого оптического качества тормозит развитие крупномасштабного производства. В качестве одной из ключевых причин ряд авторов выделяет отсутствие надежной информации о фазовом равновесии в системе  $\text{AgGaS}_2\text{-GeS}_2$  в  $p_{\text{парц.}}\text{-}T\text{-}x$  пространстве. Поэтому целью данной работы было изучение фазового равновесия в системе  $\text{AgGaS}_2\text{-GeS}_2$  в области существования соединения  $\text{AgGaGeS}_4$ , с применением физико-химических и тензиметрических методов.

Объектами для исследования служили образцы, полученные направленной кристаллизацией расплава по методу Бриджмена-Стокбаргера, с номинальным составом  $\text{AgGaS}_2 \cdot n\text{GeS}_2$ , где  $n = 1\text{-}5$ . Концентрационный интервал, выбранных для исследований составов, соответствовал той области, где описание фазового состояния системы разными авторами было противоречивым. В ходе исследования была проведена детальная характеристика образцов методами рентгенофазового (РФА) и энергодисперсионного (ЭДА) анализов, а также измерением плотности. На каждом этапе характеристики решали задачу определения количества фаз образца. Было показано, что применение методов РФА, ЭДА и измерение плотности не позволяет однозначно идентифицировать фазовое состояние образцов в данной системе. Поэтому для изучения фазовых равновесий в работе основной упор был сделан на статический тензиметрический метод с мембранным нуль-манометром, который обладает более высокой чувствительностью к идентификации фазового состояния образца [1]. Тензиметрическое исследование начали с определения характера процесса парообразования. Брутто-состав пара изучали, нагревая кристаллы  $\text{AgGaGeS}_4$  в динамическом вакууме с градиентом температур по длине ампулы, а также методом «заковки равновесия». Было показано, что брутто-состав пара над твердым и жидким образцами представлен преимущественно компонентом  $\text{GeS}_2$ , а серебро и галлий содержатся в паровой фазе на уровне 0.1 мол. %. Общее давление пара над всеми образцами было измерено в интервале температур 25-950° С и давлений 1-1100 Торр. Интерпретация зависимостей давления пара от температуры позволила однозначно установить присутствие в образцах стеклообразного дисульфида германия, определить границы области гомогенности  $\text{AgGaGeS}_4$  (49-61 мол. %  $\text{GeS}_2$ ) и обнаружить высокотемпературный (~ 820° С) полиморфный переход  $\text{AgGaGeS}_4 \leftrightarrow \text{AgGaGeS}_4'$ .

За предоставленные для исследований кристаллы авторы выражают благодарность В.В. Бадикову ( $\text{AgGaS}_2 \cdot n\text{GeS}_2$ , с  $n = 1\text{-}5$ ) и Л.И. Исаенко ( $\text{AgGaGeS}_4$ ).

[1]. Lazarev V., Grinberg J., Popovkin B. Investigation of deviation from stoichiometry by means of tensimetric measurements // Current topics in materials Science. – 1978. – V.1. – P. 659-695.

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СПЛАВОВ И РАВНОВЕСНАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМАХ Rh-Re и Ir-Re

<sup>1,2</sup>Шубин Ю.В., <sup>1,2</sup>Филатов Е.Ю., <sup>3</sup>Шарафутдинов М.Р.

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

<sup>3</sup>ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128

e-mail: shubin@niic.nsc.ru

Большинство диаграмм состояния для систем тугоплавких металлов было построено в середине 20 века. В силу значительных кинетических затруднений, препятствующих достижению равновесного состояния в массивных образцах, а также из-за несовершенства применяемых в то время методик определения фазового состава, данные, полученные разными авторами, часто сильно различаются и даже противоречат друг другу. Использование образцов, которые состоят из наноразмерных частиц, имеющих избыточную поверхностную энергию и высокую диффузионную активность атомов в процессах фазовых превращений, обеспечивает быстрое достижение равновесного состояния, тогда как при применении крупнокристаллических образцов равновесное для данных температур состояние по кинетическим причинам часто недостижимо за приемлемое время.

В работе, при исследовании систем Rh-Re и Ir-Re, в качестве прекурсоров получения наноразмерных сплавов использованы многокомпонентные соединения-предшественники  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$  и  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ , содержащие в своем составе оба компонента соответствующего сплава. Изучены стадии формирования наноразмерных биметаллических фаз Rh-Re и Ir-Re при термолизе этих соединений.

Для установления пределов твердофазной растворимости в системах Rh-Re и Ir-Re использован двусторонний подход к состоянию равновесия с применением в качестве стартовых как однофазных, так и двухфазных нанокристаллических образцов.

Получены новые данные по равновесной твердофазной растворимости в изучаемых системах. Для системы Rh-Re установлено, что в широкой области температур граница твердых растворов на основе гексагональной плотноупакованной решетки рения соответствует составу 75 ат.% Rh, а граница области твердых растворов на основе гранцентрированной кубической решетки родия соответствует составу 85 ат. % Rh. Двухфазная область находится между 75 и 85 ат. % Rh, тогда как, согласно общепринятой диаграмме состояния данной системы, при температуре 1000 °С эта область лежит в пределах 19 и 88 ат. % Rh. Области существования твердых растворов в системе Ir-Re также являются более широкими, чем это считалось ранее.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00603-а),*

*Междисциплинарного проекта СО РАН № 112, Государственного контракта № П960*

*Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ (III) СОРБЕНТАМИ ФИРМЫ PUROLITE

<sup>1</sup>Ярошик И. С., <sup>1</sup>Борбат В. Ф., <sup>2</sup>Шиндлер А. А.  
<sup>1</sup>ОмГУ им. Ф. М. Достоевского, пр. Мира, 55а, Омск, 644077  
<sup>2</sup>ОмГТУ, пр. Мира, 11, Омск, 644050  
e-mail: yaroshik\_86@mail.ru

Проведение исследований направленных на установление термодинамических и кинетических закономерностей процесса сорбции металлов платиновой группы может стать научной основой для понимания процессов происходящих в фазе сорбентов, разработки принципиально новых сорбентов и способов переработки технологических растворов содержащих платиновые металлы с последующей регенерацией сорбентов.

В настоящей работе приведены результаты термодинамических и кинетических закономерностей процесса сорбции хлоридных комплексов родия (III) хелатообразующими сорбентами фирмы Purolite. Эти смолы могут найти широкое практическое применение для извлечения платиновых металлов из растворов сложного состава, т.к. содержат специфические группировки атомов, характерные для комплексных ионов платиновых металлов. Так смола S-920 в качестве функциональных групп содержит тиомочевину, S-108 - комплексные амины и S-985 - полиамины.

Для термодинамических расчетов, позволяющих косвенно определить характер процесса сорбции хлоридных комплексов родия (III), применялась формула Гиббса-Гельмгольца, позволяющая произвести расчет изменения свободной энергии Гиббса и констант равновесия в зависимости от изменения температуры:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0.$$

Кинетические исследования сорбции хлоридных комплексов родия (III) смолами Purolite и анализ полученных закономерностей, позволяющих определить лимитирующую стадию процесса, проводили с использованием метода Бойда-Адомсона:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-Bt \cdot n^2)$$

где  $F=Q_t/Q_\infty$  – степень обмена,  $Q_t$  и  $Q_\infty$  – количество сорбированного иона соответственно к моменту времени  $t$  и к моменту достижения равновесия,  $Bt = (D\pi^2 t)r^2$  – безразмерный параметр, или критерий гомохронности Фурье,  $D$  – коэффициент диффузии,  $r$  – радиус зерна сорбента.

По проведенным кинетическим исследованиям и расчетам было сделано предположение, что кинетика процесса сорбции хлоридных комплексов родия (III) на смолах Purolite определяется смешанной диффузией.

В результате проведенного анализа термодинамических и кинетических закономерностей установлены наиболее оптимальные параметры и условия сорбции хлоридных комплексов родия (III) на смолах Purolite.

## ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ СУЛЬФАТА ЛАНТАНА В ПОТОКЕ ВОДОРОДА

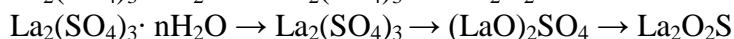
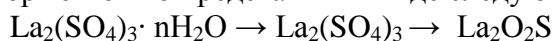
Андреев О.В., Сальникова Е.И., Якупов А.А.

Тюменский государственный университет, ул. Семакова, 10, Тюмень, 625003

e-mail: andreev@utmn.ru

Соединения  $Ln_2O_2S$  ( $Ln = La - Lu, Y, Sc$ ) имеют гексагональную структуру с параметрами элементарной ячейки для  $La_2O_2S$   $a = b = 4.051$ ;  $c = 6.944$  и являются высокоэффективными антистоксовыми люминофорами и матрицами для лазеров.

Установлены последовательности фазообразования и кинетика протекания процессов восстановления сульфата лантана в потоке водорода в температурном интервале  $600 - 900^\circ C$ , которые можно представить в виде следующих схем превращений:



Обработка сульфатов проводилась в потоке водорода на установке, состоящей из печи и генератора водорода при температурах  $600, 750$  и  $900^\circ C$ . Содержание фазы для построения зависимостей выход  $La_2O_2S$  – время определяли по отношению интенсивности рефлексов структуры типа  $La_2O_2S$  на дифрактограмме данной пробы к интенсивности этих же рефлексов на рентгенограмме уже синтезированного гомогенного окисульфида лантана  $La_2O_2S$ . Кинетические зависимости выхода  $La_2O_2S$  имеют вид парабол, выходящих на плато.

Экспериментальные точки аппроксимированы по уравнению Яндера. Для подтверждения правильности выбора кинетического уравнения построены зависимости функции степени превращения от времени  $f(a) = [1 - (1 - a)^{1/3}]^2$ . Зависимости имеют прямолинейный характер и описываются уравнением прямой линии, проходящей через начало координат  $y = kx$ , что подтверждает правильность выбора кинетического уравнения. Из тангенсов углов наклона прямых определены константы скоростей реакций. При температуре  $600^\circ C$   $k = 0.042$ ; при  $750^\circ C$   $k = 0.14$ ; при  $900^\circ C$   $k = 1.2$ .

Из уравнения Аррениуса  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$  вычислена энергия активации. Установленные значения констант скорости реакции представлены в координатах  $\ln k$  от  $1/T$ , и аппроксимированы прямой линией с коэффициентом корреляции  $0.99$ . Из положения линии в системе координат определены углы  $\varphi_1$ , затем  $\varphi$ , вычислено значение  $E_a = 78$  кДж/моль.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы ГК П 646.

[1]. Супоницкий Ю.Л., Кузьмичева Г.М., Елисеев А.А.// Оксосульфиды редкоземельных элементов. Успехи химии, 1988.с.367

[2]. Андреев О.В., Кертман А.В., Дронова Г.Н. Синтез порошка  $CaLaS_4$ . Журнал неорганической химии, 1993, том 38, № 4.





**СЕКЦИЯ В: «Синтез и физикохимия перспективных неорганических  
веществ и материалов»**



## НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ $MnFe_2O_4$ В НЕМАГНИТНОЙ СТЕКЛЯННОЙ К-АI-В-О МАТРИЦЕ – НОВЫЙ МАГНИТО-ОПТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

<sup>1</sup>Васильева И.Г., <sup>2</sup>Эдельман И.С.

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ИФ им. Л.В. Киренского, СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036

*nikolaev@niic.nsc.ru*

Перспектива использования нанокристаллических ферритов  $MnFe_2O_4$  в качестве магнитных носителей базируется на развитии матричных методов, где их устойчивость относительно окисления, коррозии и самопроизвольной агрегации обеспечивается их капсулированием в матрице, поскольку компактирование дисков из нано-размерных порошков часто нежелательно изменяет ожидаемые магнитные свойства.

В этом плане система калий-алюминий-боратных стекол с низкими концентрациями введенных парамагнитных оксидов марганца и железа (3-5%) уникальна из-за наличия магнитного порядка и прозрачности в видимой -ИК области. Однако неопределенность термодинамического состояния стекол из-за введения на старте избыточного относительно стехиометрии  $MnFe_2O_4$  количества оксида марганца, быстрой закалки расплава от 1200° С, и невыясненной природы взаимодействия частиц с матрицей, приводила к невозможности воспроизводимости функциональных свойств стекол.

В докладе рассмотрен процесс фазообразования и реальное строение наночастиц  $MnFe_2O_4$  в калий-алюминий-боратных стеклах в функции переменных условий синтеза и температур последующего отжига. Специфика этих объектов - разбавленные по содержанию ферритов системы, их низкая размерность и закапсулированность в матрице, кристаллизующейся при внешних воздействиях, требовала особого подхода к изучению с использованием комплекса разнородных методов. Методами рентгеновской дифракции на синхротронном излучении, электронной микроскопии высокого разрешения, микродифракции, дифференцирующего растворения (ДР), как количественного микрофазового анализа, и рентгеновской спектроскопии поглощения, были определены размер, форма, характер распределения частиц  $MnFe_2O_4$  в матрице, их фазовый состав, тип и параметры кристаллической структуры, реальный состав и пространственная химическая неоднородность, состояние окисления и распределение атомов Mn и Fe в магнитных подрешетках. Этих данных было достаточно, чтобы понять характер трансформации структуры наночастиц ферритов в функции температуры отжига стекол и показать, что с повышением температуры отжига от 420 до 600°С аморфное состояние закаленных стекол сменяется формированием наночастиц в виде рыхлых агрегатов из кристаллитов размером ~ 2 нм, затем появляются ~ 10 нм кристаллиты сильно разориентированные относительно друг друга. И только при максимальной температуре отжига 25 нм наночастицы становятся монокристаллическими, имея крупные блоки с малоугловой разориентацией.

Используемая система средств и методик при изучении реального состояния стекол позволила однозначно интерпретировать связанные с ним магнитные и оптические свойства. Было установлено, что размер и плотность упаковки кристаллитов в наночастицах были определяющими для величин магнитной восприимчивости стекол, тогда как магнито-оптические свойства, кроме размера кристаллитов, зависели еще от характера разупорядочения катионов по магнитным подрешеткам в структуре шпинели. Установленные корреляции строения наночастиц-функциональные свойства позволяли направленно получать стекла с разными, заранее заданными магнитными и оптическими характеристиками.

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ В УГЛЕРОДНОМ НАНОРЕАКТОРЕ

Володин А.М.

*ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090*

*volodin@catalysis.ru*

Ранее [1] нами было обнаружено необычное влияние нанесенного углеродного покрытия на протекание твердофазных превращений нанокристаллического MgO в MgF<sub>2</sub> при взаимодействии его с фреоном CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Дальнейшие исследования показали, что нанесенное на поверхность нанооксидов углеродное покрытие оказывается проницаемым для газофазных реагентов и может выполнять функции достаточно прочной оболочки нанореактора, внутри которой наночастицы оксидов могут превращаться в материалы другой химической природы либо другого фазового состава.

В настоящей работе представлены результаты исследования фазовых превращений нанокристаллических оксидов TiO<sub>2</sub> (анатаз → рутил) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (γ → δ → θ → α) с углеродным покрытием, полученным методами CVD (взаимодействие с дивинилом) и разложением поливинилового спирта (PVA). Показано, что во всех случаях углеродная «шуба» препятствует спеканию наночастиц и способствует стабилизации их размера. Размер частиц анатаза в таких C@TiO<sub>2</sub> материалах существенно зависит от метода нанесения углеродного покрытия. В случае PVA он стабилизируется на уровне 10-12 nm, в то время как для метода CVD этот размер составляет 25-30 nm. Показано, что фаза рутила отсутствует даже в прокаленных при 750° C образцах C@TiO<sub>2</sub>. Это обусловлено термодинамической стабильностью фазы анатаза при малых размерах частиц. Прокалка при 850° C сопровождается процессом карботермического восстановления TiO<sub>2</sub>, сползанием углеродной шубы и существенным укрупнением частиц. Аналогичные результаты получены и для фазовых превращений системы C@γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для которой с использованием лазерно-индуцированной люминесценции на примесных ионах Cr<sup>3+</sup> была детально изучена кинетика образования θ и α фаз при их концентрациях менее 0.5%.

Была обнаружена «фазовая селективность» при взаимодействии TiO<sub>2</sub> с фреонами CHF<sub>2</sub>Cl и CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: эта реакция протекает только с фазой анатаза и сопровождается образованием TiOF<sub>2</sub>. Для всех синтезированных C@TiO<sub>2</sub> систем наблюдается полное превращение фазы анатаза в TiOF<sub>2</sub> в результате взаимодействия с указанными фреонами при температурах 290° C и 330° C, соответственно. Это означает, что углеродное покрытие оказывается проницаемым для молекул газовой фазы. В составе продукта реакции методом ТЕМ в сочетании с EDX детектируются наночастицы TiOF<sub>2</sub> в углеродной «шубе» с характерными размерами 10-15 nm, близкими к размерам исходных частиц TiO<sub>2</sub>.

Таким образом, наличие углеродного покрытия препятствует спеканию частиц и делает возможным синтез новых материалов с размерами частиц, близкими к размерам частиц исходных оксидных прекурсоров. В то же время, именно сохранение малых размеров частиц является ключевым фактором, препятствующим фазовым превращениям в рассмотренных C@TiO<sub>2</sub> и C@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> системах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (проект RUE1-2893-NO-07)*

[1]. Volodin A.M., Bedilo A.F., Heroux D.S. et al. // NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry. 2006. V.228, pp.403-412.

## ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА – ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА И ТВЕРДОГО ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ .

Дружинин К.В., Андреев О.Л., Шевелин П.Ю., Баталов Н.Н.  
ИВТЭ УрО РАН, ул. С. Ковалевской 20, г. Екатеринбург, 620219, Россия.  
aol33@rambler.ru

Получены композиционные полимерные электролиты с матрицей поливинилиденфторида-гексафторпропилена (ПВДФ-ГФП) и проводящей фазой – наполнителем  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ . Твердый электролит, используемый в качестве фазы-наполнителя, получен двумя способами – твердофазным синтезом и золь-гель методом. Исследования, проведенные с помощью электронной микроскопии, показали, что порошок, синтезированный по твердофазной методике содержит частицы размером 5-20 мкм. («микро»), в то время как порошок, полученный по золь-гель технологии, содержит частицы меньшего размера - 50 – 300 нм. («нано»). Пленки композиционного полимерного электролита были изготовлены модифицированным методом полива из смеси раствора полимера в диметилформамиде и порошка наполнителя. Таким образом были изготовлены образцы с концентраций от 3 до 80 об.% наполнителя, толщина пленок составляла 85 – 110 мкм. Исследование ион-молекулярных взаимодействий методом ИКС показало, что сополимер ПВДФ–ГФП не вступает в координационные взаимодействия с фазой-наполнителем и играет роль инертного связующего, формирующего пленку.

Исследования транспортных свойств пленок проведены с помощью гальваностатического коммутаторного метода в двухэлектродной герметичной ячейке с обратимыми литиевыми электродами в диапазоне температур 25 – 140° С. Измерения проводились в атмосфере инертного газа. Значение удельной электрической проводимости в пленках с «микро» частицами монотонно возрастает с ростом концентрации фазы-наполнителя. Концентрационная зависимость проводимости в пленках с «нано» частицами носит немонотонный характер с резким скачком в области 35 - 40 об. % фазы-наполнителя. Величина электрической проводимости композитов с «нано» частицами в среднем на 2 порядка выше, чем для пленок с «микро» частицами. Исследована температурная и концентрационная зависимости поляризационного сопротивления на границе раздела электролит/металлический литий. Найдено, что поляризационное сопротивление значительно снижается с ростом температуры и с увеличением объемной доли фазы-наполнителя и выше 120° С перестает зависеть от последнего параметра.

## ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДЕНТИНА ПРИ СИНДРОМЕ ШЕГРЕНА

<sup>1</sup>Зайцев Д.В., <sup>1</sup>Самылова Е.В., <sup>2</sup>Григорьев С.С., <sup>1</sup>Панфилов П.Е.

<sup>1</sup> УрГУ, просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083; email: Dmitry.Zaitsev@usu.ru;

<sup>2</sup>УГМА, ул. Репина, 3, Екатеринбург, 620028.

Дентин рассматривают как биокompозит, содержащий следующие элементы: (1) дентинную матрицу, состоящую из микрокристаллов апатита и армированную волокнами коллагена, (2) матрица пронизана ориентированными трубками/каналами, окруженными высоко минерализованным околотрубочковым дентином, (3) внутри каналов циркулирует биологически активная дентинная жидкость. Синдром Шегрена - системное аутоиммунное заболевание, одним из симптомов которого является катастрофическое снижение прочности зубов. В задачу настоящей работы входило сопоставление морфологии, элементного состава и механических свойств интактного и патологического дентина. Образцы для исследований имели форму параллелепипеда размером 2x2x1 мм<sup>3</sup>. Испытание на сжатие при комнатной температуре проводили на установке Shimadzu AG-50 kNXD (скорость травессы 0.1 мм/мин). Микроструктуру изучали при помощи оптического и просвечивающего электронного микроскопов. В патологическом дентине каналы были частично склерозированы. Результаты анализа элементного состава показали, что образцы патологического дентина обладали повышенной минерализацией, по сравнению с интактным дентином. Несмотря на это, обе группы образцов обладали высокой прочностью 350 мПа и значительной упругостью. Максимальная деформация до появления в образце трещин была 5% и 25% у патологического и интактного дентина, соответственно. После снятия нагрузки образцы восстанавливали свою форму и исходные размеры, что указывает на то, что вся деформация была обратимой/упругой. Снижение упругих свойств патологического дентина можно объяснить повышением степени минерализации и увеличением размеров области околотрубочкового дентина.

*Работа поддержана в рамках программы Минобрнауки РФ "Развитие научного потенциала высшей школы" (№ 2.2.2.2/5579) и гранта Американского фонда гражданских инициатив (# RUXO-005-EK-06/BG4M05).*

## ПЛЕНКИ И СЛОИСТЫЕ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

Кожухарь А. Ю., Маряхин А. В., Дегтярева Г. П.

*Калужский государственный педагогический университет им. К. Э. Циолковского*

E-mail: ako2005@inbox.ru

Прогресс в миниатюризации электронных приборов востребовал монокристаллические эпитаксиальные феррит-гранатовые пленки (ЭФГП) в качестве активной среды передачи, обработки и запоминания информации, соответственно в приборах спин-волновой электроники (СВЭ). Сегодня востребованы совершенные пленки ФГ и слоистые системы на их основе.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов жидкофазной эпитаксии, элементного состава летучих компонент флюса PbO и платинового тигля и магнитных свойств однослойных и четырехслойных пленок сложнзамещенных составов:

$Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$  и  $Y_{3-y}La_yFe_{5-x}Ga_xO_{12}$ , в которых X и Y изменялись как: X = 0-1, Y = 0-0.5.

Технология получения совершенных слоев ФГ методом перемещения вращающейся подложки в медленно охлаждающийся раствор-расплав модифицирована оптимизацией растворителя [1] и содержанием шихты, обеспечивающей небольшую положительную упругую деформацию слоев  $\Delta a/a \approx 2 \times 10^{-4}$  (толщиной 0.6 - 20 мкм) подложкой галлий-гадолиниевого граната. Исследования параметров пленок осуществлялись химическим, спектральным и резонансным спин-волновым (СВР) методом на частотах 9-35 ГГц. Ширина линий поглощения  $\Delta H$  содержит величину  $\Delta$ , которая характеризует неоднородное уширение линий СВР и релаксационную постоянную в форме Гильберта  $\alpha$  и имеет вид:

$$\Delta H = [\Delta^2 + \alpha^2 \omega^2 \gamma^{-2}]^{1/2}, \text{ где } \omega - \text{частота, } \gamma - \text{гиромагнитное отношение.}$$

В многослойных системах установлено снижение параметров потерь  $\alpha$  до 43 % по сравнению с однослойными пленками. Это обусловлено особенностями получения многослойных систем, когда ионы из растворителя  $Pb^{2+}$  -  $Pb^{4+}$  и тигля  $Pt^{4+}$  с сильной спин-орбитальной связью до 30% от общего числа локализуются на границах раздела слоев при изменении режимов роста и термодинамического равновесия.

Установлено смещение спин-волновых колебаний в область наружных поверхностей слоев (энергия на 70 % локализована в 16 % части слоя), что свидетельствует об оттесненном распределении диссипативных ионов примесей Pb, Pt в слое. В диапазоне температур 200 – 400 К, обнаружены магнитоупругие расщепления в спектрах объемных и приповерхностных спиновых волн, обусловленные фазовым переходом из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние и нелинейном росте намагниченности.

Основные выводы работы:

1. Модифицированная технология жидкофазной эпитаксии позволила получить многослойные системы с хорошо локализованными магнитными параметрами в 4 слоях: по намагниченности, магнитной анизотропии, параметрам потерь в  $\alpha = 7 \cdot 10^{-5}$ , и  $\Delta$  меньше 2 А/м (меньше 0,025 Э).

2. Ступенчатому изменению намагниченности насыщения слоев 109.4;110.5; 111.8: 114.4; +0,1 мТл соответствуют особенности вхождения компонент свинца Pb и платины Pt в ФГ слой, при температурах 1160-1180 К раствора-расплава. Такому же характеру соответствуют и нелинейные особенности локализации СВ.

3. Многослойные системы обладают дополнительным динамическим эффектом: связанными колебаниями упругих и спиновых волн в области температур 200 – 400 К, что дает им преимущество при использовании в системах обработки информации в СВЧ и КВЧ диапазонах.

[1]. Красин И. А., Николаев Е. И., Кожухарь А. Ю.// ЭТ, Материалы, 1980, в.11, 59-64.

## РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ ХРОМА-МЕДИ, ДОПИРОВАННЫХ ВАНАДИЕМ И ЖЕЛЕЗОМ

<sup>1</sup>Коротаев Е.В., <sup>1</sup>Федоренко А.Д., <sup>1</sup>Мазалов Л.Н., <sup>1</sup>Крючкова Н.А., <sup>2</sup>Диков Ю.П., <sup>1</sup>Соколов В.В., <sup>1</sup>Филатова И.Ю.

<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ИГЕМ РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017

e-mail: Jodow@rambler.ru

В настоящее время одним из наиболее бурно развивающихся направлений электроники является спинтроника (раздел электроники, где при создании приборов, наряду с зарядом электрона, используется его спин). При этом создаваемые в рамках данного направления приборы успешно конкурируют с традиционными микроэлектронными приборами. Особенно хорошо это видно на примере эффекта гигантского магнетосопротивления (ГМС), заключающегося в значительном уменьшении электросопротивления материала при приложении к нему магнитного поля и объясняемый разной эффективностью рассеяния электронов различной спиновой ориентации (спин «вверх» или «вниз»). Этот эффект позволяет создавать различные датчики магнитных полей, спиновые фильтры, лазеры с управляемой круговой поляризацией излучения и многое другое [1,2].

Большие надежды в данной области связаны с использованием аналогичного ГМС эффекта колоссального магнетосопротивления (КМС) некоторых соединений. Примером соответствующих новых материалов, обладающих КМС, могут служить слоистые дисульфиды хрома-меди, допированные ванадием или железом  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Me}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.1-0.25$ ,  $\text{Me} = \text{V}, \text{Fe}$ ), механизм возникновения КМС в которых в настоящее время обсуждается [3, 4].

Ценную информацию об энергетическом спектре данных веществ может дать рентгеновская спектроскопия. В этой связи были проведены комплексные рентгеновские исследования  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Me}_x\text{S}_2$  ( $x = 0.1-0.25$ ,  $\text{Me} = \text{V}, \text{Fe}$ ) и получены:  $K\alpha_{1,2}$ -линии (переход  $2p-1s$ ) серы, ванадия, хрома, несущие информацию об изменении зарядового состояния соответствующих атомов,  $K$ -края поглощения меди, несущие информацию о свободных энергетических состояниях атомов меди,  $K\beta_{1,x}$ -линии серы (переход  $3p-1s$ ) и  $L\alpha_{1,2}$ -линии меди (переход  $3d-2p$ ), несущие информацию о занятых энергетических состояниях соответствующих атомов.

В дальнейшем предполагается продолжить соответствующие исследования, расширив класс исследуемых веществ (сульфиды переходных металлов (Mn, Ti, Mo), допированные редкоземельными элементами).

[1]. Ферт А. //УФН. 2008. Т. 178, № 12. С. 1336-348.

[2]. Грюнберг П. // УФН. 2008. Т. 178, № 12. С.1349-358.

[3]. Абрамова Г.М., Петраковский Г.А. //ФНТ. 2006, Т. 32, № 8/9. С. 954-967.

[4]. Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Крючкова Н.А., Вовк Е.И., Филатова И.Ю., Абрамова Г.М. // ЖСХ. 2009. Т. 50, № 3. С. 461-467.



# XPS, XES И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ТИАКАЛИКС[n]АРЕНОВ

<sup>1</sup>Крючкова Н.А., <sup>1</sup>Мазалов Л.Н., <sup>1</sup>Коротаев Е.В., <sup>1</sup>Федоренко А.Д., <sup>1</sup>Торгов В.Г.,  
<sup>1</sup>Костин Г.А., <sup>2</sup>Кальченко В.И.

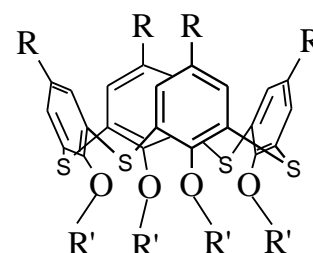
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.

<sup>2</sup>Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина

e-mail: knatali@ngs.ru

В последнее десятилетие тиакаликсарены рассматриваются как новое поколение макроциклических лигандов, обладающих существенными отличиями от классических каликсаренов. Эти отличия обусловлены влиянием мостиковых атомов серы на геометрию и донорные свойства молекулы в целом. В отличие от классических каликсаренов, в тиакаликсаренах возможно прямое нуклеофильное замещение метоксигрупп нижнего обода на амидные или аминные группы, что в первую очередь связано с электронным влиянием мостиковых атомов серы.

Исследования электронного строения тиакаликс[n]аренов и комплексов на их основе до настоящего момента не проводились. В настоящей работе проведено комплексное рентгеноэлектронное, рентгеноспектральное и квантово-химическое исследование ряда комплексов тиакаликсаренов и их комплексов с палладием.



Рентгеновские фотоэлектронные  $S2p_{3/2}$ ,  $O1s$ ,  $P2p_{3/2}$  спектры атомов, входящих в состав изучаемых комплексов тиакаликсаренов, а также спектры  $Pd3d_{5/2}$  и  $Cl2p_{3/2}$  для комплексов тиакаликсаренов с палладием были получены на электронном спектрометре ESCA-Specs с использованием немонахроматизированного излучения  $AlK_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.6$  эВ).

Рентгеновские эмиссионные спектры позволяют получить детальную информацию о распределении электронной плотности в изучаемых молекулах и комплексах. Изучая химические сдвиги внутренних рентгеновских линий ( $K_{\alpha 12}$ -линий) можно получить информацию о величине интегральной плотности на атомах (эффективные заряды) в исследуемом соединении, либо об ее изменении в ряду изучаемых молекул или комплексов.  $K_{\beta}$ -спектры возникают при переходах ( $1s-3p$ ) электронов, участвующих в образовании ВЗМО молекул. В данной работе были получены мягкие рентгеновские эмиссионные  $K_{\alpha 12}$  и  $K_{\beta}$ -спектры атомов серы, входящих в состав изучаемых комплексов тиакаликсаренов.

В рамках теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP (базис 6-31G+\*), программный комплекс Jaguar 6.5, Schrodinger Inc., были проведены квантовохимические расчеты электронной структуры изучаемых соединений. На основании полученных результатов были построены теоретические рентгеновские  $K_{\beta}$ -спектры атомов серы, входящих в соответствующие молекулы, позволяющие определить энергии связи ВЗМО и степень участия валентных АО атомов комплексов в соответствующие МО.

Анализ РФЭС, РЭС и квантово-химического исследования показал, что зарядовое состояние атомов серы в тиакаликсаренах меняется незначительно. В комплексах тиакаликсаренов с палладием электронная плотность на атоме серы увеличивается вследствие их координации к палладию. Также анализ молекулярных орбиталей показал отсутствие  $\pi$ -взаимодействия между атомами серы и бензольными кольцами.

## ФОРМИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ПРЕКУРСОРА

Поляков Е.В., Максимова Л.Г., Красильников И.В., Жилиев В.А., Николаенко И.В., Тимощук Т.А. Ермакова О.Н., Швейкин Г.П.  
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620999  
e-mail: Polyakov@ihim.uran.ru

Обсуждаются возможности использования лабораторной техники коллоидно-химического синтеза ультрадисперсных прекурсорных материалов для карботермического синтеза карбида вольфрама и сплава карбида вольфрама-кобальта. В основе подхода лежит обнаруженная ранее некоторыми из авторов возможность стабилизации неравновесного активного физико-химического состояния ультрадисперсных систем (оксигидраты титана, циркония) за счет их коллоидно-химического закрепления на условно-инертной поверхности носителя [1]. Химическое закрепление реагента – прекурсора в низкотемпературных условиях позволяет контролировать развитие гетерогенных реакций высокотемпературного синтеза, дисперсность продуктов, сдерживать их рекристаллизацию. На примере соединений

вольфрама – кобальта обсуждается температурная эволюция органо-неорганического прекурсора (рис.1), изменение морфологии и дисперсности продуктов его карботермического превращения в сплав WC-Co в диапазоне 23 – 1400° С. Показано, что синтез карбида протекает с сохранением текстуры всеми промежуточными продуктами, включая WC; размеры (D) «первичных» ультрадисперсных частиц у продуктов синтеза изменяются в двух диапазонах - до 600° С и выше 1200° С (рис.2). При температурах более 1200° С размер частиц карбида начинает определять быстрая рекристаллизация при сохранении текстуры частиц прекурсора (сохранение величины фрактальной размерности части SFD, рис.2), что согласуется с данными [2]. Качественно схожая картина температурных превращений наблюдается и при синтезе ультрадисперсного WC из органо-неорганического прекурсора.

На основе сравнения формы, размеров частиц прекурсора и их агрегации при низких температурах по данным электронной микроскопии высокого разрешения сделан вывод о том, что физико-химической причиной, определяющей размеры нанодисперсных частиц

карбида вольфрама, является форма и структура псевдокристаллов, сформированных прекурсором в коллоидном растворе, их морфологическая устойчивость при последующем вакуум-термическом превращении в карбидную фазу. Работа выполнена при поддержке проекта ШН-8752.2008.3.

[1]. Shveikin G.P., Polyakov E.V., Denisova T.A., Grigorov I.G., Shtin A.P. // Int. J. Nanotechnology, 2006. V.3, #3, P.232-239.

[2]. Zak Fang Z., Xu Wang, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, Sohn H.Y. //Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2009. V.27, P.288–299

Рис.1. Диаграмма температурных превращений W-Co прекурсора

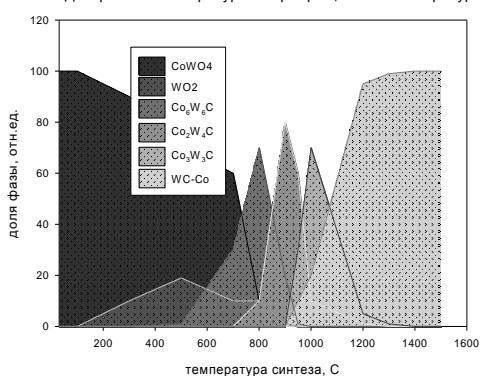
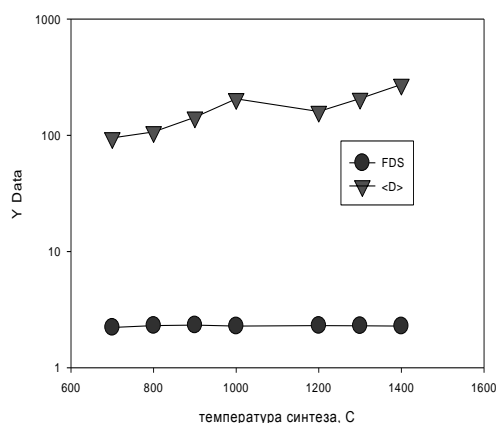


Рис.2. Изменение среднего размера частиц <D> (нм) и их фрактальной размерности поверхности SFD при синтезе WC-Co



## ТЕПЛОВЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДОВ $Ln_2S_{3-x}$ ( $Ln = La, Gd$ )

<sup>1</sup>Лугуев С.М., <sup>2</sup>Соколов В.В., <sup>1</sup>Лугуева Н.В.

<sup>1</sup>ИФ ДНЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003

<sup>2</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail:luguev.if@mail.ru

Сульфиды редкоземельных элементов типа  $Ln_2S_{3-x}$ , имеющие структуру фосфида тория, образуют твердые растворы с широкой областью гомогенности, в пределах которой сохраняется структурный тип, слабо меняется параметр решетки, но происходит значительное изменение числа катионных вакансий и концентрации носителей тока ( $n$ ). Возможность регулирования концентрации стехиометрических вакансий и свободных носителей тока в этих твердых растворах позволяет путем изменения состава гомогенной фазы существенно влиять на их тепловые и электрические свойства. В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования коэффициентов теплопроводности  $\kappa$ , электропроводности  $\sigma$ , термоэдс  $\alpha$  твердых растворов сульфидов  $Ln_2S_{3-x}$  ( $Ln = La, Gd$ ) в области составов, кристаллизующихся в структуре типа фосфида тория, в интервале 80-400 К.

Получены образцы ряда составов сульфидов  $Ln_2S_{3-x}$  ( $Ln = La, Gd$ ). В качестве исходных веществ использованы оксиды соответствующих металлов, сульфидирование приготовленных смесей оксидов проведено продуктами термолиза роданида аммония при 1170 – 1270 К. Кристаллизация сульфидов из расплава выполнена в графитовых контейнерах в инертной атмосфере протягиванием кварцевого реактора через одновитковый индуктор. Условия кристаллизации определены экспериментально. Структура кристаллов и параметры решеток определены по результатам рентгеновских исследований, отклонение от стехиометрии по сере определено газо-хроматографическим анализом.

Выполнены комплексные исследования коэффициентов теплопроводности, электропроводности, термоэдс кристаллов сульфидов  $Ln_2S_{3-x}$  ( $Ln = La, Gd$ ). Определены компоненты, вносящие вклад в общую теплопроводность образцов. Существенное влияние на эти механизмы оказывает изменение концентрации свободных электронов, дефектности решетки и химической связи в кристаллах с изменением состава. Во всех составах доминирующим механизмом теплопереноса является фононный теплоперенос. В составах  $Ln_2S_3$  в области температур выше 200 К, кроме фононного механизма наблюдается участие в теплопереносе фотонной составляющей. При заполнении катионных вакансий по мере смещения состава от полуторного в образцах появляются свободные носители тока. В этих составах по данным электропроводности и термоэдс образцов с учетом степени вырождения электронного газа определена электронная составляющая теплопроводности. Увеличение концентрации  $Ln$  в твердом растворе обуславливает возрастание концентрации носителей тока и, как следствие, рост электропроводности и снижение термоэдс. Изменение концентрации носителей тока и дефектной структуры кристалла при изменении состава определяет не только величину коэффициентов  $\kappa$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha$ , но и их температурные зависимости. В составах с концентрацией электронов  $n < 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в исследованном интервале температур изменение  $\sigma$  и  $\alpha$  с температурой показывает, что в этих составах реализуется прыжковый механизм проводимости и электроперенос осуществляется путем переходов электронов между локализованными состояниями, а при  $n > 10^{20} \text{ см}^{-3}$  наблюдается металлический характер проводимости.

## ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ, ДИСЛОКАЦИОННАЯ СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ТИТАНА

<sup>1</sup>Панфилов П.Е., <sup>2,3</sup>Горностырев Ю.Н., <sup>2,3</sup>Кузнецов А.Р., <sup>2</sup>Антонова О.В., <sup>1,2</sup>Титов А.Н

<sup>1</sup>УрГУ, просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083; email: peter.panfilov@usu.ru

<sup>2</sup>ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620219;

<sup>3</sup>ЗАО «Институт квантового материаловедения», ул. Бажова, 51, Екатеринбург, 620133;  
email: yug@imp.uran.ru

Согласно существующим представлениям, имеется тесная связь между характеристиками межатомной связи и механическим поведением материалов: кристаллы с ковалентными связями (такие как Si) недеформируемы и разрушаются хрупко, а металлы при комнатной температуре пластичны и разрушаются преимущественно вязко. Однако в последнее время накопились данные, свидетельствующие о том, что соотношение между электронной структурой и механическим поведением материалов не является простым и однозначным.

С целью выяснения условий нарушения общепринятой парадигмы, мы исследовали монокристаллы дихалькогенидов титана ( $TiX_2$ ,  $X = S, Se, Te$ ), которые являются примером слоистых структур со смешанным характером химической связи. Мы установили, что эти соединения демонстрируют дислокационную пластичность, за счет которой подавляется растрескивание материала около отпечатков алмазного индентора, оставаясь хрупкими на макроскопическом уровне. Чтобы определить фундаментальные механизмы, ответственные за механическое поведение дихалькогенидов титана, методами теории функционала электронной плотности PAW-VASP мы рассчитали энергию обобщенного дефекта упаковки (GSF), характеризующую сопротивление сдвигу и энергию декогезии, затрачиваемую при раскрытии трещины. Показано, что как высокая дислокационная подвижность, так и хрупкий характер разрушения обусловлены слабой химической Ван дер Ваальсовой связью между заполненными халькогенидом базисными плоскостями слоистой решетки  $TiX_2$ .

Таким образом, дихалькогениды титана, наряду с ГЦК иридием, дают яркий пример материалов, в которых дислокационная пластичность сосуществует с хрупким разрушением сколом и показывают, что выполнение эмпирических критериев хрупкости не означает отсутствие пластичности.

*Работа поддержана в рамках программы Минобрнауки РФ "Развитие научного потенциала высшей школы" (№ 2.2.2.2/5579) и гранта Американского фонда гражданских инициатив (# RUXO-005-EK-06/BG4M05).*

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ $\text{CeO}_2$

<sup>1</sup>Пикалова Е. Ю., <sup>2</sup>Никонов А. В., <sup>2</sup>Саматов О. М.,  
<sup>2</sup>Хрустов В. Р., <sup>1</sup>Плаксин С. В., <sup>1</sup>Корзун И.В.

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

<sup>2</sup>Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург

e.pikalova@ihte.uran.ru

Одним из перспективных направлений материаловедческих исследований является поиск новых электролитных материалов, обладающих высокой кислородной проводимостью при 873 – 1073 К. В данном температурном интервале электролиты на основе  $\text{CeO}_2$  имеют ионную проводимость в 4-5 раз выше, чем широко используемый стабилизированный иттрием диоксид циркония. Основным недостатком, препятствующим использованию допированного  $\text{CeO}_2$  в качестве электролита, является появление значительной доли электронной проводимости в материале при низких значениях парциального давления кислорода и температурах выше 873 К из-за перехода части ионов  $\text{Ce}^{4+}$  в  $\text{Ce}^{3+}$ . Со-допирование  $\text{CeO}_2$  трехвалентными катионами РЗЭ и двухвалентными катионами щелочноземельных элементов приводит к расширению решетки флюорита, что, во-первых, облегчает миграцию ионов кислорода, и, во-вторых, минимизирует колебание размеров решетки при смене окислительных условий на восстановительные. Ранее нами было показано, что со-допирование катионами  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  твердого электролита  $\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  (где  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{La}, \text{Gd}$ ) приводит к улучшению спекаемости керамических образцов, увеличению общей проводимости, снижению энергии активации проводимости в воздухе и расширению электролитической области [1].

Известно, что значительное влияние на микроструктуру и электрические свойства материала оказывает не только его элементный состав, но и метод синтеза. В данной работе представлены исследования влияния метода синтеза на кинетику спекания, микроструктуру и электрические свойства твердого электролита  $(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ . Порошки данного состава были синтезированы различными методами: твердофазного синтеза, лазерного испарения твердофазной мишени, сжигания нитратов и пиролиза. Порошки с субмикронным размером зерна, полученные лазерным испарением и сжигания нитратов, – метастабильны. Методом ДСК и высокотемпературного РФА было обнаружено, что при нагревании происходит разложение твердого раствора (1000 К) с дальнейшим образованием церратов Sr и Ba (1323 К). Получить однофазные керамические образцы удастся только при температуре спекания керамики выше 1773 К из микроразмерных порошков, полученных твердофазным методом и методом пиролиза с высокой температурой прокалики (1423 К). Электрические свойства керамики определяются ее структурными свойствами. Полное вхождение катионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  в решетку флюорита при высоких температурах спекания приводит к значительному увеличению электропроводности и электролитической области твердого электролита по сравнению с традиционно используемым. Этот эффект был получен только для однофазных образцов  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , синтезированных твердофазным методом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 09-03-00181) и (Проект № 08-03-00487-а).*

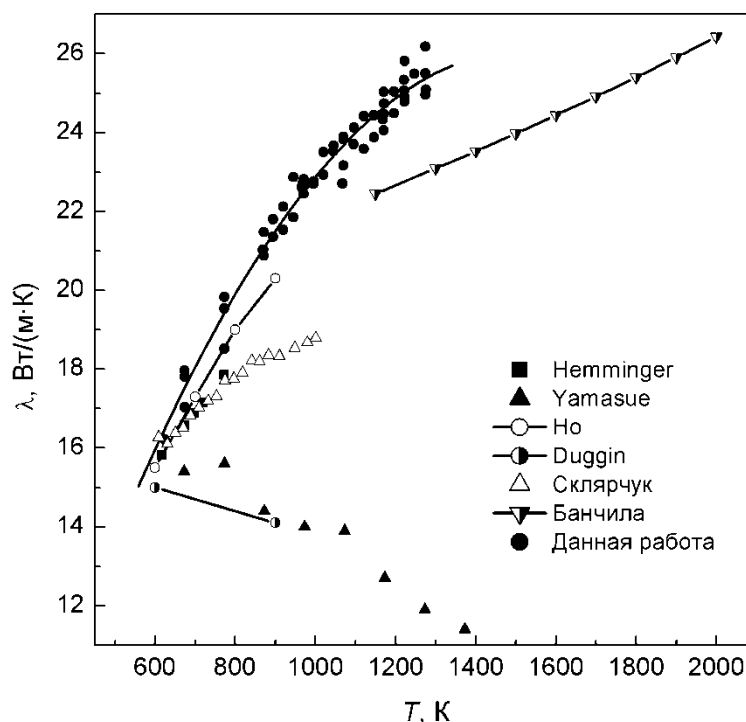
[1] Pikalova E. Yu. et al. // J. Power Sources. 2008. V.181. P. 199-206.

## КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ СВИНЦА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

<sup>1</sup>Станкус С.В., <sup>1</sup>Савченко И.В., <sup>2</sup>Агажанов А.Ш., <sup>1</sup>Верба О.И., <sup>1</sup>Хайрулин Р.А.  
<sup>1</sup>ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090  
e-mail: stankus@itp.nsc.ru

В последнее время свинец рассматривается в качестве перспективного теплоносителя для ядерных реакторов-бридеров мощных атомных станций, однако существующие экспериментальные данные по его теплопроводности в жидком состоянии существенно различаются между собой.

В докладе представлена новая методика измерения температуропроводности ( $a$ ) и теплопроводности ( $\lambda$ ) жидких металлов и сплавов методом лазерной вспышки и приведены результаты измерений коэффициентов переноса тепла расплава свинца в интервале температур 200–1000° С. Исследовались образцы свинца с содержанием основного компонента 99.99 мас.%. Металл предварительно дегазировался в вакууме  $10^{-5}$  Торр при температуре 1200 К. Измерительные ячейки были изготовлены из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, температуропроводность которой измерялась в дополнительных экспериментах. Было проведено несколько серий измерений в ячейках с толщиной слоя свинца в 1.5 и 2.0 мм. Значимого отличия в результатах обнаружено не было. Оцениваемые погрешности измерений составляют 3–5%. Сопоставление с литературными данными (рисунок) показало хорошее согласие результатов в области низких температур.



Теплопроводность свинца в жидком состоянии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-08-00071) и Федерального агентства по образованию.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ $\text{AgScX}$ ( $\text{Sc} = \text{Ge, As}$ ; $\text{X} = \text{S, Se}$ )

Шабашова О.А., Хейфец О.Л., Панфилов П.Е., Бабушкин А.Н.  
УрГУ, просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083;  
email: Olgash2004@yandex.ru

В работе изучается взаимосвязь между микроструктурой и макроскопическими свойствами соединений  $\text{AgGeAsS}_{3x}\text{Se}_{3(1-x)}$  ( $x = 0.1-0.9$ ). Для аттестации микроструктуры были использованы методы: РСА, оптическая металлография и сканирующая электронная микроскопия. На дифрактограммах и лауэграммах, снятых на одних и тех же образцах, наблюдалось диффузное гало. Это позволило сделать вывод о том, что образцы находятся в аморфном состоянии. Изучение поверхностей изломов образцов на СЭМ показало, наличие в них сферических включений. Размер включений и характер их распределения в матрице зависел от элементного состава соединений. Локальные механические свойства изучали при помощи микротвердомера ПМТ-3. Развитие трещин около отпечатков индентора соответствовало характеру разрушения аморфного материала. Механические свойства образцов изучали на установке Shimadzu AG50. Обнаружено, что при сжатии данные соединения могли выдержать до 20% обратимой деформации. Показано, что зависимость модуля Юнга образцов от состава коррелирует с их проводимостью и диэлектрической проницаемостью.

*Работа поддержана в рамках программы Минобрнауки РФ "Развитие научного потенциала высшей школы" (# 2.2.2.2/5579) и гранта Американского фонда гражданских инициатив (# RUXO-005-EK-06/BG4M05).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА МАРКИ ТЕХНОСОРБ

Головизина Т.С., Головизин В.С., Левченко Л.М., Митькин В.Н.  
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
e-mail: inxtanya@niic.nsc.ru

Известно, что окисленные нанокпозиционные углеродные материалы широко применяются в различных отраслях промышленности. Эти материалы проявляют ионообменные свойства, которые зависят от химической природы поверхности. Разными авторами предлагаются разнообразные методики идентификации поверхностных функциональных групп углеродных материалов с целью разработки способов получения селективных по заданному компоненту сорбентов на их основе. К таким методикам относятся ИК-спектроскопия, титриметрия, элементный CHN-анализ, растровая электронная микроскопия (РЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) химического состава и т.п.

Целью данной работы явилось исследование углеродной поверхности материала марки «Техносорб» (в дальнейшем УМ), окисленного пероксидом водорода и кислородом воздуха. На рис. 1 представлены электронные микрофотографии УМ.

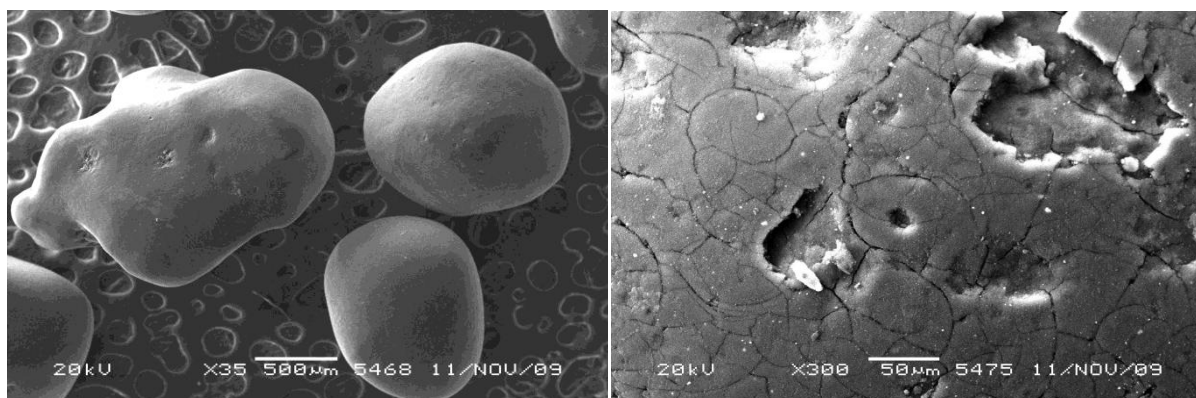


Рис.1. Электронные микрофотографии окисленных УМ

ИК-спектроскопически были идентифицированы поверхностные функциональные группы: карбонильные, карбоксильные, лактонные, гидроксильные. Некоторые поверхностные функциональные группы (карбоксильные, гидроксильные) были определены титриметрическим методом Бозма, который позволяет оценить количественный состав поверхностно-функциональных групп. Данные титриметрии были подтверждены CHN-анализом и ЭДС.

Применяемые методы позволили установить, что большая часть кислорода на поверхности УМ находится в форме карбоксильных групп. Суммарное количество кислорода (во всех кислородсодержащих группах) может достигать от 3.2 до 5.3 мас. % при окислении УМ пероксидом водорода и 4.5-5.3 мас. % при окислении поверхности УМ кислородом воздуха. Использование физико-химических методов позволило установить, что на состав углеродной поверхности влияют условия окисления (температура, концентрация  $H_2O_2$ ).



**СЕКЦИЯ С: «Актуальные проблемы термодинамики  
и материаловедения»**



# АНАЛИЗ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ЗАРОДЫШЕЙ В ВИДЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИДКОГО РАСТВОРА В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ

Александров В.Д.

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры  
ул. Державина, 2, г. Макеевка, Донецкая обл., Украина, 86123  
cluck@mail.ru*

Образование твердых растворов замещения обычный результат взаимодействия многих веществ друг с другом, в результате чего образуются системы с неограниченной растворимостью компонентов как в жидком, так и в твердом состояниях. Твердые растворы замещения образуются компонентами, имеющими одинаковые размеры молекул и кристаллические решетки.

В данной работе проанализировано изменение энергии Гиббса  $\Delta G$ , энтропии  $\Delta S$  и энтальпии  $\Delta H$  процесса образования зародыша твердого раствора замещения (ТРЗ) из жидкого раствора в бинарной системе  $A-B$  с учетом специфических особенностей этой системы.

Конфигурационная  $\Delta S_C$  и «колебательная»  $\Delta S_V$  составляющие энтропии  $\Delta S$  представлены в виде линейной (в первом приближении) функции от концентрации  $C^B$  компонента  $B$  в растворителе  $A$

$$\Delta S = \Delta S_C + \Delta S_V = Zk_B N C^B, \quad (1)$$

где  $Z$  – координационное число,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $N$  – число молекул в зародыше.

С учетом  $\Delta S$  энтальпия  $\alpha$ -твердого раствора отличается от энтальпии растворителя  $A$

$$\Delta H_L^\alpha = \Delta H_L^A - Zk_B T C^B / m_0^A, \quad (2)$$

где  $m_0^A$  – молекулярная масса  $A$ .

Концентрационная зависимость межфазной поверхностной энергии на границе жидкий раствор – ТРЗ представлен в виде адгезионного уравнения Шишковского, адаптированного для нашей системы

$$\sigma_{LS}^\alpha = \sigma_{LS}^A - k_B T p^A C^B. \quad (3)$$

С учетом объемной  $\Delta G_V$  и поверхностной  $\Delta G_F$  составляющих общей энергии Гиббса  $\Delta G$  ( $\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_F$ ), а также уравнений (1-3) получено выражение для критического размера зародыша ТРЗ

$$l_K^\alpha = \alpha (K_1 - K_2 C^B T) / (K_3 - K_4 C^B T), \quad (4)$$

где  $K_1, K_2, K_3, K_4$  – const,  $\alpha$  – коэффициент формы зародыша.

Анализ (4) свидетельствует, что  $l_K^\alpha$  зависит как от концентрации, так и от температуры.

Если зародыш ТРЗ образуется вблизи температуры ликвидуса, то концентрация  $C^B$  для ТРЗ есть концентрация насыщенного раствора при данной температуре. Если зародыш ТРЗ образуется в переохлажденной (пересыщенной) области, то концентрация ТРЗ находится из коноды по соответствующей диаграмме состояния  $A-B$ .

## ПОЛЕЗНАЯ РАБОТА И ТЕПЛОТА В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Бажин Н. М.

*ИХКГ СО РАН, ул. Институтская 3, Новосибирск, 630090;*

*e-mail: bazhin8999@kinetics.nsc.ru*

Рассмотрена общая проблема получения полезной работы и теплоты для систем, химическая реакция в которых протекает при постоянных значениях температуры и давления. Показано, что теплота, выделяемая в реакции, происходящей при постоянных значениях температуры и давления, непосредственного участия в производстве полезной работы не принимает и рассеивается в термостате (окружающей среде). Полезная работа химической реакции в условиях постоянства температуры и давления возникает на стадии обратимого транспорта реагентов из стандартного состояния в равновесное в реакторе и на стадии обратимого транспорта продуктов из реактора в стандартное состояние [1]. Внутренняя энергия термостата или окружения служит единственным источником энергии для получения работы. Полезная работа химических реакций при однородной температуре возникает по схеме:

теплота реакции → термическая энергия окружения → полезная работа.

Схема функционирует без нарушения второго закона термодинамики, так как хотя полезная работа и возникает за счет охлаждения одного тела, но при этом одновременно происходит изменение количеств реагентов и продуктов.

При проведении одной реакции можно одновременно получать при пространственном разделении рабочих инструментов и реактора а) теплоту в количестве  $-\Delta_r H^\circ$ , б) полезную работу в количестве  $-\Delta_r G^\circ$  без нарушения первого закона термодинамики, т.е. эффективность получения суммарной энергии: теплота + работа заведомо превышает 100 %.

Рассмотрены конкретные устройства для получения теплоты и полезной работы: равновесный ящик Вант-Гоффа, гальванический элемент, системы с градиентом концентрации.

Гальванический элемент представляет собой аналог объединенного равновесного ящика Вант-Гоффа. Полезная работа также возникает в процессе охлаждения окружающей среды [2].

Системы, обладающие градиентом концентрации, могут производить работу только за счет охлаждения окружающей среды. Энергии градиента не существует.

Получение работы в прямом процессе превращения химической энергии в механическую возможно. Величина работы определяется изменением внутренней энергии, а не функции Гиббса.

[1]. N.M.Bazhin N.M., Parmon V.N.//J. Chem. Ed. 2007. Vol. 84, № 6. P. 1053 - 1055

[2] Бажин Н.М., Пармон В.Н. //Докл. АН. 2007. Т. 417, № 6. С. 778-779

## ПРАВИЛО ФАЗ, ВАРИАНТНОСТЬ И ДЕТАЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ

Белеванцев В.И.

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

E-mail: L311@niic.nsc.ru

В докладе будет рассмотрен способ расширения и углубления представлений о числе степеней свободы и полной вариантности с опорой на понятия о полноте описания, уровнях детализации, локальности и частичности внутренних равновесий, инвариантности числа независимых переменных при сменах уровней детализации [1, 2].

В основу искомым формализаций положена уже рассмотренная [3, 4] возможность с фундаментальным уравнением ( $dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{k^*} (\mu_i^* dn_i^*)$ ) для безградиентной внутренне равновесной фазы, представленной в терминах *исходных* (независимых по Гиббсу!) *компонентов* ( $n_i^*$ ), соотнести еще две сопряженные с ним формы:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^l (\mu_i dn_i), \quad l \geq k^*, \quad (1)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i^*) - \sum_{j=1}^{l-k} (A_j d\zeta_j), \quad l \geq k \geq k^*. \quad (2)$$

В уравнениях (1, 2)  $n_i$  – мольные количества *детальных компонентов*,  $n_i^*$  – *исходных компонентов*, стехиометрия «формульных» частиц которых совпадает со стехиометрией  $k$  *детальных*, избранных в базисные;  $n_{(j)} = \zeta_j$  – координата  $j$ -той *базисной реакции*:

$$\sum_{i=1}^k v_{ij} X_i = Y_j. \quad (3)$$

Естественно, адрес индексов в (1–3) нужно согласовать. Коэффициенты  $v_{ij}$  перед стехиометрическими формулами *химических форм*, включенных в список  $k$  базисных реагентов, могут быть нулевыми, положительными и отрицательными. *Детальные компоненты* и соотносимые с ними *формы*, не участвующие в рассматриваемых стехиометрических связях, включаются в число базисных с нулевыми коэффициентами во всех  $(l - k)$  уравнениях.

С опорой на (1–3) нетрудно показать, что число степеней свободы ( $f = k^* - \Phi + 2$ )  $\Phi$ -фазной системы, имеющей в составе рассматриваемую  $k^*$ -компонентную фазу, остается инвариантным при любых детализациях любой из сосуществующих фаз. Причина в том, что параллельно изменениям  $l$  меняются и числа ограничений в двух группах. Одна из них – это  $(l - k)$  ограничений, связанных с фактом внутреннего равновесия в отношении химических взаимопревращений вещества внутри фазы. Вторая – это  $(k - k^*)$  ограничений, относящихся к классу соотношений эквивалентности [1–3]. Открывается конструктивный путь к учету локальности и частичности внутри- и межфазных равновесий.

[1] Белеванцев В.И. Независимые переменные состава в исследованиях сложных хим. равновесий // В сб.: «Математические методы химической термодинамики» / Под ред. Г.А. Коковина, Новосибирск: Наука, 1982. – С. 20–39.

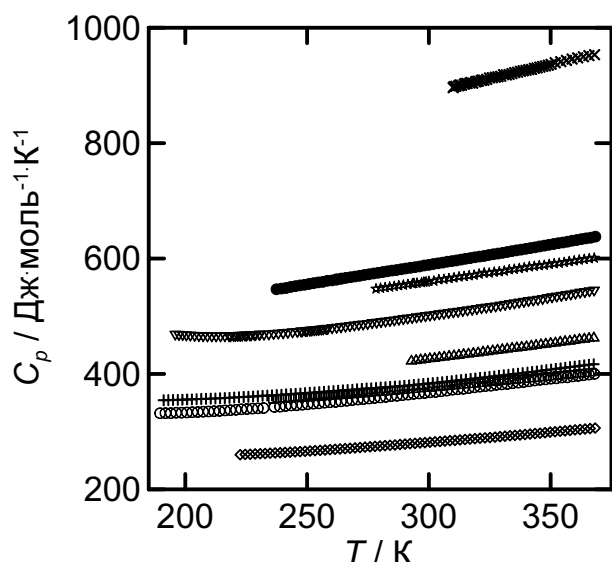
[2] Белеванцев В.И. Моделирование сложных хим. равновесий в растворах: теория и практика. Автореф. дисс. ... д.х.н., Новосибирск. Ин-т неорг. химии СО РАН, 1992. – 55 с.

[3] Белеванцев В.И. // Журн. физ. химии. 2002, Т. 76. С.608–614.

[4] Белеванцев В.И. Формальный элемент, фаза и хим. форма в х.-т. моделировании состояний в-ва в гомо- и гет. сист. // В сб. «Термодинамика и материаловедение» / Под ред. Н.И. Мацкевич, Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2006. – С. 8–9.

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КОРРЕЛЯЦИЯ С МОЛЯРНЫМ ОБЪЕМОМ

Павлечко Е.В., Кабо А.Г., Блохин А.В., Кабо Г.Я., Шевелёва М.П.  
 НИИ ФХП БГУ, ул. Ленинградская, 14, Минск, 220030  
 e-mail: blokhin@bsu.by



**Рисунок.** Теплоемкость изученных ИЖ, где +, [C<sub>2</sub>mim]EtSO<sub>4</sub>; ◇, [C<sub>3</sub>mim]Br; □, [C<sub>4</sub>mim]N(CN)<sub>2</sub>; ○, [C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub>; Δ, [C<sub>4</sub>mim]OTf; ▽, [C<sub>8</sub>mim]BF<sub>4</sub>; ×, [C<sub>14</sub>mim]NTf<sub>2</sub>; ★, [BuMe<sub>3</sub>N]NTf<sub>2</sub>; ●, [C<sub>4</sub>MePr]NTf<sub>2</sub>.

Методом адиабатической калориметрии измерены теплоемкости девяти низкотемпературных ионных жидкостей (ИЖ) с различными катионами и анионами в интервале температур от  $T_{\text{fus}}$  ( $T_g$ ) до 370 К. На основе сопоставления полученных результатов с литературными данными показано, что в большинстве работ по измерению теплоемкости ИЖ авторы недооценивают погрешность измерений.

Подтверждено наличие аддитивности теплоемкости в гомологических рядах бромидов, тетрафторборатов и бис(трифторметансульфонил)имидов 1-алкил-3-метилимидазолия [C<sub>n</sub>mim]An. Средневзвешенное значение инкремента на одну CH<sub>2</sub>-группу для указанных соединений составляет  $(31.7 \pm 0.4)$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> при  $T = 298.15$  К и близко к аналогичной величине для *n*-алканов. Аддитивность теплоемкости ИЖ может быть использована для проверки взаимной согласованности данных, полученных разными авторами.

На основе выборки из 19 ИЖ с катионами имидазолия, пирролидиния и аммония, для которых доступны данные по теплоемкости жидкостей с погрешностью не более  $\pm 1$  % и данные по плотности, показано, что среднее значение удельной теплоемкости ИЖ при  $T = 298.15$  К составляет  $\langle c_p \rangle = (1.54 \pm 0.10)$  Дж·г<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, а отклонения от этой величины могут достигать до 26 %. В то же время, объемная теплоемкость ( $C_p/V$ ) ИЖ является более стабильной величиной: так, ее среднее значение при  $T = 298.15$  К равно  $\langle (C_p/V) \rangle = (1.95 \pm 0.02)$  Дж·см<sup>-3</sup>·К<sup>-1</sup>, а отклонения от нее не превышают  $\pm 5$  %. Для интервала температур (258 – 370) К справедливо уравнение

$$(C_p/V) / \text{Дж} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{К}^{-1} = 1.951 + 8.33 \cdot 10^{-4} ((T / \text{К}) - 298.15),$$

описывающее экспериментальные данные в пределах  $\pm 5$  %.

Объемная теплоемкость ИЖ достаточно высока для их практического применения в качестве теплоносителей и в других областях [1]. Поскольку  $C_p/V$ , как показано в этой работе, практически не зависит от состава ИЖ, выбор теплоаккумулирующей ИЖ должен лимитироваться другими параметрами: термической стабильностью, теплопроводностью, вязкостью и т.д.

[1] França J.M.P., et al. // J. Chem. Eng. Data. 2009. Vol. 54. P. 2569-2575.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание № 37 ГКПНИ «Химические реагенты и материалы»)*

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ ТВЁРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ: ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ

Дребущак В.А.

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

*ИГМ СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090*

*Новосибирский Госуниверситет, ул. Пирогова, 2, 630090*

e-mail: dva@uiggm.nsc.ru; dva@xray.nsu.ru

Электрохимический способ измерения разности энергий Гиббса и энтропии реакций получил достаточно широкое распространение из-за простоты проведения эксперимента и возможности исследовать реакции, которые другим способом исследовать невозможно. Результаты измерений эдс, возникающей в электрохимической ячейке в ходе реакции, используются в термодинамических расчётах наравне с результатами прямых калориметрических измерений. Такая высокая репутация результатов электрохимических измерений сложилась после многочисленных и многолетних успешных исследований реакций, протекающих в растворах.

С 60-х годов прошлого века начались регулярные электрохимические измерения реакций, проходящих в твёрдой фазе. Для проведения таких экспериментов используются самодельные экспериментальные ячейки, которые отличаются в лучшую сторону от традиционных калориметров простотой изготовления и дешевизной. Ячейки изготавливаются для каждого эксперимента отдельно, иногда одна и та же реакция исследуется с использованием нескольких ячеек. Метрологической аттестации такие ячейки не проходят, и точность измерений на них плохо контролируется. В этом отношении методика электрохимического определения термодинамических функций реакций принципиально отличается от традиционных калориметрических методов, где одна и та же экспериментальная установка используется для проведения измерений самых разных веществ и реакций, а процедура метрологической аттестации установки является обязательной для опубликования результатов, полученных с её использованием.

В докладе на примере публикуемых результатов электрохимических измерений твёрдофазных реакций показано, что на них не должна распространяться высокая репутация метода электрохимических исследований реакций в жидких средах. Ошибка воспроизводимости измеренных значений составляет десятки процентов или даже отличается в разы, при этом знак термодинамической функции, получаемой по результатам разных измерений, может меняться на противоположный.

## О РАСЧЕТЕ ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Журавлев В.Д.

ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург ул. Первомайская, 91

zhvd@ihim.uran.ru

Новая модель расчета энтальпии смешения сложных оксидов по [1] рассмотрена на примере соединений со структурой шеелита ( $MAO_4$ ,  $M=Ca, Sr, Pb, Ba, Cd$ ,  $A=Mo, W$ ), циркона ( $LnVO_4$ ,  $Ln = Sc, Y, La-Lu$ ), пальмиерита ( $M_3(AO_4)_2$ ,  $M_2Ln_{0.666}(AO_4)_2$ ,  $M = Sr, Ba, Pb$ ,  $A = V, P, As$ ,  $Ln = Bi, La, Nd$ ) и др. В базовом уравнении

$$\Delta_{\text{mix}}H = A \cdot (\Delta R/R)^2 + B \cdot \Delta \varepsilon^2 / 2R \quad (1).$$

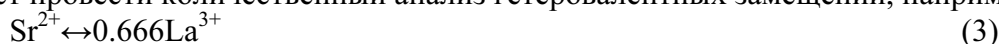
использованы характеристики координационных полиэдров (КП) сложного оксида:  $R$  – расстояние, а  $\varepsilon$  – степень ионности связи  $M(A) - O$  по [2].

В предлагаемой модели замещение атомов рассматривается как ряд отдельных актов обмена катионов в КП кристаллической решетки сложного оксида. Кроме корректировки коэффициентов  $A$  и  $B$ , это означает, что зависимость общей энтальпии смешения ( $\Delta_{\text{mix}}H$ ) от парциальных энтальпий смешения,  $\Delta_{\text{mix}}H(i)$ , в структурных фрагментах соединения:

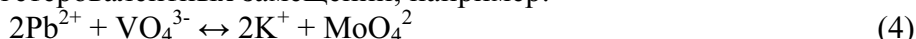
$$\Delta_{\text{mix}}H = X_1 X_2 \{ \Delta_{\text{mix}}H(I)/n_1 + \Delta_{\text{mix}}H(II)/n_2 + \dots + \Delta_{\text{mix}}H(i)/n_i \}, \quad (2)$$

где  $n_i$  – число актов замещения на структурную единицу. Например, в оксидах со структурой пальмиерита таких фрагментов два:  $M_2AO_4$  и  $MAO_4$ .

Сравнение парциальных энтальпий такого рода фрагментов дает возможность определить и энергию упорядочения катионов в оксиде. Кроме того, применение уравнения 2 позволяет провести количественный анализ гетеровалентных замещений, например:



и сопряженных гетеровалентных замещений, например:



на основе уравнения (1), разработанного для случая изовалентных замещений [1].

Ограничение смесимости не изоструктурных соединений, связано с возрастанием  $\Delta_{\text{mix}}H$  вследствие появления в уравнении 1 третьего слагаемого,  $\Delta_{I-II}H$  – энтальпии перехода соединения-примеси в кристаллическую структуру соединения-матрицы

$$\Delta_{\text{mix}}H = A \cdot (\Delta R/R)^2 + B \cdot \Delta \varepsilon^2 / 2R + \Delta_{I-II}H \quad (5).$$

Обычно значения  $\Delta_{I-II}H$  не известны и не табулированы. Решение проблемы определения  $\Delta_{I-II}H$ , связано с возможностью оценки  $R(M-A) - O$  в КП оксида-примеси, принимающего метастабильную кристаллическую структуру оксида-матрицы. Установлено, что расстояния  $M - O$  в изоструктурных простых оксидах можно описать уравнением:

$$R(M-O) = K \cdot \varepsilon \cdot (R_M + R_O), \quad (6)$$

где  $R_M$  – ионный радиус катиона  $M^{n+}$  с поправкой на координационное число КП,  $R_O$  – ионный радиус кислорода. Степень ионности связи зависит лишь от ЭО катиона и его координации атомами кислорода [2]. В первом приближении взаимосвязь этих характеристик является линейной с величиной достоверной аппроксимации 0.93-0.99. Более точно значения  $R(M-O)$  могут быть описаны через полином второй степени, индивидуальный для каждой группы изоструктурных соединений. Уравнение (6) позволяет оценить длину связей в КП оксида, принявшего кристаллическую структуру соединения-матрицы и делает возможным расчет энтальпии смешения двух неизоструктурных оксидов по уравнению (1).

[1]. В.С. Урусов, Теория изоморфной смесимости. М., Наука (1977).

[2]. В.Д. Журавлев, Известия РАН, Серия физическая, т.71, №5, с. 605 (2007).



## ОПЫТ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ВИБРАЦИОННЫМ МЕТОДОМ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.

*Институт теплофизики СО РАН, пр. Акад Лаврентьева 1, Новосибирск, Россия*

E-mail: [kaplun@itp.nsc.ru](mailto:kaplun@itp.nsc.ru)

В докладе изложены результаты многолетних исследований авторов по созданию аппаратуры и развитию методов изучения физико-химических характеристик расплавов и процессов кристаллизации – плавления вибрационными методами: вибрационным методом фазового анализ (ВФА) и вибрационной вискозиметрии (ВВ).

Принцип действия низкочастотных вибрационных методов основан на определении параметров вынужденных или свободных колебаний тонкой пластины или иного тела, погруженной в исследуемую среду. В гомогенной среде гидродинамическое сопротивление колеблющейся пластины обусловлено вязкостью и плотностью исследуемой жидкости. Развита теория вибрационного метода измерения вязкости ньютоновских сред. Разработаны первичные измерительные преобразователи, высокоточные измерительные схемы и конструкции высокотемпературных вибрационных вискозиметров. Созданная аппаратура позволяет измерять вязкость жидкостей и расплавов от комнатной температуры до 2000° С. Получены систематические прецизионные данные по вязкости большого числа металлических, оксидных, солевых и органических систем. Установлено, что на температурных зависимостях вязкости отсутствуют какие-либо аномалии, в том числе и при переходе в метастабильную область состояний.

Принцип действия вибрационного метода фазового анализа (ВФА) основан на том, что при образовании в жидкости твердой фазы (например, при кристаллизации) гидродинамическое сопротивление пластины резко возрастает, а амплитуда вынужденных колебаний уменьшается. Чувствительность к обнаружению твердой фазы в 100-1000 раз превосходит чувствительность термических методов анализа. ВФА позволяет проводить исследования как в динамическом, так и статистическом температурных режимах. Точность определения температуры ликвидуса в высоковязких оксидных системах в десятки раз превосходит точность, достигнутую другими известными методами.

Вибрационный метод фазового анализа позволяет в одном опыте определить, кроме температуры ликвидуса и вязкости расплава, свыше 10 параметров в процессах кристаллизации и плавления: измерять температуру начала кристаллизации и окончания плавления, изучать ликвационные эффекты, определять характер (тип) затвердевания и плавления, производить контролируемый отбор проб образующихся в расплаве кристаллов и ряд других.

С помощью созданных нами методов проведены комплексные систематические исследования физических характеристик и фазовых превращений в металлических, солевых и оксидных (боратных, силикатных, вольфраматных и других) системах. По прецизионным данным о температуре ликвидуса определены энтальпии плавления соединений и параметры раствора в приближении модели субрегулярного раствора. В изученных оксидных системах обнаружен ряд нескольких новых, неизвестных ранее соединений и фаз.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 07-08-00091.*

## ТАКСОНОМИЯ М-N ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО ЗАКОНОМЕРНОСТЯМ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

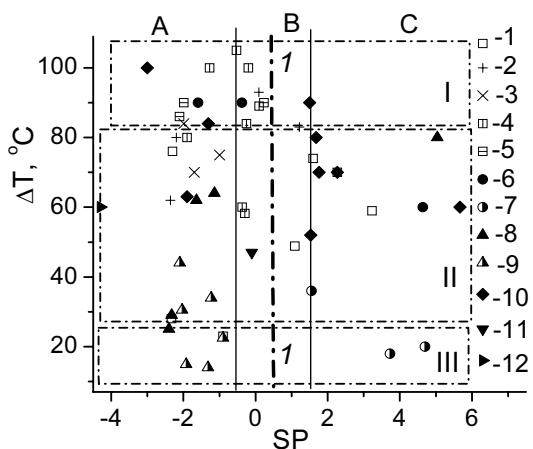
Кидяров Б.И.

*Институт физики полупроводников СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск*

kidyarov@isp.nsc.ru

Разработка технологии выращивания совершенных кристаллов из водных растворов для многих солей является весьма трудоемкой, и нестандартной проблемой, поскольку каждая соль имеет некоторые характерные особенности процесса кристаллизации. Выявление типичных закономерностей этого процесса для той, или иной группы солей открывает возможность априорного предсказания и облегчает поиск оптимальной технологии для получения материалов с требуемыми свойствами [1].

В данной работе обобщены результаты экспериментальных исследований кинетики образования из растворов электролитов нецентросимметричных (НЦС) кристаллов около 50 солей М-N электролитов. Множество «произведение растворимости – предельное переохлаждение» растворов, { $PR - \Delta T_m$ }, представлено на обобщающем графике с указанием точечной симметрии образующихся кристаллов, Рис. По величинам  $PR$ , и  $\Delta T_m$  проведено разбиение этого множества на 9 характерных таксонов. Здесь полоса В включает электростатически идеальные по Дебаю-Хюккелю (ДХ) растворы, в то время как полоса А - электролиты с отрицательным, а полоса С - с положительным отклонением растворов от теории ДХ. По литературным данным и результатам собственных исследований выявлены и сравнены закономерности роста и образования как полярных, так и неполярных НЦС кристаллов, относящихся к различным таксонам. Показано, что  $\Delta T_m$  растворов изменяется в широких пределах 15-110° С. Минимальные  $\Delta T_m$  наблюдаются для растворов неполярных и полярных кристаллов с НЦС структурой,



Нечеткое множество парных значений { $lg(PR) - \Delta T_m$ } для НЦС кристаллов М-N электролитов, и ее таксономия. Точками обозначены неполярные (светлые, 1-5), и полярные структуры (темные, 6-12): 1- 43 *m*, 2 – 23, 3 - 42 *m*, 4- *P422*, 5- 222, 6- 6*mm* (сильный ацентрик), 7- 6*mm* (слабый ацентрик), 8 - 3*m* (сильный ацентрик), 9- 3*m* (слабый ацентрик), 10- 2*mm*, 11 – *C*<sub>3</sub>, 12 -*C*<sub>1</sub>.

которые тем не менее не имеют измеримых «ацентричных» и нелинейно-оптических свойств. Наибольшие переохлаждения  $\Delta T_m$ , наблюдаются для растворов неполярных кристаллов, относящихся одновременно к структурам потенциальных сегнетоэластиков, а также полярных кристаллов с высокими «ацентричными» свойствами.

Указаны условия, и технологические приемы, требуемые для синтеза совершенных кристаллов в выделенных таксонах. Даны примеры кристаллов, которые ранее не были синтезированы в совершенном состоянии. Таким образом, предложенная таксономия электролитов на аффинные группы полезна для априорного прогноза условий выращивания совершенных кристаллов для прикладной физики.

Kidyarov B.I.. Physics of the Solid State. 2009. V.51. P. 1435-1439.

## СПОСОБЫ ОПИСАНИЯ ТОПОЛОГИИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В.  
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
e-mail: vsh@niic.nsc.ru

Изобарная фазовая диаграмма трехкомпонентной системы представляет собой сложную геометрическую конструкцию в трехмерном пространстве. При экспериментальных исследованиях фазовых равновесий в тройных системах обычно изучают изотермические сечения, политермические разрезы, основанием которых является прямолинейный отрезок на концентрационном треугольнике, или проекции ликвидуса на этот треугольник. Аналогичным способом представляют и результаты расчетов диаграммы с использованием термодинамических моделей фаз, присутствующих в системе. Пространственная конструкция диаграммы состоит из одно-, двух- и трехфазных объемов, соответствующих областям гомогенности фаз, а также бивариатным и моновариантным фазовым равновесиям. Кроме того, в ней присутствуют плоские фигуры, отвечающие четырехфазным равновесиям. Для представления трехмерной конструкции диаграммы по исследованным фрагментам необходимо представить дополнительную информацию, позволяющую определить не только положение построенных фрагментов в пространстве  $T$ - $x_1$ - $x_2$  фазовой диаграммы, но и определить все ее недостающие детали. Такая информация должна представлять собой список ключевых элементов диаграммы и порядок их взаимосвязи, т.е. описывать топологию фазовой диаграммы. В докладе рассмотрены 4 способа построения топологических образов диаграмм  $T$ - $x_1$ - $x_2$  фазовых диаграмм трехкомпонентных систем.

1. Все фазовые равновесия в тройной системе можно представить в виде суммы бинарных отношений. В этом случае трехфазные и четырехфазные области диаграммы представляются в виде пересечений двухфазных областей. Поэтому топология диаграммы может быть представлена в виде графа, вершины которого помечены индексами фаз, а ребра показывают двухфазные области фазовой диаграммы. Для указания порядка появления или исчезновения каждой из областей при понижении температуры, ребрам присваиваются соответствующие метки, указывающие номера подобных событий в рассматриваемой системе [Косяков и др., 1996]

2. На схеме фазовых реакций [Connel, 1994] записываются уравнения инвариантных фазовых реакций в последовательности, в которой они протекают при понижении температуры. В результате реакции исчезают некоторые трехфазные комплексы и возникают новые, которые, в свою очередь, могут принимать участие в других реакциях при более низких температурах. В соответствии с этим уравнения реакций соединены линиями, отвечающими трехфазным комплексам.

3. Более компактной формой подобной записи является граф, вершины которого отвечают инвариантным реакциям, а ребра – трехфазным комплексам.

4. Если этот граф дополнить ребрами, отражающими моновариантные равновесия в бинарных ограничивающих системах, получим циклический граф, представляющий еще одну форму топологического образа фазовой диаграммы.

Рассмотрены возможные способы использования разных топологических образов. Например, второй наиболее удобен для использования в справочниках и базах данных, а четвертый – для генерации новых топологических типов фазовых диаграмм.

*Работа поддержана РФФИ (проект 090500357).*

## МЕТАСТАБИЛЬНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ДЕФЕКТНОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ ФЛЮОРИТА И ПЕРОВСКИТА

Кузнецова Т.Г., Садыков В.А.

ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева., 5, Новосибирск, 630090

e-mail: tgkuzn@catalysis.ru

Материалы со структурой флюорита ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и смешанные оксиды на их основе) и перовскита ( $\text{LaMnO}_3$  и т.п.) представляют широкий интерес в качестве носителей или катализаторов для разного рода процессов. Структурные особенности и дефектность наноматериалов на их основе является мало проработанной областью. В данной работе на основе данных комплекса физико-химических методов исследования обсуждаются особенности дефектной структуры этих наноматериалов.

Для дисперсного  $\text{CeO}_2$  установлено образование протяженных дефектов со структурными особенностями нестехиометрических оксидов  $\text{Ce}_n\text{O}_m$ , образующихся преимущественно на границе спекания микродоменов при участии остаточных катионов  $\text{Ce}^{3+}$  и гидроксидов. Образование твердых растворов при допировании  $\text{CeO}_2$  катионами  $\text{Zr}^{4+}$  и/или  $\text{Ln}^{3+}$  приводит к увеличению искажений в координационном окружении Ce-O. Появление анионной вакансии в структуре флюорита делает возможным смещение соседнего атома кислорода в межузельную позицию. В условиях восстановленной поверхности подобные кластерные дефекты являются центрами стабилизации  $\text{O}_2^-$  при комнатной температуре. Фазы, образующиеся в индивидуальном и допированном  $\text{ZrO}_2$  при прокаливании в среднем интервале температур, характеризуются метастабильной организацией, отличной от структуры известных равновесных фаз. Тетрагональная/псевдокубическая (Т/К) модификации формируются путем связывания терминальных гидроксидов плоских тетрамеров  $\text{Zr}_4$  исходной соли ( $\text{ZrOCl}_2$ ) с образованием трехмерных стержней. На стадии конденсации и старения осадка происходит изменение локального окружения катионов циркония из квадратной антипризмы (в исходной соли) во флюоритоподобное. В зависимости от условий синтеза наночастицы  $\text{ZrO}_2$  могут состоять из фрагментов фаз моноклинной и тетрагональной структуры, на границе срастания которых формируются дефекты типа микроискажений. В допированном  $\text{ZrO}_2$  взаимодействие гидролизированных катионов допанта с терминальными гидроксидными группами двух соседних  $\text{Zr}_4$  комплексов, стыкованных по принципу стержня, способствует стабилизации Т/К модификации в прокаленных образцах.

Анион-избыточным перовскитоподобным материалам ( $\text{ABO}_{3+\delta}$ ), катионы которых способны стабилизироваться в высокозарядных ( $\geq 4+$ ) состояниях и, тем самым, приводить к локальной гетерогенности, свойственна композитная организация структуры. Микрогетерогенность наиболее проявляется для наноразмерных частиц. Так, низкотемпературные манганиты ( $T_{\text{пр}}=500-700^\circ\text{C}$ ) образуют нанокомпозитную структуру, в которой окристаллизованные слои/блоки псевдокубического перовскита, содержащие катионные вакансии, разделены протяженными дефектами типа оксидных кластеров  $\text{LaO}_x$  и  $\text{MnO}_x$ . Формирование подобной структуры вызвано стабилизацией высокозарядных катионов и остаточных гидроксидов при использовании органических соединений при синтезе. Устойчивость нанокомпозита определяется термической стабильностью высокозарядных катионов, при переходе которых в более устойчивую степень окисления  $\text{Me}^{3+}$  происходит разрушение протяженных дефектов и понижение симметрии перовскита. Остаточные дефекты могут сохраняться до высоких температур прокаливании и влиять на свойства и реакционную способность материалов.

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГРАДАЦИИ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Прилепская Ю.С.

ТПУ, ул. Ленина 30, г. Томск

e-mail: *u.prilepskaya@inbox.ru*

Одной из причин отказов электронных компонентов (ЭК), что влечет за собой отказ радиоэлектронного устройства (РЭУ) в целом, является усталостное разрушение, вследствие возникновения термических напряжений при работе устройства. В процессе производства на заводе изготовителе проводят ускоренные испытания термоциклированием, а так же испытания на термоудар [1]. Но в реальных условиях эксплуатации исследование физических процессов, происходящих в материалах элементов во время длительной эксплуатации устройств, остается проблематичным.

Точное решение задачи о распределении термических деформаций в сечении изделия сложного профиля при воздействии температуры представляет большие трудности. Основной характеристикой цикла нагружения является размах деформации. В каждом цикле нагружения материал получает повреждение, степень которого зависит главным образом от размаха деформации и рабочей температуры [2].

Численное исследование процесса проведено на примере радиоэлектронного устройства – платы усиления устройства «ПИК-3» (автоматизированный пиротехнический измерительный комплекс) [3], установленного на Ново-Иркутской ТЭЦ в 1998 году на котельном агрегате серии Е-820 (БКЗ-820-140).

С целью численного анализа масштабов деградации отдельных элементов платы проведено моделирование температурного поля.

Для решения уравнения теплопроводности использовался метод конечных разностей. Применялась равномерная прямоугольная сетка, а для решения пространственной задачи метод расщепления по координатам [4]. Нелинейность относительно температуры разрешалась применением метода простых итераций.

На каждом шаге расчета температурного поля проводились вычисления термических деформаций [5]. Для расчета зависимостей долговечности от термических деформаций использовалось уравнение Мэнсона [6].

Для применения этой модели при прогнозе долговечности не требуется проводить каких-либо специальных экспериментов - достаточно информации о свойствах используемых материалов. Следует отметить, что численное моделирование размаха деформации и долговечности, является основой для формальной или неформальной оценки такой характеристики как показатель надежности РЭУ.

[1]. Намичейшвили О.М. Табатадзе Т.Н. Нестандартные модели для предсказания надежности электронных изделий //Радиотехника. 1999-№9 – С. 48-52

[2]. Г.С. Садыхов, В.П. Савченко. Зависимость показателей ресурса от характеристик его расходования // ДАН. 1998, Т. 361, № 2, с.189-191.

[3]. Техническое описание автоматизированного пиротехнического измерительного комплекса “ПИК-3”

[4]. Пасконов В.М., Полежаев В.И., Чудов Л.А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена – М.: Энергоатомиздат, 1984

[5]. Юбиша Г. А. Защита радиоэлектронной аппаратуры от влияния внешних климатических воздействий– М.: Энергия, 1970.- 398 с

[6]. Глушинский И.В. Расчет теплообмена в бортовой аппаратуре летательных аппаратов. – М.: Машиностроение, 1976 – 450 с.

## НАПРАВЛЕННЫЙ ПОИСК НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ

Солодовников С.Ф.

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

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

*e-mail: solod@niic.nsc.ru*

Многие молибдаты и вольфраматы известны как лазерные матрицы, твердые электролиты, сцинтилляторы, сегнетоэлектрики и другие технически важные материалы. К настоящему времени возможности синтеза простых и двойных молибдатов и вольфраматов фактически исчерпаны и основной прирост происходит за счет получения тройных молибдатов. Дальнейшее увеличение числа компонентов связано со значительными экспериментальными трудностями и делает все более актуальными иные способы направленного поиска соединений и материалов на основе молибдатов и вольфраматов. Для разработки новых функциональных материалов на основе этих соединений могут использоваться несколько подходов: 1) более углубленное изучение уже известных систем и соединений, в том числе с применением нетрадиционных методов синтеза; 2) исследования новых типов тройных молибдатных систем и переход к поиску тройных вольфраматов; 3) более активное изучение фазообразования в тройных оксидных системах  $AO_m-BO_n-XO_3$  ( $X = Mo, W$ ); 4) введение в состав дополнительных анионов; 5) использование приемов структурно-химического дизайна и кристаллохимических критериев для направленного синтеза новых соединений и материалов.

Результативность направленного поиска молибдатов и вольфраматов и материалов на их основе может быть существенно увеличена за счет использования приемов кристаллохимического дизайна, среди которых рассмотрены: 1) подбор кристаллохимически обоснованных изоморфных замещений, структурное модифицирование с образованием дефектных производных и сверхструктур; 2) использование отдаленных структурных прототипов (в особенности имеющих эффективные функциональные свойства) для направленного синтеза их аналогов; 3) направленный синтез новых фаз по сконструированным структурным моделям, в том числе соответствующим выявленным гомологическим рядам; 4) применение эмпирических критериев «структура-свойство» для поиска и создания новых материалов; 5) стабилизация простых структур в многокомпонентных системах с помощью замещения-внедрения.

Отмеченные направления проиллюстрированы примерами изученных систем, соединений и материалов, отмечены некоторые интересные для дальнейших исследований объекты. Наибольший интерес для материаловедения представляют фазы семейств шеелита, перовскита, флюорита, пальмиерита, лангбейнита, NASICON,  $Li_3Fe(MoO_4)_3$ ,  $\alpha-KY(WO_4)_2$ , пирохлора, гексагональной вольфрамовой бронзы и некоторых других. Большие возможности для генерации новых структур и фаз дает выявление гомологических рядов, которые образуются в основном в вольфраматных системах. Многообещающим направлением может стать введение в состав молибдатов и вольфраматов других анионов, особенно иного заряда и строения, что позволит не только модифицировать уже известные фазы и увеличить их изоморфную емкость, но и получить смешанноанионные соединения и материалы с новыми структурами и свойствами.

Отмечено явление структурной и термической стабилизации ряда тройных молибдатов путем внедрения-замещения лития и других катионов. Это может быть использовано для направленной модификации и повышения устойчивости фаз с нужным строением, вплоть до достижения конгруэнтного плавления.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00384).*

## МИКРОПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ, КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Терлеева О.П., Белеванцев В.И., Слонова А.И., Рогов А.Б.  
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
E-майл: terol@niic.nsc.ru

Микроплазменные электрохимические процессы – это перспективный способ формирования защитных композитных покрытий на поверхности металлов и токопроводящих материалов [1].

Композитные покрытия представляют собой многофазные одно- или многокомпонентные системы. Их многофазность и структура определяются несколькими основными комплексами факторов: состав токопроводящей подложки и состав электролита, токовый режим и длительность процесса.

И подложка, и электролит, в свою очередь, могут быть многокомпонентными многофазными системами, например, заэвтектические сплавы кремния представляют собой двухкомпонентную (Al-Si) двухфазную систему ( $\alpha$ -раствор Al-Si и кремниевая фаза в чистом виде). Электролит так же может быть гетерофазным, например, раствор КОН и  $Al_2O_3$  (взвесь) и т. д. Вариации токового режима так же многообразны. В докладе мы рассмотрим лишь переменноточковый режим промышленной частоты (50 Гц) и высокочастотные режимы.

В зависимости от состава электролита и токового режима каналы массопереноса, участвующие в формировании покрытия, могут быть различными: электрохимический, электрофоретический, термолиз, выпарка [1].

Нами будет рассмотрен ряд примеров, иллюстрирующих сказанное выше и позволяющих составить некоторые представления о динамике формирования сложных многофазных поверхностных структур – композитных покрытий [2]. Так, в системе: чистый алюминий - раствор КОН на переменном токе формируется многофазное композитное покрытие, образованное (по результатам РФА) тремя фазами –  $\alpha$  -,  $\delta$  -,  $\gamma(\eta)$  –модификациями  $Al_2O_3$ . На чистом алюминии все три фазы белого цвета и слои трудно различимы между собой. Отчетливо различаются слои в покрытии, полученном на сплаве Д16 (Al 3-4%Cu) в КОН на переменном токе. На этом сплаве барьерный слой белого цвета, он представляет собой некоторый переходный слой рентгеноаморфного вещества в виде нестехиометрических оксидов с избытком алюминия и верхний темный слой, состоящий из двух оксидов алюминия – матрицы  $\gamma(\eta)$  модификации и зерен  $\alpha-Al_2O_3$ . Темный цвет возникает за счет очень малых количеств соединений с медью, которые окрашивают зерна  $\alpha-Al_2O_3$ , но рентгенофазовым анализом не обнаруживаются. Наличие меди в покрытии можно зафиксировать, например, с помощью элементного анализа. В системе Д16 –КОН + жидкое стекло на переменном токе количество фаз возрастает за счет появления фаз с кремнием - муллита, оксида кремния - кристобалита. Если же использовать переменный ток высокой частоты, то, даже при наличии жидкого стекла в электролите, эти фазы не образуются.

Следующий большой класс систем - это системы с электролитами, содержащими соли металлов в электролите в растворе в виде комплексов, в том числе с органическими лигандами. Примером последних могут служить системы, позволяющие наносить кальцийфосфатные биокомпозитные покрытия на наноструктурном титане.

[1]. Белеванцев В. И., Терлеева О. П., Марков Г. А. и др. // Защита металлов. 1998. Т.34, № 5. С. 469-484

[2]. Слонова А.И., Терлеева О.П. // Защита металлов.2008.Т.44, №1.С. 1-12

## КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА ИСПАРЕНИЯ КАК ТРОЙНАЯ ТОЧКА РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОЙ, ФЛЮИДНОЙ И ПАРООБРАЗНОЙ ФАЗ

К.А. Халдояниди

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

e-mail: khald@niic.nsc.ru

Флюидное состояние вещества привлекает в последние годы все большее внимание исследователей, в связи с уникальными свойствами веществ в условиях высоких давлений и температур. Поэтому установление области существования флюида в пространстве основных переменных параметров состояния является весьма актуальной задачей, как в теоретическом, так и в практическом плане.

Теоретическим анализом фазовых переходов в  $p-\bar{V}-T$ -диаграмме однокомпонентной системы показано, что критическая точка испарения жидкости в  $p-T$ -диаграмме формально является тройной точкой равновесия жидкой, флюидной и парообразной фаз.

Общепринято считать, что кривая испарения жидкости при определенных значениях температуры и давления заканчивается в  $p-T$ -диаграмме однокомпонентной системы в критической точке, которая рассматривается в литературе не только как конечная точка фазового перехода первого рода (точка прекращения), но и как изолированная точка [1]. Известна также  $p-T$ -диаграмма Леннарда-Джонса, в которой поля жидкости, флюида и пара характеризуются как домены [2]. Сложность представления полей флюида в фазовых диаграммах отмечается и в [3].

Флюидное состояние в  $p-\bar{V}$ - и  $T-\bar{V}$ -проекциях определяется полем, расположенным как выше критической изотермы, так и выше критической изобары, что уже является неоднозначным суждением. Противоречивость становится явной при анализе изобарических и изотермических фазовых переходов в критической точке, а также в до и пост критических условиях. Выясняется, что критическая изобара оказывается на поверхности флюидной фазы, если принять, что флюидное состояние вещества находится выше критической изотермы. С другой стороны, критическая изотерма оказывается в поле ненасыщенного пара, если флюидное состояние определить как поверхность выше критической изобары. Фазовые переходы в докритической области также достигают флюидной поверхности, а, следовательно, попадают в поле флюида в проекциях. Аналогичные противоречия можно проследить и при анализе фазовых переходов в закритической области пространственной  $p-\bar{V}-T$ -диаграммы однокомпонентной системы.

Указанные противоречия устраняются с принятием концепции о существовании поверхностей флюидной, парообразной и жидкой фаз, отделенных друг от друга, исходящими из отрезка линии невариантного равновесия, линейчатыми поверхностями сосуществования соответствующих пар сопряженных фаз [4, 5].

[1] Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1981. 400 с.

[2] Саркисов Г.Н. // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172. № 6. С. 649.

[3] Фишер М. Природа критического состояния / Пер. с англ. М.: Мир, 1968. 221 с.

[4] Халдояниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями / Под ред. Ф.А. Кузнецова. Новосибирск: Институт неорганической химии СО РАН, 2004. 382 с.

[5] Халдояниди К.А. // Журн. физ. химии 2006. Т. 80. № 4. С. 588.



## СТАБИЛИЗАЦИЯ ФАЗ, НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ.

Чупахина Т.И., Базуев Г.В.

ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

e-mail Chupakhina@ihim.uran.ru

Сочетание двух или нескольких В-катионов в одной элементарной ячейке перовскита и в перовскитовых блоках фаз когерентного срастания дает возможность исследовать взаимодействие магнитной и проводящей подсистем и изменять природу магнитного взаимодействия. Однако, в отличие от перовскита, с устойчивостью фаз когерентного срастания связан ряд размерных и зарядовых ограничений.

Механизм фазообразования незамещенных сложных оксидов типа Раддлсдена-Поппера ( $Ln, A$ )<sub>n+1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (n=2) исследован Зверевой с сотр. [1]. В настоящей работе приводятся данные о закономерностях синтеза сложных оксидов аналогичной структуры общей формулы (A)<sub>n+1</sub>(B',B)<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>, где А- Sr, Ba, В - Mn, Co, Fe; В' - Ni, Zn, Sc, Cr, Cu. Установлено, что в отличие от сложных оксидов, имеющих в позиции А редкоземельный элемент, образование искомой фазы протекает не через формирование структуры типа K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>, а путем перестройки квазиодномерной структуры A<sub>3n+3m</sub>A'<sub>n</sub>B<sub>3m+n</sub>O<sub>9m+6n</sub>.

Замещение кобальта и железа на двухвалентные металлы типа Zn и Ni стабилизирует структуру Раддлсдена-Поппера в кобальтитах и ферритах Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub> и Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6+δ</sub>, которые неустойчивы к атмосферному воздействию.

В работе [2] нами описан кобальтит Sr<sub>3</sub>ScCoO<sub>6±δ</sub>, интересный тем, что его поэтапный твердофазный синтез приводит к образованию фазы Раддлсдена-Поппера при температуре 1200° С, которая при повторном отжиге при 1100° С переходит в квазиодномерную структуру. Этот переход является обратимым и обусловлен изменением валентного состояния кобальта (+3 при низкой температуре и +4 при высокой) и, соответственно, содержания кислорода при изменении температуры. Показано также, что полученный оксид не имеет области гомогенности по скандию и не образует твердых растворов по катиону. Аналогичный скандийсодержащий манганит имеет структуру типа Раддлсдена-Поппера; квазиодномерная модификация в нем отсутствует.

Общей тенденцией изменения магнитной восприимчивости при В-замещении в оксидах со структурой типа Раддлсдена-Поппера является возникновение спин-стекольного состояния при низких температурах. Исключение составляет Sr<sub>3</sub>ScMnO<sub>7</sub>, в котором марганец находится в окислительном состоянии +4, а ион скандия диамагнитен. В тех же оксидах, где имеет место различное окислительное и спиновое состояние d-элементов (например, Sr<sub>3</sub>Co<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>6+δ</sub>, (La,Sr)<sub>3</sub>(Mn,M)<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub> (M=Co,Ni)) и др., возникает магнитная фрустрация и имеет место конкурентное взаимодействие ферромагнитных и антиферромагнитных кластеров. В образце La<sub>1.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>Mn<sub>1.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>O<sub>7-δ</sub> обнаружен эффект магнитного стягивания.

[1]. Tugova E.A., Popova V.F., Zvereva I.A., Gusarov V.V. // Russian Journal of General Chem. 2007.V.77. P. 979-981.

[2]. Т.И.Чупахина, Н.А. Зайцева, О.И. Гырдадова, М.А.Мелкозерова, Г.В.Базуев. // ЖНХ, 2005, том 50 № 3, с. 362-366.



## **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**



## ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ $Pb_3(VO_4)_2-2La(Bi)VO_4$ И $Pb_3(VO_4)_2 - 2BiVO_4$

Блинова А.Л., Сивцова О.В.

ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

lusha74@uralwb.ru

Твердые растворы на основе пальмиеритов или оксопатитов, содержащие в кристаллической решетке катионы  $La^{3+}$  или  $Bi^{3+}$ , представляют интерес с позиций создания новых ионных проводников [1] и матриц для люминофоров [2]. В системах  $M_3(VO_4)_2-2LaVO_4$ , где M-Ca, Sr, Ba, и  $Sr_3(VO_4)_2-2BiVO_4$  образуются двойные оксиды со структурой пальмиерита,  $M_2Ln_{2/3} \square_{1/3}(VO_4)_2$ , где Ln-La или Bi. Они образуют непрерывный ряд твердых растворов с изоструктурными ортованадатами стронция и бария и ограниченный - с  $Ca_3(VO_4)_2$ .

В настоящей работе представлены результаты РФА и ДТА систем  $Pb_3(VO_4)_2-2BiVO_4$ ,  $Pb_3(VO_4)_2-2LaVO_4$  и  $Ba_3(VO_4)_2-2BiVO_4$ .

Введение катионов висмута в кристаллическую решетку ортованадата свинца приводит к понижению ниже  $100^\circ C$  температуры полиморфного перехода  $\beta \rightarrow \gamma$  первичных твердых растворов. В результате образец состава  $Pb_{2.85}Bi_{0.10}(VO_4)_2$  имеет гексагональную кристаллическую структуру типа  $\gamma-Pb_3(VO_4)_2$ . Образцы  $Pb_{3(1-x)}Bi_{2x}(VO_4)_2$  с  $0.25 < x < 0.333$  являются двухфазными и состоят из смеси фаз твердого раствора  $\gamma-Pb_{2.25}Bi_{0.50}(VO_4)_2$  и  $Pb_3Bi(VO_4)_2$ . Двойной оксид кристаллизуется в структуре эвлинита и в отличие от  $M_2Ln_{2/3} \square_{1/3}(VO_4)_2$ , где Ln-La. В области 33,3-100 мол.%  $BiVO_4$  сосуществуют фазы  $Pb_3Bi(VO_4)_2$  и  $BiVO_4$ . Построена диаграмма состояния  $Pb_3(VO_4)_2-2BiVO_4$ .

В системе  $(1-x)Pb_3(VO_4)_2 - 2xLaVO_4$ , синтезирован новый ортованадат свинца и лантана,  $Pb_2La_{2/3}(VO_4)_2$  со структурой пальмиерита:  $a=5,701$   $c=20,23$  Å. Как и введение катионов висмута, замещение катионов свинца катионами лантана стабилизирует кристаллическую решетку  $\gamma-Pb_3(VO_4)_2$ . Вследствие замещения  $2/3La^{3+} \rightarrow Pb^{2+}$  понижается температура полиморфного перехода  $\beta \rightarrow \gamma$  и образцы твердых растворов с 5 мол.%  $LaVO_4$  и более имеют кристаллическую структуру -  $\gamma-Pb_3(VO_4)_2$ . Область гомогенности на основе ортованадата свинца,  $Pb_{3(1-x)}La_{2x}$  ограничена  $x=0,25$ . В области значений  $0,25 < x < 0,333$  существует двухфазное равновесие  $\gamma-Pb_{2,7}La_{0,2}(VO_4)_2$  и  $Pb_2La_{2/3}(VO_4)_2$ , а при концентрациях ванадата лантана  $0,333 < x < 1$  сосуществуют фазы  $LaVO_4$  и  $Pb_2La_{2/3}(VO_4)_2$ .

Исследование системы  $Ba_3(VO_4)_2-BiVO_4$  показало, что она является псевдобинарной и пересекает три области тройных равновесий: (I)  $Ba_3(VO_4)_2-BaBiO_{2,5}-Ba_2Bi(VO_4)V_2O_7$ , (II)  $BaBiO_{2,5}-Ba_2Bi(VO_4)V_2O_7-Bi_4V_2O_{11}$  и (III)  $Ba_2Bi(VO_4)V_2O_7-Bi_4V_2O_{11}$ .

На фазовый состав бинарных систем  $M_3(VO_4)_2-2LaVO_4$  практически не влияет изменение размеров замещающихся катионов. Ограничение растворимости в системе  $Ca_3(VO_4)_2-2LaVO_4$  связано с принадлежностью ортованадата кальция к структурному типу витлокита. В то же время характер фазовых отношений ванадагов стронция, бария и свинца с ванадатом висмута качественно отличается, в ряду ванадагов стронция - свинца - бария происходит не только смена строения двойного оксида, но и изменение типа фазового равновесия. Данное явление рассмотрено с позиций теории изоморфной смесимости.

<sup>1</sup> И.А.Леонидов,О.Н.Леонидова,В.К.Слепухин.//Ж. Неорган. химии. 2000.Т. 36. №.1. С. 83

<sup>2</sup> Nfifeng Zhuang, Zhooubin Lin, Zushu Hu, Lizhen Zhang,Guofu Wang.//J.Cryst.Growth. 2005.V.277.P.32.

## РАВНОВЕСИЕ КРИСТАЛЛ – ЖИДКОСТЬ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ КАПРОЛАКТАМ – ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ И ЦИКЛОГЕКСАНОНОКСИМ - ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ

Шевелева М.П., Павлечко Е.В., Кабо Г.Я., Блохин А.В., Ермолаев А.В., Головки А.С.  
НИИ ФХП БГУ, ул. Ленинградская, 14, Минск, 220030  
blokhin@bsu.by

Перегруппировка циклогексаноноксима (ЦГО) в капролактам (КЛ) (перегруппировка Бекмана) проводится при сравнительно высокой температуре и с большим расходом олеума в качестве катализатора, поэтому поиск новых сред и/или катализаторов для проведения этой реакции как никогда актуален. Интересными объектами для практического использования в указанной сфере являются низкотемпературные (низкоплавкие) ионные жидкости (ИЖ). С целью выбора наиболее перспективных ИЖ в данном направлении нами исследована взаимная растворимость КЛ и ЦГО с имидазолиевыми ИЖ  $[C_4mim]PF_6$ ,  $[C_4mim]BF_4$ ,  $[C_4mim]Tos$ ,  $[C_6mim]NTf_2$  и  $[C_{14}mim]NTf_2$ , определены коэффициенты активности компонентов и термодинамические параметры растворения в этих системах.

Установлено, что в целом растворимость КЛ в ИЖ значительно выше, чем растворимость ЦГО. В зависимости от строения катиона и аниона ИЖ растворимость КЛ может быть выше или ниже идеальной, что определяется длиной алкильного заместителя в катионе имидазолия и размером аниона. Чем больше алкильный заместитель и анион, тем растворимость КЛ выше и, наоборот, в ИЖ с небольшой гидрофобной частью катиона и маленьким по размеру анионом КЛ растворяется плохо. Коэффициент активности капролактама в насыщенном растворе увеличивается в следующем ряду:  $[C_{14}mim]NTf_2 < [C_6mim]NTf_2 < [C_4mim]Tos < [C_4mim]PF_6 \approx [C_4mim]BF_4$ .

Обнаружен ряд интермолекулярных соединений КЛ и ЦГО с ИЖ с кратным отношением компонентов.

Таким образом, проведение гомогенной перегруппировки Бекмана в ИЖ с небольшим алкильным заместителем в имидазолиевом катионе, как, например,  $[C_4mim]^+$ , и малым по размеру анионом, какими являются  $PF_6^-$  и  $BF_4^-$ , при  $T < 360$  К без использования растворителя невозможно, поскольку исходное вещество – ЦГО – не растворяется в реакционной среде; проведение перегруппировки Бекмана в других ИЖ при указанных условиях затруднительно в связи с малой растворимостью исходного вещества и высокой – продукта.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание № 37 ГКПНИ «Химические реагенты и материалы»).*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ ЛЬДАМИ Ih И II

<sup>1,2</sup>Божко Ю.Ю., <sup>1</sup>Субботин О.С., <sup>1</sup>Белослудов В.Р.  
<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>НГУ, Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

К настоящему времени известно о существовании 16 кристаллических структур и 3 аморфных твёрдых фаз воды. Изучение фазовых переходов между различными структурами льдов имеет как теоретическое, так и практическое значение для предсказания фазовых переходов типа лёд – газ – гидрат, лёд – аморфный лёд.

Известно, что кристаллическая структура льда Ih с плотностью  $\rho = 0,92 \text{ г/см}^3$  переходит в структуру льда II с плотностью  $\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$  при давлении около 2 кбар и температуре  $T = 240 \text{ К}$ . При этих условиях в лёд II может включаться гелий, при этом может происходить изменение линии перехода лёд Ih – лёд II.

Разработанная авторами молекулярная модель позволяет рассчитывать термодинамические функции соединений включения, используя известные потенциалы межмолекулярного взаимодействия, в том числе линии равновесных фазовых переходов. Методика, сочетающая в себе как молекулярный, так и термодинамический уровень, а также включающая уточнение параметров модели на основе существующих экспериментальных данных, что представляет собой в каждом конкретном случае отдельную задачу, позволяет изучать динамические, структурные и термодинамические свойства кристаллов.

В данной работе при помощи написанных авторами компьютерных программ были исследованы структуры льда Ih и льда II имеющие различные параметры кристаллической решётки и физические свойства. В широком диапазоне давлений и температур методом численного моделирования была построена равновесная кривая фазового перехода между структурами льда Ih и II. Построена температурная зависимость объема кристаллической решётки для льда структуры II при различных давлениях. Это позволило рассчитать объемный коэффициент теплового расширения  $\alpha$  для структуры льда II для разных температур и давлений.

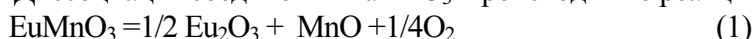
## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ $\text{EuMnO}_3$

<sup>1</sup>Ведмидь Л.Б., <sup>1</sup>Янкин А.М., <sup>1</sup>Федорова О.М., <sup>2</sup>Попов А.А., <sup>1</sup>Балакирев В.Ф.  
<sup>1</sup>ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, г. Екатеринбург, 620016  
<sup>2</sup>УГТУ-УПИ, ул. Мира, 28, г. Екатеринбург, 620002

elarisa100@mail.ru

Исходный образец для исследования получали по керамической технологии из оксидов  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  марки “ж” и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  “ос. ч”. Обжиг проводили в муфельной печи Nabertherm при температуре 1673 К в течение 95 часов. Исследование проводилось статическим методом на вакуумной циркуляционной установке в сочетании с рентгенофазовым анализом. Из исходного образца последовательно удаляли небольшие точно отмеренные количества кислорода с последующим приведением в состояние равновесия газовой и твердых фаз. Достижение состояния равновесия определяли по неизменности парциального давления кислорода над образцом в течение нескольких часов.

Диссоциация соединения  $\text{EuMnO}_3$  происходит по реакции:



Для расчета термодинамических функций реакции при диссоциации соединения  $\text{EuMnO}_3$  по уравнению (1) измерена температурная зависимость (1012-1119 К) равновесного парциального давления кислорода, которая описывается уравнением:

$$\lg p_{\text{O}_2} (\text{Па}) = 24,39 - 39167/T \pm 0,01 \quad (2)$$

Изменение свободной энергии Гиббса для реакции образования (диссоциации)  $\text{EuMnO}_3$  составляет:

$$\Delta G^\circ = -187,94 + 0,093T \pm 0,03 \text{ кДж/моль} \quad (3)$$

*Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ и государственной поддержки научных школ (грант НШ-408.2008.3), с привлечением оборудования ЦКП “Урал-М”.*



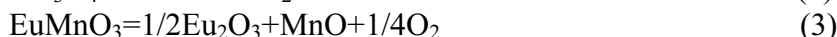
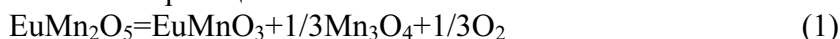
## ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Eu-Mn-O

Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Федорова О.М., Балакирев В.Ф.  
ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, г. Екатеринбург, 620016  
elarisa100@mail.ru

Статическим методом на вакуумной циркуляционной установке с электрохимическим датчиком давления кислорода исследованы гетерогенные равновесия при последовательном удалении кислорода из химических соединений  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{EuMnO}_3$  при температуре 1173 К и давлении кислорода  $21-1 \cdot 10^{-16}$  кПа.

Диссоциация соединения  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  осуществляется в 3 стадии по схеме:  $\text{EuMn}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{EuMn}_2\text{O}_5 + \text{EuMnO}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{EuMnO}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{MnO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{EuMnO}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{O}_2$ .

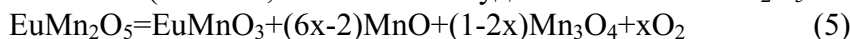
Моновариантные равновесия, наблюдаемые в системе, описываются уравнениями химических реакций:



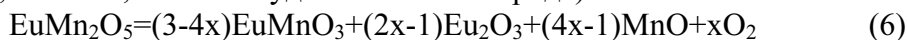
Уравнения материального баланса каждой из трех стадий имеют вид:



где  $x = 5m/100$  ( $0 \leq m \leq 13,3$  - количество удаленного из  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  кислорода, атом. %)



( $13,3 \leq m \leq 20,0$  атом. % удаленного кислорода)



и завершается процесс при  $m = 30,0$  атом. %

По результатам исследований построен фрагмент  $p$ - $T$ - $x$  диаграммы системы, в ней обнаружено (с учетом металлических компонентов) 16 фазовых областей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ и государственной поддержки научных школ (грант НШ-408.2008.3), с привлечением оборудования ЦКП "Урал-М".

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--A}_2\text{MoO}_4\text{--PbMoO}_4$ ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ $\text{A}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$

<sup>1,2</sup>Гудкова И.А., <sup>1,2</sup>Солодовников С.Ф., <sup>1</sup>Солодовникова З.А., <sup>1</sup>Золотова Е.С.  
<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090  
scorpion-7@mail.ru

Целью работы являлись поиск новых соединений в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--A}_2\text{MoO}_4\text{--PbMoO}_4$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) и определение строения низкотемпературных сегнетоэластических форм  $\text{A}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) [1], принадлежащих семейству пальмиерита  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ . Исследование фазообразования показало, что тройные молибдаты не образуются, а области гомогенности  $\text{A}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) внутри тройных систем достигают 5-10 мол. %. Кристаллы  $\text{A}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  получены как из расплавов систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--A}_2\text{MoO}_4\text{--PbMoO}_4\text{--MoO}_3$ , так и из расплавов однофазных образцов двойных молибдатов. Строение  $\text{A}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  ( $A = \text{Rb, Cs}$ ) изучали на кристаллах, полученных из собственных расплавов, а  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  – на образцах разного происхождения. Низкотемпературные формы  $\text{A}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) в первом приближении изоструктурны, найденные оси ячеек связаны с осями ячейки пальмиерита соотношениями:  $\mathbf{a} = -2(2\mathbf{a}_\text{п} + \mathbf{b}_\text{п})$ ,  $\mathbf{b} = -2\mathbf{b}_\text{п}$ ,  $\mathbf{c} = 2(2\mathbf{a}_\text{п} + \mathbf{b}_\text{п} + \mathbf{c}_\text{п})/3$ . Структуры решены в пр. гр.  $C2/m$ , однако возрастающий от калиевого соединения к цезиевому  $R$ -фактор может предполагать снижение симметрии до  $Cm$  или  $C2$ . Структуры моноклинных форм  $\text{A}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$ , как и самого пальмиерита, – слоистые, наиболее прочные слои состоят из кислородных полиэдров свинца и  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров (рис. а). Такой слой не является сплошным из-за того, что часть атомов свинца имеет КЧ = 10 и 9. Катионы  $A^+$  с КЧ = 10 образуют рыхлые слои-«прокладки». Кристаллы  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  с примесью лития являются тригональными с удвоенными параметрами ячейки по сравнению с пальмиеритом. Строение свинцово-молибдено-кислородного слоя в этой фазе (рис. б) отличается от моноклинной формы при близком сходстве слоев из калиевых полиэдров.

Соединение	Пр. гр., Z	Параметры решетки				R
		a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , град	
$\text{K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$	$C2/m$ , 16	20.7532(9)	11.9635(4)	15.6069(4)	116.355(1)	0.058
$\text{K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Li}$	$R3m$ , 24	11.9745(2)	—	41.9897(12)	—	0.043
$\text{Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$	$C2/m$ , 16	20.9724(15)	12.1261(6)	16.1171(10)	115.728(1)	0.082
$\text{Cs}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$	$C2/m$ , 16	21.3755(13)	12.3123(8)	16.8024(10)	115.037(2)	0.110

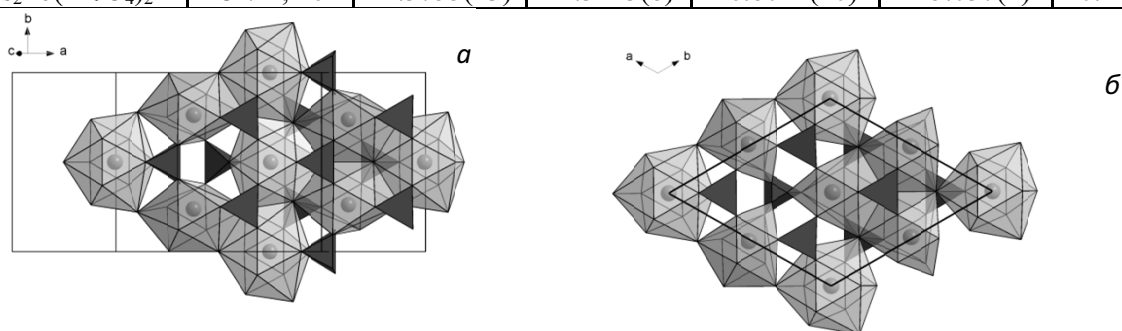


Рис. Слой из полиэдров Pb и Mo в «чистом»  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$  (а) и кристалле, допированном Li (б).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00384).*

[1]. Дудник Е.Ф., Киоссе Г.А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. Т. 47. С. 420.

## ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛГЕПТАН-3,5-ДИОНАТА СКАНДИЯ(III)

Жерикова К.В., Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Кильметьев А.С.  
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
ksenia@niic.nsc.ru

В настоящее время наблюдается устойчивый интерес к скандию и его соединениям. Несмотря на высокую стоимость, промышленное применение скандия достаточно разнообразно: лёгкие сплавы, специальная высокотемпературная керамика, оптические устройства и электроника. Именно оксид скандия (III) используется при изготовлении ферритов для магнитной памяти ЭВМ – ферриты на его основе обладают меньшей остаточной индукцией по сравнению с ферритами на основе оксидов железа, марганца, магния, поэтому они меньше перегреваются при перемагничивании, и быстродействие памяти ЭВМ увеличивается.

Одним из способов получения функциональных покрытий на основе металлов и оксидов металлов является метод химического осаждения из газовой фазы с использованием летучих соединений с органическими лигандами (MOCVD). Перед применением тщательно изучаются физико-химические свойства исходного соединения. Безусловно, особое внимание уделяется изучению термического поведения вещества, поскольку оно является необходимой основой для выбора режимов осаждения.

В данной работе были исследованы термодинамические характеристики соединения скандия(III) с 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионом. Была измерена зависимость давления насыщенного пара от температуры, получены энтальпии и энтропии процессов плавления и парообразования.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в вакууме исследовано термическое поведение комплекса в конденсированной фазе. Получены следующие характеристики процесса плавления:  $T_{пл} = 152.4 \pm 0.5^\circ \text{C}$ ,  $\Delta_{пл}H_{T_{пл}} = 26.7 \pm 0.2 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{пл}S^\circ_{T_{пл}} = 62.7 \pm 0.6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ .

Статический метод с мембранным нуль-манометром использовали для измерения давления насыщенного и ненасыщенного пара. После обработки данных получили температурные зависимости давления насыщенного пара, описываемые следующими уравнениями:  $\ln p = 21.80 - 1.225 \cdot 10^4/T$  для процесса сублимации,  $\ln p = 14.84 - 9294/T$  для процесса испарения, – из которых рассчитаны термодинамические характеристики процессов сублимации и испарения:  $\Delta_{субл}H = 109 \pm 5 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{субл}S^\circ = 198 \pm 22 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ,  $\Delta_{исп}H = 77.2 \pm 1.6 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{исп}S^\circ = 123.4 \pm 3.3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ . Из этих данных проведена оценка термодинамических характеристик процесса плавления:  $T_{пл} = 152 \pm 5 \text{ C}$ ,  $\Delta_{пл}H_{T_{пл}} = 31.8 \pm 5.2 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{пл}S^\circ_{T_{пл}} = 74 \pm 22 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ . Видно, что термодинамические характеристики процесса плавления полученные двумя независимыми методами (калориметрией и тензиметрией) хорошо согласуются между собой в пределах указанных погрешностей.

Проведенные исследования давления ненасыщенного пара показали, что в исследованном интервале температур соединение переходит из конденсированной фазы в газовую фазу с сохранением молекулярной формы:  $M(\text{эксп.}) = 596 \pm 4 \text{ г/моль}$ ,  $M(\text{табличное}) = 594.77 \text{ г/моль}$ .

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ УДАЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ПРОДУВКЕ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА ГАЗОМ

Живченко В.С., Фролова С.А., Фролова О.М.

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры  
ул. Державина, 2, г. Макеевка, Донецкая обл., Украина  
primew@mail.ru*

К настоящему времени в черной металлургии достаточно полно разработано понятие "чистой" стали в зависимости от требований, предъявляемых потребителями к качеству металлопродукции. Для удовлетворения требований потребителя не обязательно стремиться к значительному снижению количества неметаллических включений, а достаточно обеспечить их регламентированное остаточное содержание определенного состава и морфологии. В металлургии на современном этапе эта задача успешно решается при внепечной обработке стали порошковыми проволоками с наполнителями из химически активных элементов [1].

Удаление неметаллических включений из стали и ассимиляция их шлаком при перемешивании расплава инертным газом происходит по следующей схеме: всплывание крупных включений; коагуляция их в потоке расплава за счет образующегося градиента скоростей и флотация мелких включений всплывающими пузырьками газа.

Установлено, что уменьшение расстояния между пузырьками приводит к раздвоению траекторий движения благодаря воздействию кильватерного следа предыдущего пузырька, а увеличение размера пузырьков приводит к их пульсации в вертикальной плоскости вплоть до дробления на более мелкие. По результатам моделирования построены зависимости степени рафинирования, количества пузырьков и их поведения от интенсивности продувки.

Моделирование процесса продувки расплава металла аргоном через газопроницаемую пробку (с учетом краевого угла смачивания на границе жидкость – подложка, скорости выхода газа из пор, теплового расширения) показало, что в момент выхода газа из капилляров, пузырьки сливаются, образуя крупнопузырьковый газовый поток.

Наиболее максимальный эффект удаления неметаллических включений получен при шлейфовой продувке расплава в мелкопузырьковом режиме через пористые швы днища ковша или строчечнощелевые секции.

Проведенные исследования на прозрачных моделях процесса истечения газа в жидкость из газопроницаемых швов (с площадью на образце равной  $390 \text{ см}^2$ ) показало, что газовый поток имеет вид отдельных шлейфов состоящих из пузырьков диаметром 0.5 – 1.0 см. Образование грибообразных пузырей во всем интервале расхода газа не происходило. По сравнению с газопроницаемыми пробками увеличивается не только суммарная продуваемая площадь в 3-8 раз, но и самое главное — газ проходит через тонкие (1.5-2 мм) швы, обеспечивающие мелкопузырьковый режим выходящего газа.

Получены конкретные результаты при осуществлении технологии шлейфовой продувки металла в мелкопузырьковом режиме на предприятиях черной металлургии.

[1]. Дюдкин Д.А., Бать С.Ю., Гринберг С.Е, Кисиленко В.В., Онищук В. П. // Донецк: Юго-Восток, 2002. С. 296.

# КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ПЕРВОЙ-ТРЕТЬЕЙ ГЕНЕРАЦИИ

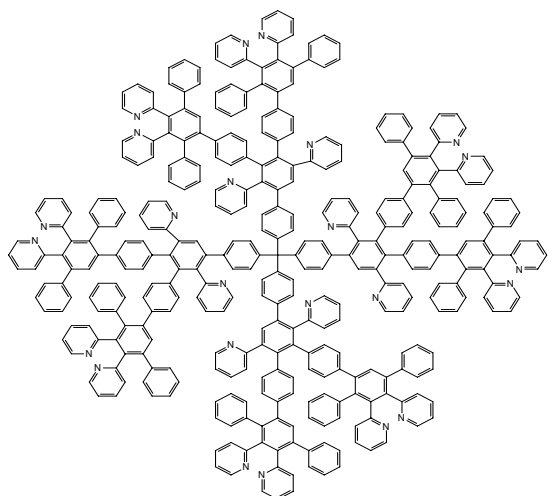
<sup>1</sup>Захарова Ю.А., <sup>1</sup>Смирнова Н.Н., <sup>2</sup>Шифрина З.Б.

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
[smirnova@ichem.unn.ru](mailto:smirnova@ichem.unn.ru)

Одним из самых перспективных и быстро развивающихся направлений современной химии является исследование дендримеров. Их макромолекулы представляют собой пространственно гиперразветвленные соединения с высокоупорядоченной контролируемой структурой и регулярным строением. Благодаря уникальной структуре и комплексу специфических свойств дендримеры находят широкое применение в различных областях: электронной и атомной спектроскопии, ультрафильтрации, для капсулирования и иммобилизации гостевых низкомолекулярных молекул, в том числе физиологически активных. Кроме того, их используют для конструирования новых наноразмерных структур и создания новых типов нанесенных катализаторов.

Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии измерена температурная зависимость теплоемкости  $C_p^o = f(T)$  жестких пиридинсодержащих полифениленовых дендримеров первой(G1-8Py) - третьей(G3-42Py) генераций в области их термической устойчивости.



На рисунке приведена схема дендримера второй генерации.

По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость  $C_p^o(T)$ , энтальпия  $H^o(T) - H^o(0)$ , энтропия  $S^o(T) - S^o(0)$  и функция Гиббса  $G^o(T) - H^o(0)$  в интервале от  $T \rightarrow 0$  до 300 К для G1-8Py - G3-42Py в стеклообразном состоянии; также оценена  $S^o$  образования дендримеров при  $T = 298.15$  К.

Низкотемпературная теплоемкость дендримеров проанализирована на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и её мультифрактального варианта. Выполнен анализ  $C_p^o(T)$  изученных образцов на основе теории теплоемкости Тарасова для цепных структур. В результате определены значения характеристических температур, фрактальной размерности  $D$  и сделаны некоторые заключения о структуре дендримеров. Выявлена зависимость изменения теплоемкости с ростом генерации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 08-03-00214а) и национального проекта "Образование" инновационной образовательной программы ННГУ.*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕЛЕНИДОВ ТИТАНА ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА $\text{TiSe}_2\text{--TiSe}_{1.80}$

<sup>1</sup>Зеленина Л.Н., <sup>1</sup>Чусова Т.П., <sup>2</sup>Титов А.Н.

<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620041  
zelenina@niic.nsc.ru

Диселенид титана - исходное соединение для синтеза интеркалатных материалов с поляронным типом носителей заряда. Такие материалы способны к обратимым переходам порядок/беспорядок, имеют область отрицательной сжимаемости и другие интересные свойства [1]. Для получения этих материалов требуются прецизионные термодинамические свойства исходного соединения.

Диселенид титана - соединение переменного состава  $\text{TiSe}_x$ , где  $1.45 \leq x \leq 2.0$ , причем существует разрыв области гомогенности между  $x = 1.85$  и  $x = 1.92$  [2]. Энтальпии образования фаз с низким содержанием селена ( $\text{TiSe}_x$ ,  $1.45 \leq x \leq 1.85$ ) были получены калориметрическим методом [2], а энтальпии образования фаз состава  $1.92 \leq x \leq 2.0$  найти не удалось из-за высокой летучести селена.

Цель нашей работы – получить эти величины измерением летучести селена при термической диссоциации  $\text{TiSe}_2$ .

Исследуемые образцы получены синтезом из элементов [1].

Измерение температурной зависимости давления насыщенного пара над  $\text{TiSe}_2$  было проведено статическим методом с мембранными нуль-манометрами. Ошибки измерения составляли 1 Торр, 0.5 К и 0.01 формульные единицы для давления, температуры состава твердой фазы, соответственно [3]. Интервал измерений - ( $713 \leq T, \text{K} \leq 1395$ ) для температур и ( $1 \leq p, \text{Torr} \leq 760$ ) для давлений.

Анализ полученных  $p\text{--}T\text{--}x$  зависимостей привел к выводу, что диселенид титана образует непрерывный твердый раствор в области составов  $\text{TiSe}_2\text{--TiSe}_{1.80}$ . Для этих составов были определены энтальпии и энтропии ( $\Delta_r H^\circ_{298}$ ,  $\Delta_r S^\circ_{298}$ ) процесса диссоциации:  $\text{TiSe}_2(\text{s}) = \text{TiSe}_{2-\delta}(\text{s}) + \delta/2 \text{Se}_2(\text{g})$ , где  $\delta \rightarrow 0$ .

С привлечением литературных и оценочных данных, были рассчитаны стандартные энтальпии образования и абсолютные энтропии селенидов титана ( $\Delta_f H^\circ_{298}$ ,  $S^\circ_{298}(\text{TiSe}_x, \text{тв}, 1.80 \leq x \leq 2.0)$ ). На зависимости этих характеристик от состава видны изломы в области  $x \approx 1.92$  и  $1.85$ , что означает какие-то структурные изменения.

[1] A.N. Titov, S.G. Titova, // *J. Alloys Comp.* **256** (1997) 13.

[2] O. Pankratova et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* **36** (1991) 1249.

[3] T. Chusova, L. Zelenina et al. // *J. Alloys and Comp.* **452** (2008) 94.

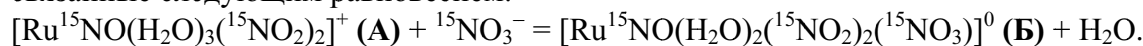
## ОЦЕНКА КОНСТАНТЫ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРАТНОГО КОМПЛЕКСА ГРАН-[RuNO(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] МЕТОДОМ ЯМР <sup>15</sup>N

Кабин Е.В., Емельянов В.А., Ткачев С.В.  
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
john\_kabin@ngs.ru

Рутений - один из основных компонентов отходов переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ). При переработке ОЯТ по технологии ПУРЕКС подавляющая часть рутения представлена в технологических растворах в виде стабильных нитрозокомплексов, содержащих координированные нитрат-, нитрит-, гидроксид-ионы и молекулы воды. Одна из основных проблем на пути к извлечению рутения из таких растворов - недостаток фундаментальной информации физико-химического характера.

Цель данной работы - оценка кинетических и термодинамических параметров реакции вхождения NO<sub>3</sub><sup>-</sup> во внутреннюю координационную сферу нитрозорутения.

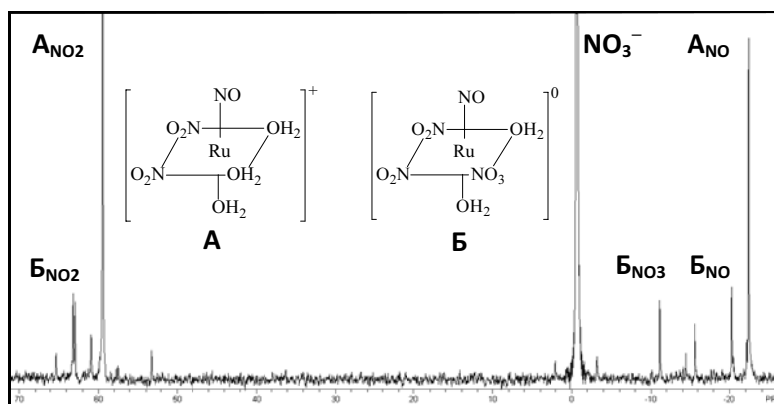
Методом ЯМР <sup>15</sup>N исследовано взаимодействие Na<sub>2</sub>[Ru<sup>15</sup>NO(<sup>15</sup>NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH]·2H<sub>2</sub>O с H<sup>15</sup>NO<sub>3</sub>. Установлено, что при C<sub>HNO<sub>3</sub></sub> > 0.5 М в растворе доминируют две формы (см. рис.), связанные следующим равновесием:



Отношения концентраций комплексных форм однозначно задаются отношением интенсивностей соответствующих им в спектрах сигналов, что позволяет провести оценку константы этого равновесия. Мы проводили оценку двумя способами: из отношения интенсивностей сигналов соответствующих нитрозогрупп (K<sub>NO</sub>) и нитрогрупп (K<sub>NO<sub>2</sub></sub>):

$$K_{\text{NO}} = \frac{I_{\text{NO}}(\mathbf{B})}{I_{\text{NO}}(\mathbf{A})} \times \frac{1}{C_{\text{HNO}_3}} = 0,39 \pm 0,02, \quad K_{\text{NO}_2} = \frac{I_{\text{NO}_2}(\mathbf{B})}{I_{\text{NO}_2}(\mathbf{A})} \times \frac{1}{C_{\text{HNO}_3}} = 0,40 \pm 0,02 \quad (P=0,95).$$

Полученные результаты хорошо согласуются между собой, что подтверждает правильность отнесения линий в спектрах и адекватность предложенной методики оценки константы. Значения констант не имеют явной тенденции к увеличению или уменьшению с увеличением времени выдерживания раствора, что свидетельствует о достаточно быстром (менее 2 ч) установлении равновесия между формами **A** и **B**.



C(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), М	0,38	0,38	0,48	0,48	0,65	0,65	0,91	0,91
Время выдерж. р-ра	2 ч.	33 сут.	2 ч.	20 сут.	2 ч.	33 сут.	2 ч.	31 сут.
K <sub>NO</sub>	0,33	0,36	0,35	0,41	0,45	0,35	0,47	0,35
K <sub>NO<sub>2</sub></sub>	—	—	0,36	0,41	0,41	0,42	0,36	0,43
C(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), М	1,3	1,3	1,7	1,7	2,0	2,0	2,3	
Время выдерж. р-ра	2 ч.	69 сут.	24 ч.	42 сут.	2 ч.	32 сут.	2 ч.	
K <sub>NO</sub>	0,36	0,37	0,41	0,40	0,39	—	0,43	
K <sub>NO<sub>2</sub></sub>	0,36	0,42	0,41	0,37	0,37	0,43	0,43	

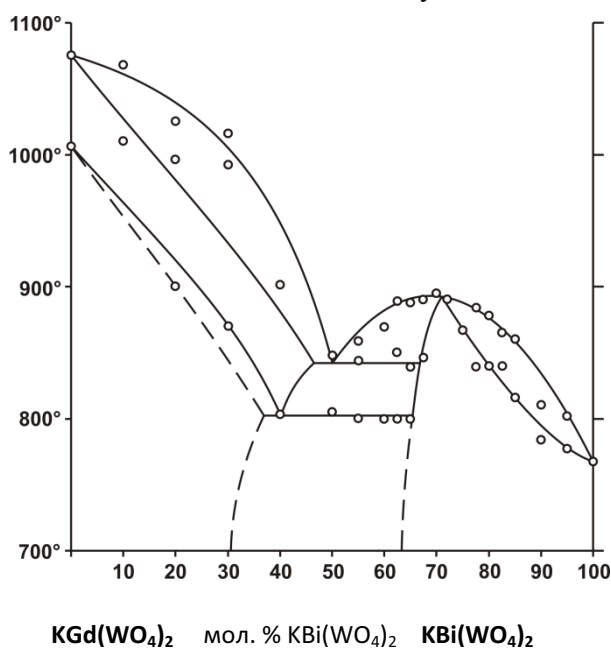
Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН (проект 5.9).

## О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ СИСТЕМЫ $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{--KBi}(\text{WO}_4)_2$

<sup>1</sup>Козеева Л.П., <sup>1</sup>Юданова Л.И., <sup>1,2</sup>Солодовников С.Ф.  
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090  
solod@niic.nsc.ru

Калий-гадолиниевый вольфрамат  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  (KGW), активированный ионами РЗЭ, является одним из важнейших лазерных материалов. Вблизи точки плавления ( $1075^\circ\text{C}$ ) KGW претерпевает фазовый переход, что не позволяет выращивать его кристаллы из собственного расплава. Понижение температуры плавления KGW возможно за счет замещения, поэтому представляло интерес исследование системы  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{--KBi}(\text{WO}_4)_2$ , где второй компонент плавится при  $770^\circ\text{C}$ . Кроме того, оба соединения относятся к типу  $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ , что должно облегчить образование твердых растворов.

В качестве исходных веществ использовали смеси  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  (квалификация не ниже ч.д.а.) или предварительно синтезированные  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ . Образцы системы  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{--KBi}(\text{WO}_4)_2$  готовили с шагом 10 мол. %, в некоторых случаях дробя этот интервал вдвое или вчетверо. Отжиг смесей проводили на воздухе при  $720\text{--}850^\circ\text{C}$ , ступенчато повышая температуру на  $20\text{--}50^\circ$ . Температурный интервал отжига зависел от состава образцов. Степень достижения равновесия и однофазность образцов контролировали РФА. Следует отметить некоторое преимущество синтеза из исходных оксидов: помимо очевидного уменьшения времени, необходимого для получения конечного продукта, наблюдается более быстрое достижение однофазного состояния образцов. Синтез образцов с большим содержанием висмута идет через образование  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , который нередко проявляется в виде примеси, что требует более длительного отжига для получения конечного продукта.



По данным ДТА и РФА система  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{--KBi}(\text{WO}_4)_2$  относится к системам с протяженными областями твердых растворов. Наряду с твердыми растворами на основе  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  (высокотемпературная модификация KGW изоструктурна  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ ) существует твердый раствор на основе  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$  типа  $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ , который имеет максимум на кривых ликвидуса и солидуса, координаты которого примерно соответствуют  $71\text{--}72$  мол. %  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$  и  $895^\circ\text{C}$ . Возможна и альтернативная трактовка диаграммы, с тремя твердыми растворами типа  $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ , один из которых соответствует отдельной бертоллидной или дальтонидной фазе с максимумом на кривой плавкости. Окончательный вид диаграммы будет установлен после дополнительного, более тщательного рентгенографического исследования.

Дифференциальный термический анализ образцов проводили на дериватографе Q-1500-D (фирма MOM, Венгрия), в качестве эталона использовали прокаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , держатели образца и эталона – платиновые тигли. Образцы нагревали на воздухе до температуры  $1200^\circ\text{C}$ ; масса образца в опытах – 500 мг; скорость нагревания и охлаждения образцов –  $10\text{--}15$  град/мин; точность определения температуры  $\pm 10^\circ\text{C}$ .



## ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ $\text{Sc}_2\text{S}_3$ И $\text{Cr}_2\text{S}_3$

Кириченко А.А., Разумкова И.А.  
ТюмГУ, ул. Семакова 10, г. Тюмень, 625003  
kirichenco@yandex.ru

Соединения 3d- элементов являются богатейшим резервом новых материалов, обладающих практически значимыми свойствами. На их основе созданы оптические, термоэлектрические, тензометрические материалы. Близкие значения ионных радиусов скандия ( $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0.0745$  нм) и хрома ( $r_{\text{Cr}^{3+}} = 0.0615$  нм), позволяют прогнозировать наличие у сульфидов областей твердых растворов, при изменении состава которых наступает плавное изменение свойств фаз, что позволяет целенаправленно управлять физическими свойствами материалов.

Цель исследования состоит в определении областей твердых растворов на основе полуторных сульфидов скандия и хрома, изменение свойств в областях гомогенности.

Методами физико-химического анализа на основе  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  зафиксировано образование протяженной области гомогенности, достигающей, при температуре отжига 1500 К значения 20 мол. %  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  при 1070 К – 16 мол. %  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ . На дифрактограммах проб образцов в данной области составов присутствуют рефлексы только фазы  $\text{Sc}_2\text{S}_3$ , шлифы образцов гомогенны. В пределах области растворимости происходит закономерное изменение значения микротвердости от 4900 МПа (для чистого  $\text{Sc}_2\text{S}_3$ ) до 4150 мПа (для 20 мол. %  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ) (рис. 1).

При исследовании граничных к  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  составов методами физико-химического анализа обнаружено образование ограниченной области растворимости, имеющей температурный характер, достигающий при 1500 К – 4 мол. %  $\text{Sc}_2\text{S}_3$ , при 1070 К, ориентировочно, 3 мол. %  $\text{Sc}_2\text{S}_3$ . Границы области растворимости определены по данным РФА и МСА образцов системы, при построении изотерм «состав – свойство»: микротвёрдость фазы  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  в области гомогенности уменьшается от 4000 до 3770 мПа; параметры гексагональной э. я. исходной фазы  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  равны  $a = 0.5937$ ;  $c = 1.6690$  нм, параметры э. я.  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  в образцах двухфазной области составляют  $a = 0.6005$ ;  $c = 1.7321$  нм.

Таким образом, по результатам исследований определены области твердых растворов на основе полуторных сульфидов скандия и хрома, а также зафиксированы изменения их свойств в областях гомогенности.

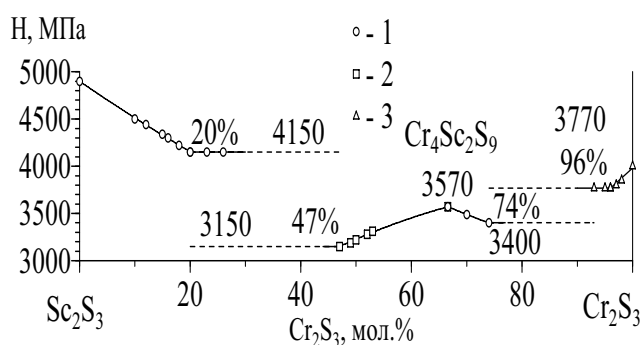


Рис. 1. Зависимость «состав – микротвердость» для образцов системы  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cr}_2\text{S}_3$ , отожженных при температуре 1570 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП ГП П646.

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $Ln_2S_3 - Ln_2O_3$ ( $Ln=La, Nd$ )

Кремлёва Ю.А., Пенчева Н.Г., Андреев П.О.  
ТюмГУ, ул. Семакова 10, г. Тюмень, 625003  
[Julia11187@list.ru](mailto:Julia11187@list.ru) [Andreev@utmn.ru](mailto:Andreev@utmn.ru)

Изучение систем  $Ln_2S_3 - Ln_2O_3$  ( $Ln = La, Nd$ ) является перспективным в создании лазерных материалов на основе соединений  $Ln_2O_2S$ .

Цель работы состоит в изучении фазовых равновесий в системах  $Ln_2S_3-Ln_2O_3$  ( $Ln = La, Nd$ ).

Определены условия получения и установлены кристаллохимические характеристики существующих в системах  $Ln_2S_3-Ln_2O_3$  фаз  $\alpha - Ln_2S_3$ ,  $\gamma - Ln_2S_3$ ,  $Ln_{10}S_{14}O$ ,  $Ln_2O_2S$ ,  $Ln_2O_3$ .

Подобраны условия получения в литом состоянии образцов в системах  $Ln_2S_3-Ln_2O_3$  и установлены условия их отжига.

Впервые построены ориентировочные фазовые диаграммы систем  $Ln_2S_3 - Ln_2O_3$  ( $Ln = La, Nd$ ), которые в соответствии с принятой в ФХА классификацией относятся к диаграммам дистектического типа.

В системе  $La_2S_3-La_2O_3$  образуются два конгруэнтно плавящихся соединения:  $La_{10}S_{14}O$  (тетрагональная, п.э.я.:  $a = 1.537$ ;  $c = 2.037$  нм, микротвердость 3650 мПа),  $La_2O_2S$  (гексональная, п.э.я.:  $a = 0.406$ ;  $c = 0.695$  нм, микротвердость 3860 мПа), которые делят сложную систему на две подчиненные подсистемы эвтектического типа  $La_2S_3 - La_2O_2S$  и  $La_2O_2S - La_2O_3$ , координаты эвтектики составляют 24 мол. % Тпл. = 1900 К и 80 мол. % Тпл. = 2100 К, соответственно.

В системе  $Nd_2S_3-Nd_2O_3$  образуются два соединения:  $Nd_{10}S_{14}O$  (тетрагональная, п.э.я.:  $a = 1.506$ ;  $c = 1.998$  нм, микротвердость 3960 мПа) разлагается инконгруэнтно, и  $Nd_2O_2S$  (гексагональная, п.э.я.:  $a = 0.395$ ;  $c = 0.678$  нм, микротвердость 4120 мПа), плавящееся конгруэнтно. Эти вещества делят сложную систему на две подчиненные подсистемы эвтектического типа  $Nd_2S_3 - Nd_2O_2S$  и  $Nd_2O_2S - Nd_2O_3$ , координаты эвтектики составляют 23 мол. % Тпл. = 1950 К и 80 мол. % Тпл. = 2180 К, соответственно.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК П 646*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ УГЛЕРОДОМ

Мансурова А.Н., Гуляева Р.И., Чумарев В.М.  
ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена 101, г. Екатеринбург, 620016  
mannasty@mail.ru

Сведения о термодинамических свойствах ниобата железа в литературе крайне ограничены. Имеются лишь данные о температурах фазового перехода  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  из ромбической сингонии в тетрагональную ( $1362^\circ\text{C}$ ) и плавления ( $1460^\circ\text{C}$ ) [1]. Целью работы являлась оценка термодинамических свойств ниобата железа и термодинамическое моделирование (ТДМ) восстановления  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  углеродом.

На основе расчетных методов [2, 3] получены величины термодинамических свойств ниобата железа:  $\Delta_f H^\circ_{298} = -2297.02$  кДж/моль,  $S^\circ_{298} = 197.95$  Дж/моль,  $\Delta H^\circ_{298} - \Delta H^\circ_0 = 27.88$  кДж/моль. Значение теплоемкости  $C_p^\circ_{298} = 182.0$  Дж/моль·К рассчитано по правилу Неймана-Коппа, коэффициенты уравнения  $C_p = A + 0.001B T + 10^5 C T^{-2}$  определены по методу Кубашевского [4] ( $A = 218.12$  Дж/моль·К,  $B = -87.24$ ,  $C = -9.0$ ). Полученные величины включены в базу программного комплекса HSC 6.0 Chemistry (Outokumpu), использованного для термодинамического моделирования.

При моделировании взаимодействия  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  с углеродом рассмотрены температурные ( $25 - 2000^\circ\text{C}$ ) и концентрационные зависимости (молярные соотношения компонентов от 1 до 20) при общем давлении 1 атм. Результаты расчетов показали, что восстановление начинается вблизи  $1000^\circ\text{C}$  и сопровождается образованием  $\text{NbO}_2$ , Fe и NbC в конденсированной и CO - в газовой фазах. В процессе моделирования не учтена фаза  $\text{FeNbO}_3$ , вследствие отсутствия её термодинамических свойств в базе данных.

Результаты ТДМ процесса восстановления ниобата железа углеродом сопоставлены с экспериментальными данными, полученными методами совмещенного термического анализа, термогравиметрии и масс-спектрометрии при неизотермическом нагреве ( $10$  град/мин) до  $1450^\circ\text{C}$  в токе аргона. В ходе опыта, при молярном отношении  $\text{FeNb}_2\text{O}_6/\text{C}$ , равном  $1/8$ , выявлено снижение массы, достигающее  $34\%$  при  $1450^\circ\text{C}$ . На кривой ДТА при  $1100-1450^\circ\text{C}$  наблюдали большой совмещенный эндотермический тепловой эффект. Эндотермический эффект с началом при  $1446^\circ\text{C}$  и пиком  $1455^\circ\text{C}$ , возможно, вызван плавлением сплава Fe-C, образовавшегося в результате растворения углерода в железе. Согласно данным рентгенофазового анализа и масс-спектрометрии продуктов, процесс восстановления протекает стадийно через образование фазы тапиолита  $\text{FeNbO}_3$ , затем  $\text{NbO}_2$  и Fe с последующим формированием NbC и выделением в газовой фазе незначительных количеств  $\text{CO}_2$  и, начиная с  $1230^\circ\text{C}$ , монооксида углерода.

Термодинамическое моделирование восстановления ниобата железа углеродом с использованием расчетных термодинамических величин соединения  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами.

[1]. Термические константы веществ. М., 1974. Вып. VII, ч.1. с.226.

[2]. Касенов. Б.К. Термодинамические расчеты в химии и металлургии. 1994. Алматы. С. 17-139.

[3]. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. и др. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 1997.

[4]. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термодинамика. М.: Металлургия. 1983. - 393.с.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН (проект № 14) с привлечением оборудования ЦКП Урал-М.*

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ SmS – Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, SmS – Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Матигоров А.В., Высоких А.С., Андреев О.В.  
ТюмГУ, ул. Семакова 10, г. Тюмень, 625003  
matigorov@inbox.ru, andreev@utmn.ru

Моносульфид самария SmS является материалом тензо- и барродатчиков, проявляет спонтанное значение термоэлектрической движущей силы.[1] В плотноспечённых или расплавленных образцах встречаются микровнедрения примесных фаз различного цвета с усреднёнными размерами зёрен от одного до нескольких микрон.[1, 2]. Зёрна синей окраски  $H = 3000 - 3700$  мПа, структурного типа Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> являются фазой Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. Сведений о фазовом составе примесных зёрен светло-серого цвета в литературе не обнаружено. Предположено, что данной примесью является оксисульфид самария. Впервые изучены фазовые равновесия в разрезах Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SmS – Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, SmS – Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В системе Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуются два оксисульфида: Sm<sub>10</sub>S<sub>14</sub>O с тетрагональной кристаллической структурой ( $a = 1.4860$ ,  $c = 1.9740$  нм,  $H = 4700$  мПа, температура твёрдофазного распада = 1500 К) и Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S с гексагональной структурой ( $a = 0.3893$ ,  $c = 0.6717$  нм,  $H = 4500$  мПа, температура конгруэнтного плавления 2370 К). Область гомогенности при 1050 К находится в интервале 61-70 мол. % Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и заметно не изменяется с повышением температуры до 1750 К. Координаты эвтектики составляют 23 мол. % Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1850 К, 80 мол. % Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 2290 К. В пределах твёрдого раствора на основе Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 61-70 мол. % Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1070 К на зависимостях состав-свойство имеется сингулярная точка на составе соединения, что позволяет отнести Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S к типу дальтони́дов, а область гомогенности рассматривать как двусторонний твёрдый раствор на основе Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. [3]

Системы SmS–Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и SmS–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются разрезами подчинённой тройной системы Sm - Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Фазовые диаграммы систем SmS – Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, SmS – Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> эвтектического типа. По уравнению Ван-Лаара вычислено значение  $\Delta_{пл}H(\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}) = 87 \pm 11$  кДж/моль.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК П 646

- [1]. Голубков А.В., Сергеева В.М. // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1981. Том 26. № 6. С. 645 – 653.  
[2]. Высоких А.С., Миодушевский П.В., Андреев О.В. Труды Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» - Тюмень 2005, май, С. 102-104.  
[3]. Андреев О.В., Высоких А.С., Ваулин В.Г. // Журнал неорганической химии. 2008. Том 53. № 8. С. 1414 - 1418.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНОЙ СУЛЬФИДНОЙ КЕРАМИКИ $MeLn_2S_4$ И ФАЗ НА ЕЁ ОСНОВЕ

Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Ананченко Б.А.,  
Михайличенко Т.В., Широкова Г.И.

*Вятский государственный университет, ул. Московская 36, Киров, 610000*  
kla500@yandex.ru

Обсуждаются результаты и перспективы использования электрохимических методов (ЭМ) определения термодинамических характеристик образования сложных нестехиометрических фаз на основе тернарных сульфидов  $MeLn_2S_4$ , известных как сульфидпроводящие твердые электролиты (ТЭ) [1]. Предлагаются нетрадиционные методы измерения ЭДС в концентрационных цепях с переносом в электролитическом температурном интервале. Изучение температурной зависимости ЭДС при варьировании состава электролитов и электродов позволяют провести термодинамическое тестирование: 1) реакций образования тернарных  $MeLn_2S_4$  из бинарных  $MeS$  и  $Ln_2S_3$  [2]; 2) процессов растворения бинарных сульфидов в соответствующих тернарных  $MeLn_2S_4$  [3].

Определены термодинамические свойства протестированных реакций и рассчитаны  $\Delta H_{f,298}^0$  тернарных сульфидов (таблица 1).

Таблица 1 – Энтальпия образования некоторых сульфидпроводящих ТЭ

Токообразующая реакция	$\Delta H_{673}^0 \pm 5$ кДж/моль	Вещество (ТЭ)	СТ	$-\Delta H_{f,298}^0 \pm 125$ кДж/моль	$\Delta T, K$	$\sigma, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$
$CaS+Sm_2S_3$	-260	$CaSm_2S_4$	$Th_3P_4$	1930	623-773	$10^{-5}-10^{-4}$
$BaS+Tm_2S_3$		$BaTm_2S_4$	$CaFe_2O_4$		473-873	$10^{-3}-10^{-2}$
$BaS+Sm_2S_3$	154	$BaSm_2S_4$	$CaFe_2O_4$	1530	623-723	$10^{-4}-10^{-3}$
$CaS+Yb_2S_3$	346	$CaYb_2S_4$	$Yb_3S_4$	1307	459-779	$10^{-4}-10^{-3}$

Определены активности бинарных  $MeS$  и  $Ln_2S_3$  в твердых растворах на основе  $MeLn_2S_4$ . Характер изменения активности  $Yb_2S_3$  в зависимости от его содержания в  $CaYb_2S_4$  несколько отличается от характера соответствующих зависимостей для  $Ca(Ba)Sm_2S_4$  и  $BaTm_2S_4$ , но в целом не противоречит феноменологической теории ионного переноса в твердых электролитах [4].

Изменение парциальной мольной энтальпии  $\Delta \bar{H}_{Ln_2S_3}$  в зависимости от состава твердых растворов характерно для вакансионного механизма дефектообразования в исследованных фазах [5].

[1]. Калинина Л.А., и др. //ЖПХ. 2000. т. 73, вып. 8. с.1324-1331.

[2]. H. Schmalzried, etc. // Z. Phys. Chem. Framrf. S.1. 198, 1962.

[3]. Калинина Л.А., и др. // Электрохимия. 1995. т.31, №6. с.634-637.

[4]. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела./ М.: Химия, 1982. 320 с.

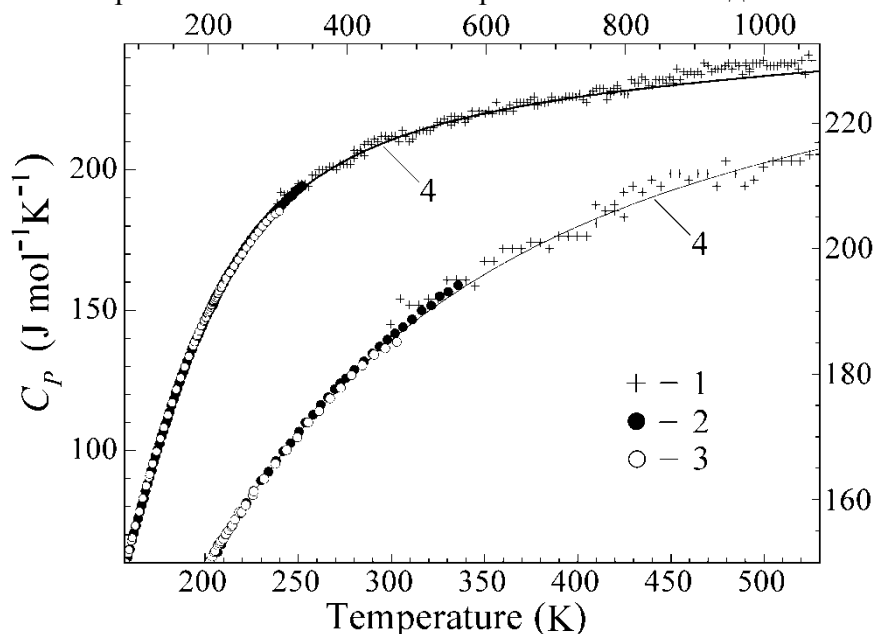
[5]. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции.-М.: Химия, 1978.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», Государственный контракт № П982*

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ $Y_2Cu_2O_5$ В ИНТЕРВАЛЕ 5 – 1050 К

Наумов В.Н., Мусихин А.Е., Мацкевич Н.И., Стенин Ю.Г.  
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
vn@niic.nsc.ru

Использование свернутого высокотемпературного разложения [1], которое является точным в гармоническом приближении, позволяет, описывая экспериментальные данные по теплоемкости при низких температурах, получить описание теплоемкости в области высоких температур. Полученные нами ранее экспериментальные данные (5-300 К) по теплоемкости  $Y_2Cu_2O_5$  были использованы для вычисления фоновых характеристик этого соединения, а также термодинамических величин во всей области существования твёрдой фазы. Целью этой работы, в частности, была проверка точности описания теплоемкости при высоких температурах. Наряду с нашими данными использовались данные, полученные адиабатическим методом в интервале 5- 335 К для этого же соединения в другой работе [2]. Используя данные по теплоемкости в интервале 90 – 280 К, мы получили теплоемкость при высоких температурах. Результаты нашей экстраполяции (см. рисунок) хорошо совпадают с данными, полученными сканирующим методом [3]. Лишь при температурах выше 800 К теплоемкость проявляет нелинейный ангармонический вклад.



Теплоемкость  $Y_2Cu_2O_5$  в интервале 90 – 1050 К. 1 – данные, полученные сканирующим методом [3]; 2 – адиабатический метод [2]; 3 – адиабатический метод (наши данные); 4 – теплоемкость, вычисленная из экспериментов при низких температурах.

[1]. Naumov V.N. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49, No 18. P. 13247.

[2]. Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Голушина Л.Н. и др. // Журнал неорганической химии. 1992. Т. 37, № 7. С. 1583.

[3]. Шарпатая Г.А., Федосеев А.Д., Никифорова Г.Е. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29, № 12. С. 1694.

## ОТРАЖЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ В ПОВЕДЕНИИ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Наумов В.Н., Беспятов М.А., Черняйкин И.С., Стабников П.А., Игуменов И.К.  
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
vn@niic.nsc.ru

Известно, что структура кристаллов и энергия взаимодействия атомов в решётке полностью определяет термодинамические свойства твёрдых тел. В сложных соединениях можно рассматривать структуру кристалла на межатомных расстояниях, т.е. в ближнем порядке, и на расстояниях, которые существенно больше, чем межатомные, т.е. в дальнем порядке. В работе [1], где представлены результаты экспериментального исследования теплоёмкости  $C_p(T)$  цеолитов в интервале 5 – 300 К, было обнаружено для всех исследованных объектов, что их теплоёмкость, пересчитанная на одинаковое число степеней свободы, совпадает в широком температурном интервале (от температур жидкого азота до комнатных). Такое поведение объясняется наличием одинакового ближнего порядка у всех кристаллов цеолитов, которые сформированы первичными элементами - тетраэдрами  $\text{Si(Al)O}_4$ , из которых в свою очередь формируются разнообразные каркасные структуры.

Молекулярные кристаллы класса трис бета-дикетонатов металлов можно разбить на группы с изолигандным строением молекул. В рамках одной такой группы молекулы имеют одинаковую структуру на своей периферии. Было показано [2], что колебания атомов на периферии молекулы определяют самые высокочастотные колебания в спектре, последнее является типичным свидетельством сходства структуры в ближнем порядке. Поэтому, можно ожидать, что при одинаковой топологии молекул, т.е. когда молекулы имеют одинаковую лигандную структуру, будут наблюдаться закономерности в поведении термодинамических свойств, которые были отмечены в работе [1] при рассмотрении цеолитов.

В данной работе мы рассмотрели все имеющиеся на сегодня экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости для трис-бета-дикетонатов металлов с целью выявления закономерностей в поведении термодинамических свойств и взаимосвязи таких свойств со структурными характеристиками этих материалов. Рассмотрение данных для бета-дикетонатов металлов с одинаковыми лигандами показывает, что наблюдается универсальное поведение теплоёмкости в широкой области температур, которое характеризуется совпадением кривых  $C_p(T)$  в интервале 140-320 К. Объяснение обнаруженной закономерности связывается с одинаковой организацией структуры в ближнем порядке, которая порождает совпадение колебательных спектров этих объектов в области высоких частот, определяя также одинаковую границу фононного спектра. Рассмотрение степени общности полученных результатов позволяет считать, что обнаруженные нами закономерности могут наблюдаться и у других классов молекулярных кристаллов.

[1]. Naumov V.N., Nemov N.A., Nogteva, V.V. // Physics Letters A. 1984. V. 101. P. 414-418.

[2]. Naumov V.N., Nemov N.A., Frolova G.I., Belosludov V.R., Bespyatov M.A., Igumenov I.K. // Computational Materials Science. 2006. V. 36. P. 238-243.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ В СИСТЕМЕ СИЛИКАГЕЛЬ – CaCl<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 6 – 300 К

<sup>1</sup>Аристов Ю.И., <sup>2</sup>Ковалевская Ю.А., <sup>1</sup>Токарев М.М., <sup>2</sup>Пауков И.Е.  
<sup>1</sup>ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
paukov@niic.nsc.ru

Большие возможности для исследования свойств воды в различных состояниях представляют гидраты неорганических солей, содержащие ограниченное число молекул воды. В этих наноструктурированных системах могут проявляться размерные эффекты, приводящие к качественно новым свойствам. В связи с этим важной задачей в этой области знаний является выяснение того, как изменяются состояние и свойства воды в кристаллогидратах при их переходе из массивного в дисперсное состояние. Объектом исследования в данной работе является дисперсный двухводный кристаллогидрат хлорида кальция. Это состояние получали путем помещения соли в пористую матрицу силикагеля КСК (средний размер пор 15 нм), которая, в первую очередь, играет роль диспергирующей среды. Знание свойств молекулярной воды в этой системе представляет большой интерес, поскольку композиты «CaCl<sub>2</sub> в порах силикагеля КСК» рассматриваются как перспективные для использования в устройствах осушки воздуха, в адсорбционных тепловых насосах и холодильниках, принцип действия которых основан на явлениях адсорбции и десорбции воды. В связи с этим значительный интерес представляет прямое измерение теплоемкости в широком интервале температур (6 – 300 К) безводного хлорида кальция и его двухводного гидрата, диспергированных в мезопорах силикагеля.

Для синтеза образцов использовали силикагель марки КСК, хлорид кальция марки «х.ч.» и дистиллированную воду. Содержание воды в гидратированном образце составило 10.57 %, что соответствует содержанию  $2.04 \pm 0.01$  моля H<sub>2</sub>O на 1 моль CaCl<sub>2</sub>. Методом РФА показано, что безводная система состоит из аморфного силикагеля и хлорида кальция, находящегося в порах (область когерентного рассеяния 10 – 20 нм). Гидратированная система состоит из аморфного силикагеля и двухводного гидрата соли в порах (область когерентного рассеяния 10 – 20 нм). Массивные фазы соли и гидрата не обнаружены.

Теплоемкость образцов измеряли с использованием автоматизированного вакуумного адиабатического калориметра. Каких-либо существенных искажений вида кривых  $C_p(T)$  для обеих исследованных систем не наблюдается. Все термодинамические расчёты в работе проведены на основе экспериментальных данных, полученных при  $T > 15$  К, поскольку было обнаружено, что ниже этой температуры существенно повышался разброс экспериментальных точек из-за значительного поглощения образцами теплообменного гелия. С использованием полученных данных рассчитано изменение энтропии в реакции разложения дисперсного дигидрата хлорида кальция, которое оказалось на  $6 \pm 1$  Дж/(К.моль) меньше по сравнению с этой реакцией в массивном состоянии. Это означает, что при переходе из газовой фазы в связанное состояние в дисперсном дигидрате молекулы воды теряют меньше степеней свободы, чем при образовании массивного дигидрата. Данный эффект проявляется в понижении парциального давления паров воды над дисперсным гидратом соли по сравнению с массивным при одинаковой температуре. Таким образом, вода в дисперсном гидрате более подвижна, чем в массивном, что может служить причиной обнаруженного нами ранее уменьшения давления, при котором образуется дисперсный дигидрат хлорида кальция.

*Работа поддержана Междисциплинарным интеграционным проектом СО РАН № 22.*



## НОВЫЙ ТРОЙНОЙ ОКСИД СИСТЕМЫ Sr-Bi-Ni-O

Новицкая М.В., Махнач Л.В., Паньков В.В.  
БГУ, ул. Ленинградская, д.14, Минск, 220030  
MVNovitskaya@gmail.com

На сегодняшний день не прекращаются исследования по поиску и внедрению новых материалов в электрохимические устройства. В этой связи весьма интересны перовскитоподобные многокомпонентные оксиды систем Sr-Bi-Me-O, где Me — переходный металл. Изучение системы Sr-Bi-Ni-O весьма перспективно, так как в этой системе (по аналогии с системами Cu, Co, Fe, Cr, Mn) следует ожидать получения многокомпонентных оксидов не только со сверхпроводящими свойствами, но и пригодных для изготовления оксидных топливных элементов и мембранных устройств.

В ходе наших исследований было установлено, что в системе Sr-Bi-Ni-O происходит образование тройного перовскитоподобного оксида  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{NiO}_{4.79}$ , обладающего интересными электропроводящими свойствами.

Синтез образца проводился по обычной керамической технологии нитратным методом, заключительная стадия обжига протекает при температурах  $\sim 1100\text{-}1150^\circ\text{C}$  в кислороде в течение 20 – 30 часов. Рентгеноструктурное исследование образца определило объемноцентрированную тетрагональную элементарную ячейку со следующими параметрами:  $a = 5.0358(1)$ ,  $c = 17.520(4)$  Å. С помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда определена кристаллическая структура полученного соединения, которая является комбинацией двух структурных типов – типа NaCl (фрагмент включает атомы Bi, Sr, O) и типа перовскита (фрагмент включает атомы Ni, Sr, O).

На рис.1. представлены зависимости удельного сопротивления  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{NiO}_{4.79}$  от температуры при нагревании и охлаждении на воздухе. Так, на участке нагревания 20 -  $220^\circ\text{C}$  зависимость  $\rho(T)$  линейна и носит металлический характер. В интервале  $\sim 220 - 420^\circ\text{C}$  значения  $\rho$  несколько уменьшаются, а при нагревании образца от  $\sim 420^\circ\text{C}$  до  $725\text{-}790^\circ\text{C}$  удельное сопротивление резко возрастает. При дальнейшем нагревании образца до  $\sim 950\text{-}970^\circ\text{C}$  величина  $\rho$  довольно резко уменьшается. Очевидно, что резкое возрастание  $\rho$  при  $\sim 420^\circ\text{C} < T < 950\text{-}970^\circ\text{C}$  связано с кислородной десорбцией образца. С увеличением кислорододефицита также растет концентрация кислородных вакансий в исследуемом оксиде. При достижении определенных значений температуры и соответствующих значений O-вакансий в окружающей атмосфере происходит, видимо, их структурное упорядочение, что и приводит к резкому уменьшению  $\rho$ . С охлаждением образца образовавшаяся упорядоченная структура перестраивается постепенно, в виду чего наблюдается гистерезис, т.е. линия охлаждения  $\rho(T)$  не совпадает с линией нагревания. Небольшой максимум при  $\sim 220^\circ\text{C}$  в температурной области, где величина кислорододефицита образца еще постоянна, возможно, связан с упорядочением имеющихся вакансий кислорододефицитного образца.

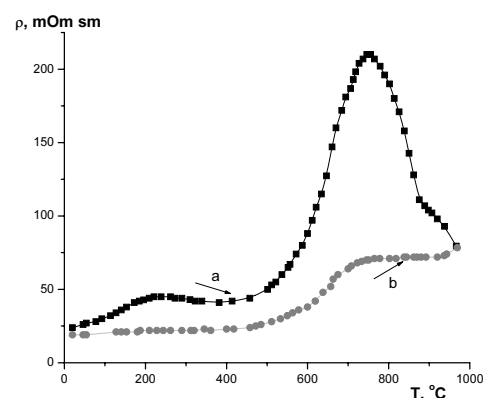


Рис. 1. Кривые зависимости удельного сопротивления  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{NiO}_{4.79}$  от температуры (а — кривая нагревания, б — кривая охлаждения).

## ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ CaF<sub>2</sub> – LnSF (Ln = La – Er).

Розенберг Е.С., Солодовников А.О., Бойко А.Н., Михалкина О.Г.  
ТюмГУ, ул. Семакова 10, Тюмень, 625003.  
solodovnikov@inbox.ru

Фториды щелочноземельных и фторсульфиды редкоземельных металлов являются перспективными материалами для твердотельных лазеров и сцинтилляторов.

В системах CaF<sub>2</sub> – LnSF (Ln = La – Er) образуются соединения CaLn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub>.

Системы CaF<sub>2</sub> – LnSF (Ln = La – Er) изучены методами физико-химического анализа.

Фазовые диаграммы CaF<sub>2</sub> – LnSF (Ln = La – Er) качественно подобны. Во всех системах образуется единственный сложный сульфид состава CaLn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (1CaF<sub>2</sub> : 2LnSF). Соединения CaLn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> имеют тетрагональную структуру пр. гр. 14/mmm. С изменением радиуса Ln<sup>3+</sup> происходит закономерное уменьшение параметров э.я. CaLn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (таблица 1).

На основе соединения CaLn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> не обнаружено образования заметных областей гомогенности. Соединения не имеют полиморфных модификаций и устойчивы до температуры конгруэнтного плавления. В системах наблюдается закономерное уменьшение температур плавления образующихся соединений CaLn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub>.

Соединения CaLn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> разбивают системы CaF<sub>2</sub> – LnSF (Ln = La – Er) на две подсистемы эвтектического типа CaF<sub>2</sub> – CaLn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> и CaLn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> – LnSF, в которых происходит понижение температур плавления эвтектик, и состав эвтектик смещается к координате LnSF.

Таблица 1.

Параметры элементарных ячеек соединений CaLn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub>,  
координаты эвтектики в системах CaF<sub>2</sub> – LnSF (Ln = La – Er).

Ln	CaF <sub>2</sub> – CaLn <sub>2</sub> S <sub>2</sub> F <sub>4</sub>		T <sub>пл</sub> CaLn <sub>2</sub> S <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , К	параметры э.я		CaLn <sub>2</sub> S <sub>2</sub> F <sub>4</sub> – LnSF	
	T <sub>пл</sub> , К	X, мол% LnSF		a, нм	c, нм	T <sub>плв</sub> , К	X, мол% LnSF
La	1595	30	1660	0.4009	1.9444	1570	83
Ce	1585	33	1650	0.3995	1.9430	1560	84
Pr	1575	36	1640	0.3989	1.9422	1550	85
Nd	1565	38	1630	0.3920	1.9280	1540	86
Sm	1550	42	1620	0.3916	1.9250	1530	89
Gd	1540	44	1615	0.3891	1.9125	1525	92
Dy	1530	45	1600	0.3865	1.9050	1510	96
Er	1510	47	1595	0.3832	1.8703	1505	97

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно педагогические кадры инновационной России» ГК П 646.*

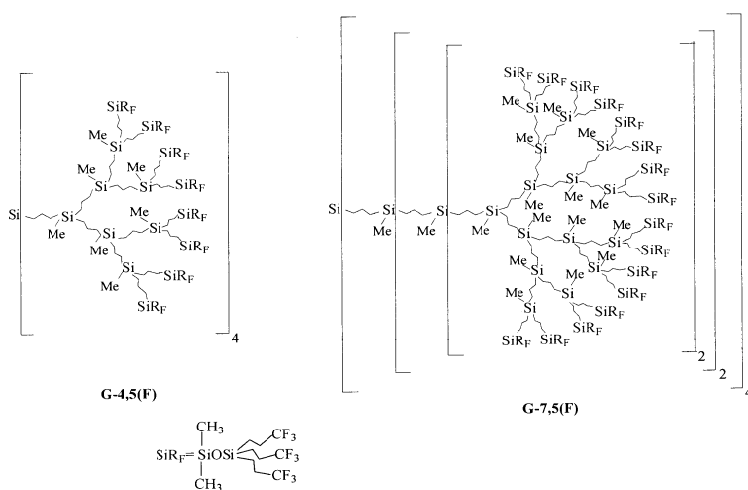
## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ВЫСОКИХ ГЕНЕРАЦИЙ

Самосудова Я.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н.

НИИ химии ННГУ им. Лобачевского, пр. Гагарина 23/5, Нижний Новгород, 603950  
[smirnova@ichem.unn.ru](mailto:smirnova@ichem.unn.ru)

В последнее время дендримеры – новый класс макромолекулярных соединений – привлекают особое внимание исследователей благодаря уникальной структуре и комплексу специфических физико-химических свойств. Сочетание в структуре дендримера фторуглеродного внешнего слоя и кремнийуглеводородного скелета позволяет рассматривать такие макромолекулы как систему ядро – оболочка и открывает широкие возможности в изучении особенностей поведения дендримеров.

Впервые методами адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 6-350 К и дифференциальной сканирующей калориметрии в области 300-500 К получены температурные зависимости теплоемкости  $C_p^o = f(T)$  карбосилановых дендримеров с фторированным внешним слоем молекулярной структуры {G-4.5(F), G-7.5(F)}.



Здесь G – обозначение генерации дендримера, а 4.5 и 7.5 – номер генерации. В области 200-230 К для G-4.5(F) и 195-235 К для G-7.5(F) выявлено расстеклование аморфной части полимера, определены его стандартные термодинамические характеристики. Полученные значения величин были проанализированы с учетом данных состава и строения соединений, а также сопоставлены с соответствующими значениями для других изученных ранее карбосилановых дендримеров. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоёмкость  $C_p^o(T)$ , энтальпия  $H^o(T) - H^o(0)$ , энтропия  $S^o(T)$ , остаточная (нулевая) энтропия  $S^o(0)$  и функция Гиббса  $G^o(T) - H^o(0)$  в интервале от  $T \rightarrow 0$  до 500 К; а также оценена стандартная энтропия образования дендримера при  $T = 298.15$  К.

Низкотемпературная ( $T \leq 50$  К) теплоёмкость рассчитана на основе теорий теплоемкости твердых тел Дебая и Тарасова, оценена топология структуры дендримеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 08-03-00214).

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{SrEr}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$ И ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРОШКА $\text{SrEr}_{2-x}\text{Dy}_{x+2}\text{S}_4$ .

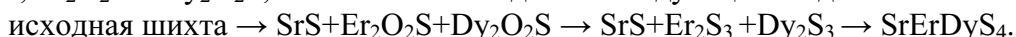
Солодовников А.О., Андреев О.В., Пономарева Е.А.  
ТюмГУ, ул. Семакова 10, Тюмень, 625003.  
solodovnikov@inbox.ru.

Изучение системы  $\text{SrEr}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$  вызывает интерес в связи с возможностью создания лазерных материалов, работающих в ИК-диапазоне. Соединения  $\text{SrEr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrDy}_2\text{S}_4$  имеют ромбическую структуру, плавятся конгруэнтно, не имеют полиморфных модификаций. Фаза  $\text{SrEr}_2\text{S}_4$  выбрана как основа потенциального лазерного материала, а ионы  $\text{Dy}^{3+}$  как ионы активаторы.

Впервые построена фазовая диаграмма системы  $\text{SrEr}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$ , которая относится к системам с образованием неограниченного твердого раствора между исходными соединениями. Все образцы, охлажденные из расплава и отожженные при температуре 1620 К, гомогенны. Происходит линейное изменение параметров ячейки, которое хорошо согласуется с законом Vegarda (таблица). Микротвердость образцов изменяется от 3700 до 3500 мПа, проходя через максимум (4100 мПа) при 45 мол.%  $\text{SrDy}_2\text{S}_4$ . В соответствии с правилом Курнакова имеется максимум, смещенный в сторону твердой фазы. Положение линий солидуса и ликвидуса определено методом визуально-политермического анализа, при полном переходе проб образцов в жидкое состояние. Линии были описаны полиномами второй степени.

Актуально получение порошка в активном состоянии для прессования, что определено для модельного состава  $\text{SrErDyS}_4$ . Исходную шихту готовили двумя способами: механическим перемешиванием исходных оксидов и из оксидов стронция, эрбия и диспрозия, полученных термическим разложением при 1170-1270 К совместно закристиализованных нитратов. Синтез фазы проводили путем пропускания при 1000° С постоянного потока  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CS}_2$  со скоростью 0.8 л/ч сквозь слой эквивалентных количеств шихты.

Анализ рентгенограмм проб, отобранных на различных этапах обработки шихты, показал, что образование фазы  $\text{SrErDyS}_4$  из оксидов протекает через промежуточные продукты  $\text{SrS}$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$  и  $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ , это позволяет выделить следующие стадии:



Рентгенограмма порошка состава  $50\text{SrEr}_2\text{S}_4 - 50\text{SrDy}_2\text{S}_4$ , полученного из соосажденных оксидов в течение 7 часов имеет ромбическую структуру и параметры элементарной ячейки, которые приведены в таблице. При смешении товарных оксидов ромбической структуры желаемого результата добиться не удалось из-за большого размера частиц (20-30мк).

Таблица 1. Кристаллохимические и физико-химические характеристики фаз  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$ .

Соединение	СТ	Сингония	$r\text{Ln}^{3+}$ , нм	Параметр элементарных ячеек, нм			Н, МПа	Т пл, К
				a	b	c		
$\text{SrEr}_2\text{S}_4$	$\text{CaFe}_2\text{O}_4$	Ромбич.	0.0890	1.188	1.419	3.97	3700	2040
$50\text{SrEr}_2\text{S}_4 - 50\text{SrDy}_2\text{S}_4$	$\text{CaFe}_2\text{O}_4$	Ромбич.		1.190	1.423	3.97	4170	2020
$\text{SrDy}_2\text{S}_4$	$\text{CaFe}_2\text{O}_4$	Ромбич.	0.0912	1.193	1.428	3.98	3500	1990

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК П 646.*

# ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОДИНЕНИЙ Pd (II) и Pt(II)

С.В. Сысоев, Г.И. Жаркова, И.К. Игуменов  
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
tv@niic.nsc.ru

Летучие координационные соединения хелатного типа с органическими лигандами, такие как β-дикетонаты, β-иминокетонаты, дитиокарбаматы металлов, являются перспективными предшественниками для получения металлических, оксидных и сульфидных функциональных слоев методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Подобные соединения обладают достаточно высоким давлением пара при относительно невысоких температурах, термической устойчивостью при температурах парообразования, стабильностью при хранении и т.д. В данной работе, на примере соединений платины и палладия, рассмотрена зависимость основных физико-химических свойств (давление пара, термическая стабильность) от природы лиганда, природы концевых заместителей в лиганде и наличия структурной изомерии в комплексах с асимметричными лигандами.

Методом потока в квазиравновесных условиях измерены зависимости давления насыщенного пара от температуры над твердыми β-иминокетонатами палладия, *цис*- и *транс*-модификациями трифторацетилацетонатов Pd (II) и Pt(II). Термодинамические характеристики процесса сублимации приведены в таблице. Также как и для β-дикетонатов, введение фторсодержащих концевых заместителей приводит к увеличению летучести и термической стабильности соединений. Замена водорода на метильную группу при азотном донорном атоме тоже увеличивает давление пара, но при этом ухудшается термическая устойчивость соединения. Приведенные данные сопоставлены с ранее полученными результатами для других рассматриваемых соединений этого типа.

Соединение	$\ln p(\text{атм.}) = A - B/T$		$\Delta H^\circ(T)$ кДж/моль	$\Delta S^\circ(T)$ Дж/мольК	Интерв. $T^\circ \text{C}$
	A	B			
Pd(i-acac) <sub>2</sub>	25.50	15450	128 ± 6	212±13	150-200
Pd(mi-acac) <sub>2</sub>	22.15	13040	108 ± 8	184±20	109-170
<i>транс</i> -Pd(i-ptac) <sub>2</sub>	26,66	14700	122 ± 2	222±5	108-180
<i>транс</i> -Pd(i-tfac) <sub>2</sub>	23.94	13440	112± 2	199±5	109-170
Pd(i-dpm) <sub>2</sub>	24.27	14890	124± 6	202±13	130-190
<i>цис</i> - Pt(tfac) <sub>2</sub>	23.05	12710	106± 2	192±4	110-171
<i>транс</i> - Pt(tfac) <sub>2</sub>	25.04	14120	117± 2	208±4	110-171
<i>цис</i> + <i>транс</i> Pd(tfac) <sub>2</sub>	25.34	13890	116± 1	211±2	109-165

*Работа выполнена при поддержке интеграционного междисциплинарного проекта N97 "Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники"*

## ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



<sup>1</sup>Тарасова А.Ю., <sup>1</sup>Исаенко Л.И., <sup>2</sup>Мельникова С.В., <sup>1</sup>Пашков В.М.

<sup>1</sup>ИГМСО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск 630090

<sup>2</sup>ИФ им. Л.В. Куренского СО РАН, Красноярск, 660036,

sandra-shm@rambler.ru

Использование лазерных диодов для селективной накачки активных сред на основе кристаллов, легированных редкоземельными ионами, стимулирует поиск новых кристаллических матриц с узкими фононными спектрами, в которых минимальны тепловые потери, а излучательные процессы имеют высокий квантовый выход. Такие кристаллы представляют практический интерес как активные среды для лазеров среднего инфракрасного и видимого диапазонов излучения, телекоммуникационных усилителей и линий оптической связи.

Кристаллы семейства  $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$  можно отнести к числу новых лазерных матриц, пригодных для активации редкоземельными элементами. Они имеют узкий фононный спектр ( $<150 \text{ см}^{-1}$ ), благодаря которому излучение может продвигаться в средний ИК-диапазон (вплоть до 10 мкм), в отличие от традиционных оксидных, фторидных и сульфидных систем, применяемых в настоящее время, но позволяющих получить ИК-излучение только до 5 мкм.

Синтез кристаллов осуществляли из хлоридных солей высокой чистоты. Исходные реагенты марки «х.ч.»  $PbBr_2$  и «ос. ч»  $KBr$ ,  $RbBr$  очищали многократной перекристаллизацией с удалением загрязненных частей. Кристаллы выращивали методом Бриджмена с линейным температурным градиентом в ростовой зоне около  $20^\circ/\text{см}$ . Скорость движения ампулы в холодную зону составляла 1–4 мм/сутки.

Наши данные показали, что при замещении атомов калия на атомы рубидия существуют области твердых растворов с различными кристаллографическими структурами. При изменении состава твердых растворов  $0.35 \leq x \leq 1$  соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, при  $0 \leq x \leq 0.3$  в тетрагональной. В моноклинных кристаллах наблюдаются оптические неоднородности – система двойников, возникающих в результате сегнетоэластического фазового перехода. Но температурная граница фазового перехода существенно зависит от состава. Следовательно, условия образования дефектов последовательно изменяются при изменении  $x$ .

Используя ситуацию, при которой наблюдается небольшая разница между температурой плавления и температурой фазового перехода, наблюдаемая при  $x = 0.5$ , была проведена кристаллизация из переохлажденного расплава в температурной области существования только моноклинной фазы, минуя ромбическую. Таким способом удалось избежать фазовый переход и образование сегнетоэластических двойников. В результате такого эксперимента получены монокристаллы  $K_{0.5}Rb_{0.5}Pb_2Br_5$  хорошего оптического качества с хорошим коэффициентом внедрения РЗЭ в кристаллическую решетку, на уровне 0.15, достаточным для эффективной генерации лазерного излучения [1].

[1] L. I. Isaenko, A. A. Merkulov, S. V. Melnikova, V. M. Pashkov and A. Yu. Tarasova // *Crystal Growth & Design*. 2009. 9 (5). pp 2248–2251 March 6.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 34.*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ЛЕТУЧИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

<sup>1</sup>Украинцева Э.А., <sup>2</sup>Солдатов Д.В.

<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Guelph, 50 Stone Road, Guelph, Canada

elissa@niic.nsc.ru

Несколько серий соединений включения комплексов металлов с летучими растворителями исследованы путем изучения температурной зависимости равновесного давления пара компонента-гостя при диссоциации этих соединений. Давление измеряли статическим методом с использованием мембранного нуль-манометра ложечного типа. Исследованы следующие соединения включения:

1.  $[\text{Mpy}_4(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{py}$  (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg) характеризуются (за исключением соединения с медью) тем, что комплекс-хозяин не существует в виде самостоятельной фазы, а молекула его реализуется лишь в составе соединения включения (явление контактной супрамолекулярной стабилизации).
2.  $[\text{Mpy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{py}$  (M = M(II) = Mn, Fe, Co, Ni) разлагаются с образованием хозяина, а того же состава соединения с Cu, Cd отщепляют на первой ступени диссоциации две молекулы гостя и две молекулы координированного пиридина.
3.  $[\text{M}(4\text{-MePy})_4(\text{NCS})_2] \cdot y\text{MePy}$  M = Ni (y = 0 - 1), Cu (y = 2/3), Zn (y = 1). Система с никелем является единственной из исследованных нами, в которой давление пара гостя является функцией не только температуры, но и состава твердой фазы.
4.  $[\text{Fe}[\text{Py}_3\text{Cl}_3] \cdot \text{py}]$ , комплекс-хозяин нестабилен, на первой ступени диссоциации отщепляются молекула гостя и одна молекула координированного пиридина.
5.  $[\text{CuPy}_4(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{G}$  G = бензол, пиридин, тетрагидрофуран, хлороформ..
6.  $[\text{Ni}(\text{DBM})_2\text{Py}_2] \cdot 2\text{G}$  DBM = дибензоилметанат-анион ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCO}_6\text{H}_5^-$ ); G = ацетон, пиридин, тетрагидрофуран, хлороформ
7.  $[\text{M}(\text{DBM})_2(\text{bipy})] \cdot 2\text{G}$  M = Ni, Zn ; G = бензол, хлорбензол, толуол; соединения представляют собой координационные полимеры и характеризуются медленным установлением равновесного давления пара гостя над ними.
8.  $[\text{Ni}(\text{DBM})_2(4\text{-MePy})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ .

Исследованные соединения, за исключением  $[\text{Ni}(4\text{-MePy})_4(\text{NCS})_2] \cdot y(4\text{-MePy})$ , являются соединениями постоянного состава, а равновесия – моновариантными. На кривых температурных зависимостей давления пара гостя наблюдаются один или два излома, обусловленные инконгруэнтным плавлением соединений включения и их полиморфными превращениями. Последние характерны для наиболее стабильных соединений включения комплексов железа, никеля и меди. Из найденных экспериментально зависимостей  $\log p - 1/T$  рассчитаны изменения стандартных энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала процессов диссоциации (образования) рассматриваемых соединений включения. Изменения энтальпий диссоциации, отнесенные к моллю газообразного гостя, лежат в интервале 76.0 – 31.3 кДж. Первое значение относится к процессу  $1/2[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2] \cdot 2\text{Py}_{\text{тв}} = 1/2[\text{NiPy}_4(\text{NCO})_2]_{\text{тв}} + \text{Py}_{\text{газ}}$ , второе – к процессу  $1/2[\text{Ni}(\text{DBM})_2\text{Py}_2] \cdot 2(\text{CHCl}_3)_{\text{тв}} = 1/2[\text{Ni}(\text{DBM})_2\text{Py}_2]_{\text{тв}} + \text{CHCl}_3_{\text{газ}}$ .

В целом проведенное исследование свидетельствует о том, что конкретные значения термодинамических параметров зависят как от природы комплекса-хозяина (металл, анион, лиганд), так и от природы компонента-гостя.

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДНОЙ КЕРАМИКИ $\text{BaSm}_2\text{S}_4\text{-Tm}_2\text{S}_3$ и $\text{CaSm}_2\text{S}_4\text{-Gd}_2\text{S}_3$

Ушакова Ю.Н., Калинина Л.А., Михайличенко Т.В., Ширшикова М.Н., Юрлов И.С.  
*Вятский государственный университет, ул. Московская 36, Киров, 610000*  
juliaushakova@rambler.ru

Взаимодействие полуторных сульфидов РЗМ с сульфидами II-A группы ведет к образованию тиолантаноидов с общей формулой  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$ , которые кристаллизуются в различных структурных типах (СТ). Тиолантаноиды бария ( $\text{Ln: Nd}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$ ) кристаллизуются в орторомбической структуре типа  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . Тиолантаноиды кальция подгруппы церия диморфны: высокотемпературная модификация кристаллизуется в решётке типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , низкотемпературная модификация характеризуется как дефектная фаза, структурный тип которой не установлен. Для этих структур не характерны плотнейшие упаковки как по катионам, так и по анионам. Судя по величинам ионной плотности, наиболее вероятно, что в них реализуется дефектообразование по Шоттки. Легирование этих тернарных соединений бинарными компонентами в малых количествах, в принципе, должно приводить к улучшению проводимости твёрдых растворов.

Авторами исследованы электролитические свойства сульфидной керамики тройных систем  $\text{BaSm}_2\text{S}_4\text{-Sm}_2\text{S}_3\text{-Tm}_2\text{S}_3$ ,  $\text{BaSm}_2\text{S}_4\text{-BaS-Tm}_2\text{S}_3$  и  $\text{CaSm}_2\text{S}_4\text{-Sm}_2\text{S}_3\text{-Gd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CaSm}_2\text{S}_4\text{-CaS-Gd}_2\text{S}_3$  вблизи тернарных соединений  $\text{BaSm}_2\text{S}_4$  (СТ  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ) и  $\text{CaSm}_2\text{S}_4$  ( $\text{Th}_3\text{P}_4$ ).

Синтез сульфидной керамики проводился методом высокотемпературных реакций в потоке сероуглерода из оксидных прекурсоров. Прекурсоры были получены с привлечением керамической, криохимической и золь-гель технологий с последующим гомогенизирующим отжигом.

Аттестацию образцов и изучение керамических свойств проводили методами РФА, электронной сканирующей спектроскопии, седиментационного анализа, пикнометрии. Плотность синтезированной сульфидной керамики достаточно высока: 92-98% от теоретической в зависимости от состава твердых электролитов (ТЭ). Электролитические свойства изучались методами кондуктометрии, импеданс-спектроскопии, потенциостатической хроноамперометрии, поляризационным методом Хебба-Вагнера, различными модификациями метода ЭДС, методом Тубандта, методом радиоактивных изотопов.

Изучение зависимости электропроводности, коэффициентов диффузии, ионных и электронных чисел переноса от состава вблизи исследованных тернарных соединений позволило определить наличие и границы области твердых растворов бинарных сульфидов в соответствующих тернарных и предложить возможные механизмы дефектообразования и ионного переноса. Сопоставление концентрационной зависимости всех изученных свойств, включая термодинамические характеристики образования твердых растворов, подтверждают вакансионный механизм дефектообразования с преимущественно сульфид – ионным переносом.

Сопоставительный анализ электролитических свойств сульфидной керамики со структурой  $\text{Th}_3\text{P}_4$  и  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  показал, что свойства элементов в большей степени зависят от веса f-состояния лантаноидов, нежели от структуры исследуемых электролитов.

Слабое влияние структуры на транспортные свойства можно объяснить тем, что реализованные кристаллические решетки хоть и не изоструктурны, но изотипны, а радиус миграции ионов серы в исследованных ТЭ с различными СТ практически одинаков.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», Государственный контракт № П982*



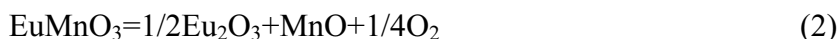
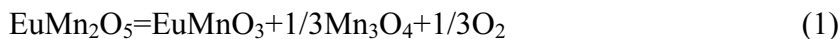
## ***p-T-x* ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Eu-Mn-O**

Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Балакирев В.Ф.  
ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, г. Екатеринбург, 620016  
elalisa100@mail.ru

При изучении влияния давления кислорода на фазовые равновесия в системе Eu-Mn-O использовали статический метод, в сочетании с рентгенофазовым анализом. Эксперимент проводили в вакуумной циркуляционной установке, в интервале температур 973-1673 К и давлении кислорода  $21 \cdot 10^{-16}$  кПа. На основании полученных данных построена *p-T-x* диаграмма исследуемой системы, которая представлена проекцией изобарического разреза при давлении кислорода, соответствующем воздуху, проекцией изотермического разреза при температуре 1173 К, проекцией диаграммы состояния системы при 1173 К в координатах “состав-давление кислорода”, проекцией диаграммы состояния на координатную плоскость “давление кислорода - обратная температура” и проекцией на треугольник составов Гиббса, когда в качестве компонентов выбраны составляющие ее элементы.

На диаграмме зафиксировано 16 фазовых областей в которых в равновесии с газовой фазой находятся: 1- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{EuMnO}_3$ , 2-  $\text{EuMnO}_3$  и  $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ , 3-  $\text{EuMnO}_3$  и  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ , 4- $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  и  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ , 5-  $\text{EuMnO}_3$  и  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ , 6-  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  и  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , 7-  $\text{EuMnO}_3$  и  $\text{MnO}$ , 8-  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}$ , 9-  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}$ , 10-  $\text{Eu}$  и  $\text{Mn}$ , 11- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ , 12-  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{EuMnO}_3$ , 13-  $\text{EuMnO}_3$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 14-  $\text{EuMnO}_3$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 15- $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 16-  $\text{Mn}$ ,  $\text{Eu}$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Изучаемые нами моновариантные равновесия (области 12 и 14, соответственно), описываются уравнениями реакций:



Выявлены температурные зависимости давления кислорода для этих реакций, вычислены изменения термодинамических параметров при реакции образования из элементов соединений  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{EuMnO}_3$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ и государственной поддержки научных школ (грант НШ-408.2008.3), с привлечением оборудования ЦКП “Урал – М”.*

## ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-Pb В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

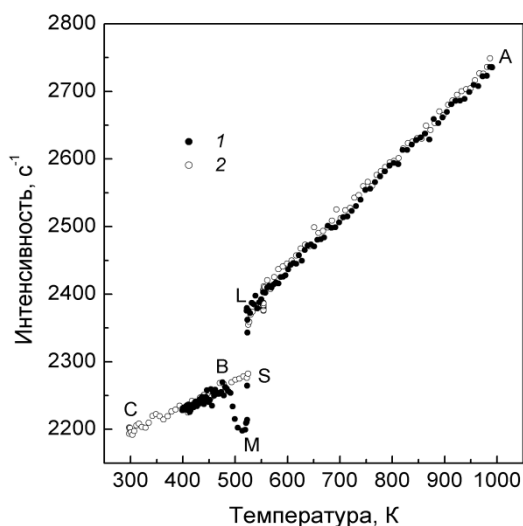
<sup>1</sup>Хайрулин Р.А., <sup>1</sup>Станкус С.В., <sup>1</sup>Савченко И.В., <sup>2</sup>Склярчук В.М., <sup>2</sup>Плевачук Ю.А.

<sup>1</sup>ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>Львовский национальный университет им. Ивана Франко, г. Львов, Украина  
kra@itp.nsc.ru

Одна из двух эвтектик, кристаллизующихся в системе магний-свинец (83 ат. % Pb), имеет достаточно низкую температуру затвердевания  $T_L = 521.9$  К. Это, а также высокое содержание свинца, делает расплавленную эвтектику перспективной для использования в качестве теплоносителя в ядерных энергетических установках. Однако термические свойства системы Mg-Pb в твердом и жидком состояниях и их изменения при кристаллизации исследованы недостаточно подробно, что затрудняет анализ перспектив использования сплава  $Pb_{83}Mg_{17}$  как охлаждающей жидкости.

Целью данной работы было экспериментальное исследование температурных и межфазных изменений плотности и коэффициентов теплового расширения «низкотемпературной» (83.06 ат. % Pb) и «высокотемпературной» (19.11 ат. % Pb) эвтектик системы Mg-Pb в интервале 293–1000 К твердого и жидкого состояний. Измерения проводились методом просвечивания образцов узким пучком гамма-квантов (гамма-метод). Некоторые первичные экспериментальные данные представлены на рисунке.



*Типичные результаты измерений температурной зависимости интенсивности излучения, прошедшего через образец эвтектики  $Mg_{83.06}Pb_{16.94}$ . 1 – охлаждение, 2 – последующий нагрев. AL – жидкое состояние, LM – кристаллизация в метастабильную  $\beta'$ -фазу, MB – распад  $\beta'$ -фазы, CB и CS – твердое состояние, SL – плавление.*

В результате работы получены аппроксимационные зависимости для плотности твердых и жидких фаз. Разработаны таблицы температурных зависимостей термических свойств сплавов во всем интервале измерений и оценены их погрешности. Впервые определены изменения удельного объема при плавлении–кристаллизации эвтектик. Показано, что различия в величинах объемных изменений, полученных при плавлении и кристаллизации низкотемпературной эвтектики, связаны с образованием метастабильной  $\beta'$ -фазы. Рассмотрены вопросы расчета плотности сплавов в аддитивном приближении при различном выборе компонентов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №09-08-90416-Укр\_ф\_а).*

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ Sm-Se

Харитонцев В.Б., Халиков А.И., Андреев О.В.  
ТюмГУ, ул.Семакова 10, Тюмень, 625003  
vladworld86@mail.ru

Самарий с селеном образует фазы: SmSe, Sm<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, Sm<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, SmSe<sub>2</sub>. Интерес к соединениям вызван существованием в них изоструктурных (NaCl—NaCl) фазовых электронных переходов «полупроводник–металл» под действием всестороннего давления. Получение селенидов самария прямым методом из металлического самария и элементарного селена позволяет нарабатывать образцы до сот. граммов. Методом дифференциально-термического и рентгенофазного анализа изучено взаимодействие металлического самария с селеном, находящихся в запаянной кварцевой ампуле в различных мольных соотношениях. Выявлены температурные интервалы взаимодействия и последовательность фазообразований в системе Sm-Se, при различных соотношениях компонентов и температурных режимов обработки шихты.

В процессе нагрева, при переходе селена в жидкость при 217°С проявляется тепловыделение, в связи с взаимодействием селена с металлическим Sm. Для соотношения 1Sm:2Se имеется один экзотермический пик. Для пропорций 1Sm:1Se; 3Sm:4Se; 2Sm:3Se присутствуют несколько пиков. Гетерогенные реакции между металлом и жидким или парообразным селеном протекают через стадию диффузии атомов металла и селена с образованием селенидных фаз.

Исходные соотношения атомов элементов	Фазовый состав шихты после обработки		
	Отжиг при 500°С 300 часов	Отжиг при 800°С 200 часов	Отжиг при 1000°С 100 часов
1Sm : 1Se	SmSe <sub>2</sub> -33%; SmSe-36%; Sm(металлич)	SmSe-29%; γ-фаза(Sm <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> - Sm <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> )-61%; Sm(металлич)	γ-фаза(Sm <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> - Sm <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> ); Sm(металлич)
3Sm : 4Se	γ-Sm <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> -71%; SmSe <sub>2</sub> -25%; Sm(металлич)	γ-фаза(Sm <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> - Sm <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> ); Sm(металлич)	γ-Sm <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>
2Sm : 3Se	SmSe <sub>2</sub> -90%; Sm(металлич)	α-Sm <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	γ-Sm <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
1Sm : 2Se	SmSe <sub>2</sub>	SmSe <sub>2</sub>	SmSe <sub>2</sub>

В соотношении 1Sm:2Se при температурах отжига 500°С, 800°С, 1000°С получается только фаза SmSe<sub>2</sub>. При температуре 500°С фаза SmSe<sub>2</sub> образуется в заметных количествах в других соотношениях 1Sm:1Se; 3Sm:4Se; 2Sm:3Se. Для соотношения 2Sm:3Se при 800°С впервые была получена низкотемпературная модификация α-Sm<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Термообработка шихты 2Sm:3Se, 3Sm:4Se при 1000°С приводит к гомогенизации образца. В образцах соотношений 1Sm:1Se и 3Sm:4Se наблюдается многофазность. Металлический самарий сохраняется в центре зерен и может возгоняться на стенки по трещинам в зернах. Разделение фаз не приводит к гомогенизации.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК П 646*

# ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $\text{SmL}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ ( $\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}$ )

<sup>1</sup>Брылева Ю.А., <sup>1,2</sup>Кокина Т.Е., <sup>2</sup>Клевцова Р.Ф., <sup>2</sup>Усков Е.М., <sup>2</sup>Глинская Л.А.,  
<sup>2</sup>Ларионов С.В.

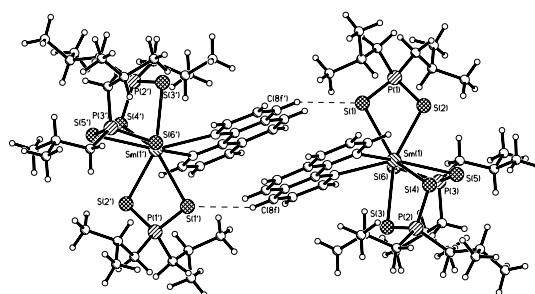
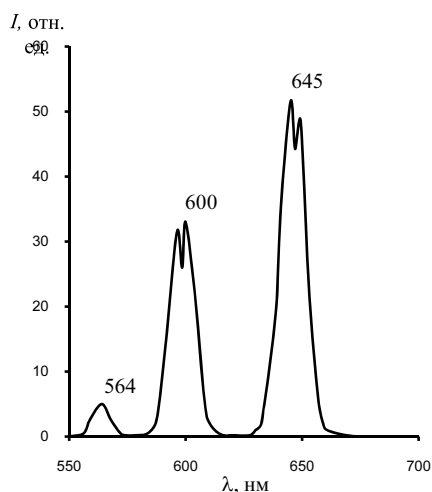
<sup>1</sup>НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

kokina@niic.nsc.ru

Перспективными лигандами для синтеза люминесцирующих комплексов лантаноидов являются серосодержащие органические анионы, имеющие группы  $\text{ES}_2^-$  ( $\text{E} = \text{C}, \text{P}$ ). Ранее получены комплексы  $\text{LnL}(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ;  $\text{L} = \text{Phen}, 2,2'\text{-Bipy}$ ) [1].

Мы обнаружили, что комплексы  $\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$  (**I**) и  $\text{Sm}(2,2'\text{-Bipy})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$  (**II**) в твердом виде обладают фотолюминесценцией (ФЛМ) при 300 К и  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм, характерной для иона  $\text{Sm}^{3+}$ . В соли  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при тех же условиях в видимой области спектра ФЛМ не обнаружена. В спектре комплекса **I** наблюдаются три полосы, соответствующие переходам  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ ,  $\rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ ,  $\rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  с  $\lambda_{\text{max}} = 564, 600, 645$  нм соответственно (рис.) Наибольшей интенсивностью ( $I$ ) обладает полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 645$  нм. Спектр ФЛМ **II** аналогичен спектру комплекса **I**, однако  $I$  всех трех полос приблизительно в четыре раза слабее.



При испарении раствора комплекса **I** в  $\text{MeCN}$  получены монокристаллы соединения  $\text{Sm}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3 \cdot \text{MeCN}$  (**III**). По данным РСА кристаллическая структура **III** построена из молекул одноядерного комплекса **I** и молекул  $\text{MeCN}$ . Координационный полиэдр атома  $\text{Sm}$  – тетрагональная антипризма  $\text{N}_2\text{S}_6$ . Наличие межмолекулярных контактов (на уровне ван-дер-ваальсовых взаимодействий) и слабой водородной связи ( $\text{S} \dots \text{H}$ ) приводят к образованию димерных ансамблей из молекул комплекса **I** (рис. 1). Молекулы  $\text{MeCN}$  размещаются в полостях между молекулами комплекса. Можно предположить, что строение комплекса **II** подобно.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности дальнейшего синтеза, исследования структуры и ФЛМ комплексов лантаноидов с серосодержащими лигандами, имеющими донорную группировку  $\text{PS}_2^-$ , и азотистыми гетероциклами.

[1]. Варанд В.Л., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Ларионов С.В. //Координац. химия. 2000. Т. 26, № 11. С. 869–877.

# ЛОКАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ В ЛИТИЙПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ НИТРИЛОВ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

<sup>1</sup>Эркабаев А.М., <sup>1</sup>Попов С.Э., <sup>2</sup>Бушкова О.В., <sup>2</sup>Ярославцева Т.В., <sup>3</sup>Корякова О.В.

<sup>1</sup>УрГУ им. А.М. Горького, пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083,

<sup>2</sup>ИВТЭ УрО РАН, ул. С. Ковалевской 20/22, г. Екатеринбург, 620990

<sup>3</sup>ИОС УрО РАН, ул. С. Ковалевской 20/22, г. Екатеринбург, 620990

E-mail: [ovbushkova@rambler.ru](mailto:ovbushkova@rambler.ru)

Электролиты литиевых источников тока представляют собой раствор соли лития в диполярном апротонном растворителе (жидкие электролиты), иногда с добавлением высокомолекулярных компонентов (гелевые электролиты); роль растворителя может играть и сама полимерная матрица (твердые полимерные электролиты). Все указанные типы электролитов по своей физико-химической природе являются растворами и различаются лишь спецификой растворителя. Растворенная соль образует сольватированные ионные частицы различного типа (локальные структуры), распределенные в объеме электролита. Сформированная таким образом микроскопическая структура электролита и определяет механизмы ионного переноса.

Установление локальных структур в жидких, гелевых и твердых полимерных электролитах осложняется ограниченностью экспериментальных методов применительно к некристаллическим системам. Оптимальным представляется подход, в котором экспериментальное изучение структуры опирается на данные расчетных методов. Первопринципные исследования позволяют определить устойчивость и микроскопические параметры локальных структур, образованных ионами соли и молекулами растворителя, а также рассчитать их колебательные спектры.

Нитрилсодержащие полимеры довольно часто используются для получения твердых полимерных электролитов. Известно, что пространственная конфигурация ближней сольватной оболочки катиона металла мало зависит от формы и размеров молекул растворителя. Поэтому, с целью упрощения расчетов, в качестве наиболее простого представителя ряда нитрилов, адекватно моделирующего их поведение при координации с ионами соли и к тому же позволяющего получить данные, легко поддающиеся экспериментальной проверке, был выбран ацетонитрил. Из стерических представлений была предположена возможность существования различных пространственных структур для сольватов  $\text{Li}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$ ,  $\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$  и сольватированных ионных пар  $\text{Li}^+\text{X}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$  ( $\text{X}=\text{Br}^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ). Расчет проводили в приближении Хартри-Фока-Рутана (RHF) с учетом корреляционных поправок Меллера-Плессе второго рода (MP2) с помощью комплекса программ US GAMESS [1]. Получены данные о составе, структуре и колебательных спектрах всех устойчивых частиц. Расчетные ИК-спектры сопоставлены с экспериментальными для растворов  $\text{LiX}$  ( $\text{X}=\text{Br}^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ) в ацетонитриле, а также сополимере акрилонитрила и бутадиена (40:60). Сочетание расчетных и экспериментальных методов позволяет однозначно идентифицировать локальные структуры в реальных электролитных системах, как жидких, так и полимерных.

*Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов», Целевой программы поддержки междисциплинарных проектов, выполняемых УрО РАН в содружестве с учеными СО РАН и ДВО РАН, а также Фонда содействия отечественной науке.*

[1]. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.

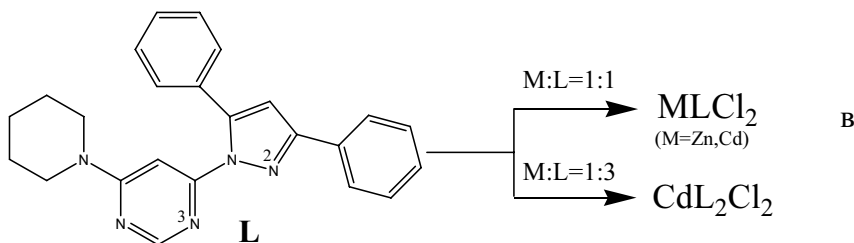
# КОМПЛЕКСЫ Zn(II) И Cd(II) С 4-(3,5-ДИФЕНИЛ-1H-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-6-(1-ПИПЕРИДИНИЛ)ПИРИМИДИНОМ, ОБЛАДАЮЩИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

<sup>1,2</sup>Виноградова К.А., <sup>1,2</sup>Бушуев М.Б., <sup>1</sup>Усков Е.М., <sup>3</sup>Кривопапов В.П.,  
<sup>3</sup>Москаленко Г.Г., <sup>1</sup>Наумов Д.Ю., <sup>1</sup>Первухина Н.В., <sup>1,2</sup>Шелудякова Л.А., <sup>1</sup>Ларионов С.В.  
<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090  
<sup>3</sup>НИОХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090  
kiossar@mail.ru

Важным направлением в создании функциональных материалов является получение новых люминесцирующих веществ. Большой интерес для создания органических светоизлучающих диодов (OLED) и сенсоров представляют гетероароматические соединения и комплексы металлов на их основе.

Цель работы – синтез комплексов Zn(II) и Cd(II) с гибридным пиразолилпиримидиновым лигандом – 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-(1-пиперидинил)пиримидином (L), исследование их строения и люминесцентных свойств. Особенностью L является наличие пиримидинового ядра, которое можно рассматривать как флуорофорный фрагмент, встречающийся в составе природных соединений.

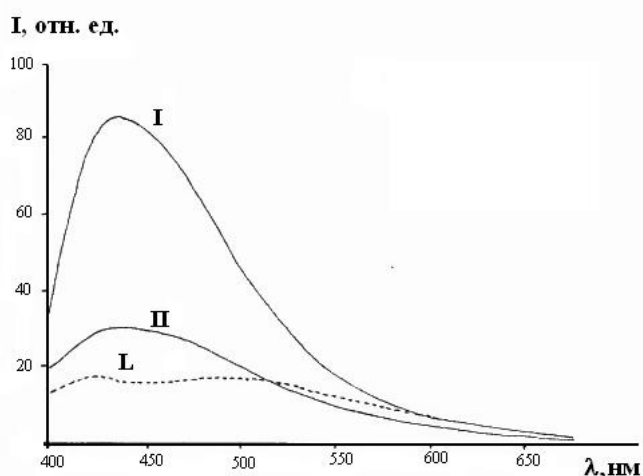
Получены комплексы ZnLCl<sub>2</sub> (I), CdLCl<sub>2</sub> (II), CdL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (III). Синтез комплексов I и II проводили этанольных растворах при соотношении концентраций M:L=1:1, комплекса III – при соотношении 1:3 (см. схему).



По данным РСА в одноядерном комплексе I молекулы L координируются к иону Zn<sup>2+</sup> бидентатно-циклическим способом атомами N<sup>3</sup> пиримидинового и N<sup>2</sup> пиразольного циклов. Степень сопряжения гетероароматических фрагментов координированных молекул L в I увеличивается по сравнению с некоординированными молекулами.

Соединения L, I – III обладают яркой фотолюминесценцией (ФЛМ) в видимой области. Спектры ФЛМ получены при 300 К и λ<sub>возб</sub> = 360 нм. Спектр ФЛМ L обладает двумя максимумами (λ<sub>1</sub> = 427 нм и λ<sub>2</sub> = 497 нм), для комплексов I, II наблюдается один максимум при λ = 437 нм (рис.). Интенсивность свечения комплексов I, II превосходит таковую для L в 5 и 1.7 раза, соответственно.

Следовательно, координация L ионами Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> приводит к увеличению яркости ФЛМ комплексов по сравнению с некоординированным L. Насколько нам известно, люминесцирующие комплексы с пиразолилпиримидинами получены впервые. Перспективен поиск новых люминесцирующих комплексов на основе пиразолилпиримидиновых лигандов.



## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ ( $\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$ ; $x = 0,0; 0,1; 0,5; 0,9$ и $1$ ) ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Гильдерман В.К., Антонов Б. Д  
ИВТЭХ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 г. Екатеринбург, 620219  
V.Gilderman@ihite.uran.ru

Данная работа является продолжением исследований структуры, электропроводности и коэффициента линейного термического расширения  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , легированного по обеим подрешеткам лантана и меди.

В работе приводятся результаты исследований структуры, коэффициентов термического расширения, электропроводности  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}; x = 0,0; 0,1; 0,5; 0,9$  и  $1$ ) в температурном интервале 293 – 1273 К на воздухе.

Образцы были приготовлены твердофазным синтезом. Исходными материалами служили  $\text{La}(\text{OH})_3$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  квалификации – «ч.»,  $\text{NiO}$  и  $\text{SrCO}_3$  – «осч.»,  $\text{CoO}, \text{Co}_2\text{O}_3$  - ч.д.а.».

Смесь оксидов и углекислого кальция смешивали в спиртовой среде в ступке в течение 1 ч.

Далее прессовали таблетки под давлением 196 мПа и проводили обжиг на воздухе в течение 1 ч. при температурах 1200, 1230 и 1350° С для составов  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Co}; x = 0,0; 0,1$  и  $0,5$ ),  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ni}; x = 0,1$  и  $0,5$ ;) и  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ni}; x = 0,9$  и  $1$ ), соответственно.

Рентгенофазовый анализ проводился на установке Rigaku  $D_{\text{max}}-2200$  в медном  $K_\alpha$  – излучении. Рентгенофазовый анализ  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}; x = 0,0; 0,1; 0,5; 0,9$  и  $1$ ) показал, что все образцы имеют фазу  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Открытая пористость находилась в интервале 1-7%

Коэффициент термического линейного расширения (КТЛР) образцов исследовали кварцевым dilatометром. Скорость нагрева образцов составляла 300° С в час. Коэффициент термического расширения определяли с помощью соотношения

$$\text{КТЛР}(\alpha) = (\nabla L/L)/\nabla T \quad (1)$$

КТЛР находится в диапазоне значений  $(14,9 - 6,8) \times 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> и зависит от величины и вида добавки.

Электропроводность исследовали четырехзондовым методом на постоянном токе. Зонды были изготовлены из платины.

Энергии активации электропроводности образцов определяли из следующего выражения:

$$\sigma_T = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

где  $E_a$  – энергия активации проводимости;  $\sigma_0$  – постоянная величина для образца исследуемого состава.

Энергия активации проводимости  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Co}, x = 0,0; 0,1$  и  $1$ ) и  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ni}; x = 0,0; 0,1; 0,5; 0,9$  и  $1$ ) мала и находится в интервале значений ( $E_a = 0,095 - 0,21$  эВ). Это характерно для прыжкового механизма проводимости. Энергия активации проводимости составов  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Co}; x = 0,5; 0,9$  и  $1$ ) несколько больше находится в интервале значений ( $E_a = 0,24 - 0,46$  эВ), что может быть связано с изменением стехиометрии по кислороду.

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ, МИКРОМОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $TlNd(MoO_4)_2$

<sup>1</sup>Гроссман В.Г., <sup>2</sup>Атучин В.В., <sup>1</sup>Базаров Б.Г.

<sup>1</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, 670047

<sup>2</sup>Лаборатория оптических материалов и структур, ИФП СО РАН, Новосибирск, 630090

Среди таллий-редкоземельных молибдатов развит полиморфизм. В зависимости от условий получения и природы РЗЭ  $TlLn(MoO_4)_2$  кристаллизуются в девяти структурных типах. Так  $TlNd(MoO_4)_2$  существует в четырех полиморфных формах:  $KY(MoO_4)_2$ ,  $\gamma$ - $RbPr(MoO_4)_2$ ,  $\delta$ - $RbPr(MoO_4)_2$ ,  $\alpha$ - $KEu(MoO_4)_2$ . Двойные и тройные молибдаты, в состав которых входят редкоземельные металлы  $Ln^{3+}$ , успешно применяются в качестве лазерных сред благодаря наличию кристаллографических позиций, допускающих эффективное вхождение  $Ln^{3+}$ . Настоящее исследование посвящено разработке метода твердофазного синтеза двойного молибдата  $TlNd(MoO_4)_2$  и изучению его морфологических и структурных свойств. Образование данного соединения в квазибинарной системе  $Tl_2MoO_4$ - $Nd_2(MoO_4)_3$  было ранее обнаружено экспериментально.

В качестве исходных материалов применялись коммерческий триоксид молибдена, оксид таллия (особой чистоты) и оксид неодима (>99.9%). В начале твердофазным синтезом были приготовлены молибдаты  $Tl_2MoO_4$  и  $Nd_2(MoO_4)_3$ . Молибдат таллия был получен ступенчатой термообработкой стехиометрической смеси  $Tl_2O_3$  и  $MoO_3$  в диапазоне температур  $T = 400$ – $550^\circ C$  в течение 50 ч. Молибдат  $Nd_2(MoO_4)_3$  был синтезирован из оксида молибдена и оксида неодима в течение 100 ч. Для снижения потерь  $MoO_3$  за счет испарения начиная с  $T = 400^\circ C$  температуры повышались ступенчато до  $T = 550^\circ C$  для  $Tl_2MoO_4$  и  $800^\circ C$  –  $Nd_2(MoO_4)_3$ . Процедуру гомогенизации периодически повторяли через 10–30 ч отжига. Синтез  $TlNd(MoO_4)_2$  проводился в соответствии со следующей реакцией:  $Tl_2MoO_4 + Nd_2(MoO_4)_3 = 2TlNd(MoO_4)_2$ . Общее время твердофазного синтеза составило 80 ч. Достижение равновесия контролировали рентгенографически на дифрактометре D8 Advance фирмы "Bruker", с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения. Установлено образование тетрагонального  $TlNd(MoO_4)_2$  со структурой типа высокотемпературного  $RbPr(MoO_4)_2$  (пр. гр.  $P4/nnc$ ). Размеры тетрагональной элементарной ячейки:  $a = 6.3000(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.5188(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 377.80(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 5.876 \text{ г/см}^3$ . Двойной молибдат  $TlNd(MoO_4)_2$  обладает выраженной фиолетовой окраской, характерной для оксидов, в состав которых входят ионы  $Nd^{3+}$ . Данное вещество нерастворимо в органических растворителях (этанол, четыреххлористый углерод), однако при нагревании растворяется с разложением в минеральных кислотах ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ).

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 34 и грантов РФФИ (проекты № 08-08-00958-а).*



## СИНТЕЗ, МИКРОМОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ TlPr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

<sup>1</sup>Гроссман В.Г., <sup>1</sup>Базаров Б.Г., <sup>2</sup>Атучин В.В.

<sup>1</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, 670047

<sup>2</sup>Лаборатория оптических материалов и структур, ИФП СО РАН, Новосибирск, 630090,

Двойные молибдаты представляют значительный интерес благодаря разнообразию образующихся кристаллических структур, каталитическим и ионнообменным свойствам. Из-за сравнительно малого значения эффективного радиуса иона Mo<sup>6+</sup> в кислородном окружении октаэдры MoO<sub>6</sub> обычно сильно искажены, что стимулирует образование низкосимметричных кристаллических структур. Многие молибдаты характеризуются ацентричной структурой и обладают высокими пьезоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами. Молибдаты, в состав которых входят редкоземельные металлы Ln<sup>3+</sup>, успешно применяются в качестве лазерных сред благодаря наличию кристаллографических позиций, допускающих эффективное вхождение Ln<sup>3+</sup>. Настоящее исследование посвящено разработке метода твердофазного синтеза двойного молибдата TlPr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и изучению его морфологических и структурных свойств. Образование данного соединения в квазибинарной системе Tl<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Pr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> было ранее обнаружено экспериментально. Нами впервые выращены монокристаллы двойного молибдата TlPr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и по дифракционным рентгеновским данным (автоматический дифрактометр X8 Apex, MoK<sub>α</sub>-излучение, 384 F(hkl), R=0.0149) уточнена его кристаллическая структура. Размеры тетрагональной элементарной ячейки: a = b = 6.3170(1) Å, c = 9.5529(2) Å, V = 381.204(12) Å<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>выч</sub> = 5.876 г/см<sup>3</sup>, пр. гр. P4/nnc. Структура каркасная, составлена из тетрагональных антипризм PrO<sub>8</sub> и TlO<sub>8</sub>, соединенных между собой боковыми ребрами. Последние объединяются в каркас посредством общих кислородных вершин с MoO<sub>4</sub>-тетраэдрами. Полные кристаллоструктурные данные депонированы в банке данных неорганических структур ICSD (CSD № 421051).

TlPr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> получали в результате многостадийного отжига с промежуточными перетирами стехиометрических количеств оксида празеодима, триоксида молибдена и молибдата таллия при 400–600° С в течение 80 ч. Процедуру гомогенизации периодически повторяли через 10–30 ч отжига. Двойной молибдат TlPr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> обладает зеленой окраской, характерной для оксидов, в состав которых входят ионы Pr<sup>3+</sup>. Данное вещество нерастворимо в органических растворителях (этанол, четырех-хлористый углерод), однако при нагревании растворяется с разложением в минеральных кислотах (HCl, HNO<sub>3</sub>).

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 34 и грантов РФФИ (проекты № 08-08-00958-а).*

## СИНТЕЗ АНОДНЫХ МАСС Ni-YSZ

<sup>1</sup>Журавлев В.Д., <sup>2</sup>Куртеева А.А., <sup>1</sup>Сулова Н.В., <sup>2</sup>Богданович Н.М., <sup>1</sup>Нефедова К.В.,  
<sup>2</sup>Бронин Д.И.

<sup>1</sup>ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская 91, Екатеринбург, 620219

<sup>2</sup>ИБТЭ УрО РАН, ул. С. Ковалевской 22, Екатеринбург, 620219

zhvd@ihim.uran.ru

В настоящее время в ИБТЭ УрО РАН ведутся работы по применению нанопорошковых или субмикронных прекурсоров для формирования отдельных компонентов ТОТЭ [1]. Одним из высокоэффективных методов производства электролитных и электродных материалов - YSZ, LSM и NiO-YSZ, является технология combustion synthesis [2]. Она исследуется относительно недавно и не имеет однозначных взаимосвязей между механизмами протекания процессов и свойствами получаемых материалов. Тем не менее, в случае промышленного освоения эта технология является перспективной и мало затратной. В настоящей работе проведены исследования физико-химических характеристик композитов  $(100-x)(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1} - x\text{NiO}$ , где  $55 < x < 65$  мас.%, полученных в условиях стационарного combustion synthesis, а также электрических и электрохимических свойств анода состава 49мас.%Ni + 51мас.%YSZ.

Синтез прекурсора 55мас.%NiO + 45мас.%YSZ для никелевого кермета был выполнен с различным содержанием ПВС и глицина. Исследовано влияние количества и природы внутреннего топлива на фазовый состав, морфологию, удельную поверхность получаемых мелкодисперсных порошков, а также влияние агломерации частиц материала на качество анодных подложек (АП). Электроды после формирования на несущем электролите и АП после прессования, изготовленные из материалов, полученных методом combustion synthesis с ПВС, имели худшую упаковку частиц, чем электроды и АП, изготовленные из порошков, полученных по керамической технологии. Это связано с агломерацией частиц и ячеистой морфологией порошков, требующих разрушения. Увеличение температуры синтеза и разрушение агрегатов при помоле позволяет увеличить плотность упаковки частиц в спрессованных анодных подложках и тем самым уменьшить усадочные явления при обжиге образцов.

Электрическое сопротивление Ni-YSZ-электродов, изготовленных из полученных композиций, уменьшается с увеличением количества никеля и уменьшением пористости. При комнатной температуре АП в зависимости от пористости (30-43%) имеют сопротивление 12-108 мОм·см.

Единичные топливные элементы с пленочным SSZ-электролитом на несущем аноде состава 49 мас.% Ni + 51 мас.% YSZ, изготовленном из анодной массы Ni-YSZ, при 0.7 В развивают удельную мощность 0.23-1.17 Вт/см<sup>2</sup> в температурном интервале 650-850° С.

[1]. Ярославцев И. Ю., Кузин Б. Л., Бронин Д. И. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 5. С. 602-606.

[2]. Журавлев В.Д., Патрушева Т.А., Сивцова О.В. // Конструкции из композиционных материалов. 2006. №4. С. 73-76.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФИТА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 15-50 гПа

Истомин А.И., Тихомирова Г.В.

УрГУ им. А. М. Горького, пр. Ленина, д. 51, Екатеринбург, 620083

fantom\_1986@rambler.ru

Целью работы было исследование электрических свойств (проводимости на постоянном токе, термоэдс и импеданса) графита марки ГМЗ ОСЧ при давлениях до 50 гПа.

Измерения проводились в камере высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями из синтетических поликристаллических алмазов «карбонадо» [1]. Эти наковальни хорошо проводят электрический ток и могут быть использованы в качестве электрических контактов к образцу.

Исследована проводимость графита на постоянном токе при давлениях 15-50 гПа в области температур 77-450 К. Обнаружено, что барический гистерезис сопротивления отсутствует. Температурные зависимости сопротивления графита имели разный характер для различных циклов увеличения-уменьшения давления: при первом нагружении образца наблюдался минимум в зависимости  $R(T)$  (при  $T \approx 330$  К), а после обработки несколькими последовательными циклами увеличения-уменьшения давления зависимости  $R(T)$  становились монотонными. Различие температурных зависимостей при давлениях до 20 гПа при первом нагружении образца и при более высоких давлениях (а также в следующем цикле увеличения-уменьшения давления) может быть связано с фазовым переходом в графите при давлениях 15-20 гПа [2].

Измерение термоэдс производили с шагом  $\sim 0,5-10$  гПа. На каждом этапе снимали зависимость термоэдс от времени до установления постоянного значения. И так до максимального давления  $\sim 47$  гПа. Затем проводили аналогичные измерения, уменьшая давление с тем же шагом, что и при повышении нагрузки. В диапазоне давлений от  $\sim 16$  до  $\sim 30$  гПа наблюдается скачкообразное изменение величины ТЭДС, что может говорить о возможном переходе в них в данном диапазоне давлений при комнатной температуре и подтверждает данные, полученные из измерений проводимости на постоянном токе. Этот переход является необратимым (при снижении давления термоэдс не возвращается в первоначальное состояние).

Исследования импеданса проводили на измерителе-анализаторе импеданса RLC-2000 при комнатной температуре в области частот 1-200 кГц. Обнаружены особенности поведения при давлении от  $\sim 18$  до  $\sim 32$  гПа, что так же подтверждает наличие перехода в этой области давлений. Подобно предыдущим данным, переход является необратимым.

Таким образом, исследована проводимость реакторного графита при высоких давлениях, описана последовательность фаз, характерные давления и времена релаксации. В дальнейшем планируются сравнительные исследования других марок графита и смесей графита с оксидом циркония.

*Работа выполнена при поддержке грантов CRDF № Y4-P-05-16 и РФФИ № 09-02-01316, госконтракта № П645 Министерства образования и науки Российской Федерации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.*

[1]. Vereschagin L.F., Yakovlev E.N., Vinogradov B.V., Stepanov G.N., Bibaev K.Kh., Alaeva T.J., Sakun V.P., High Temperatures, High Pressures, **6**, 99 (1974).

[2]. Schindler T.L., Vohra Y.K., J.Phys.: Condens. Matter, **7**, 637 (1995).

# СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ОКСИАПАТИТ СИЛИКАТОВ АКТИВИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ

Карпов А.М. Зуев М.Г.

ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219  
slowcoach@uralweb.ru

Монокристаллические материалы находят все больше применение в современной электронике и оптике. Так для активных сред лазеров применяются сложнооксидные монокристаллы, активированные европием. В качестве таких материалов выступают оксиапатит силикаты со структурой апатита, активированные Eu.

Апатиты кристаллизуются в гексагональной системе с пространственной группой  $R\bar{3}m$ . Данная структура характеризуется наличием двух катионных позиций 4f и 6h, по которым происходит распределение ионов  $M^{2+}$  и  $Ln^{3+}$ . Следует отметить, что замещения могут быть реализованы, без какого либо изменения заряда катиона или аниона.

Оксиапатит силикаты с общей формулой  $M_2Ln_8(SiO_4)_6O_2$  образуют большой класс изоморфных соединений. В данной работе выбраны соединения состава  $Sr_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ . В качестве иона активатора был выбран  $Eu^{3+}$ , благодаря наличию довольно простой схемы энергетических состояний и запрещенного перехода  ${}^5D_0 - {}^7F_0$ .

Были изучены спектры люминесценции образцов, записанные при температуре  $T=295$  К. На рис.1 спектр под номером 1 принадлежит образцу с концентрацией  $Eu^{3+}=0.15$ , спектр под номером 2 образцу с концентрацией  $Eu^{3+}=0.2$ . С увеличением концентрации интенсивность люминесценции снижается. Это связано с эффектом кросс-релаксации, который приводит к появлению концентрационного тушения.

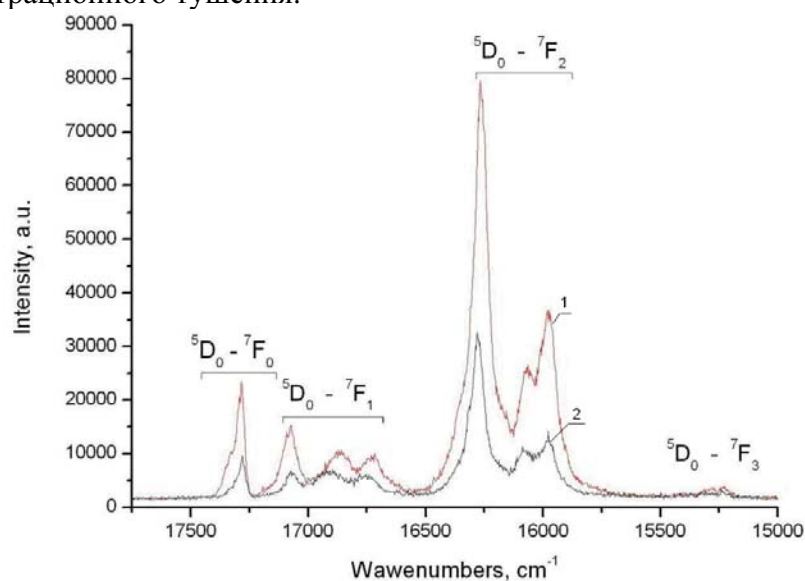


Рис.1. Спектры люминесценции силикатов: 1 –  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:0.15Eu$ , 2 –  $Sr_2Y_8Si_6O_{26}:0.2Eu$ .

Следует отметить, что цвет излучения образцов  $Sr_2Y_{8(1-x)}Eu_xSi_6O_{26}$  красный. Это объясняется наличием довольно интенсивного перехода  ${}^5D_0 - {}^7F_2$ , который возникает в случае, когда ион  $Eu^{3+}$  занимает кристаллографическое положение вне центра симметрии. Расщепление линий в спектре происходит в результате воздействия гексагонального поля решетки на колебания ионов  $Eu^{3+}$ . То есть уровни  ${}^7F_1$  и  ${}^7F_2$  расщепляются на 3 подуровня, и излучательные переходы состоят из трех линий. Излучение состоит из широких линий. Это объясняется тем, что соответствующие переходы связаны с колебаниями ионов кристаллической решетки.

## СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА ПИРОЛИЗОМ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА

Колмогорцев А.М., Жеребцов Д.А., Викторов В.В., Сериков А.С.  
Челябинский государственный педагогический университет, г. Челябинск  
alex-kolm@ya.ru

Диоксид титана – материал, представляющий интерес для применения в фотокатализе, сенсорах, солнечных ячейках, самоочищающихся покрытиях, отражающих пленочных покрытиях [1, 2]. Значительные усилия направляются на создание новых, высокодисперсных и пористых материалов на его основе. Особый интерес представляют системы с участием тетрабутоксититана (ТБТ), который можно превратить в оксид титана разными способами [3]. ТБТ является также удобным исходным веществом для получения наночастиц  $TiO_2$  путем сжигания его на воздухе. Целью нашей исследовательской работы явилось детальное рассмотрение реакции пиролиза тетрабутоксититана и получение из него нанодисперсного  $TiO_2$  с использованием различных методов.

Был изучен пиролиз ТБТ в открытом пламени на воздухе и в парогенераторе.

Продукты пиролиза были исследованы при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 6460 LV. Обнаружены несколько типов структур  $TiO_2$  и углерода. Помимо нано- и микрочастиц, среди продуктов сгорания был найден объемный диоксид титана со слоистой структурой (размер слоев от 400 до 200 нм), которую можно объяснить автоколебанием пламени. Особый интерес представляют частицы  $TiO_2$ , образующиеся в газовой фазе, где, вероятно, происходит еще и высокотемпературный гидролиз ТБТ, продуктами которого в разных частях пламени являются разные формы частиц двуокиси титана – от малых первичных сфер (60-90 нм) до больших глобул (до 3000 нм), многократно прошедших пульсации пламени.

Для получения  $TiO_2$  преимущественно в форме аэрозоля, возникла необходимость подогрева ТБТ в защищенной от воздуха и пламени емкости почти до кипения, чтобы далее пары ТБТ могли быть сожжены в гомогенной газовой смеси с воздухом, а не на поверхности жидкости. Для осуществления такой схемы был изготовлен специальный реактор оригинальной конструкции. Работа реактора позволила получить продукт более однородный по дисперсности. В случае пересыщенного пара ТБТ выше уровня сопла происходит конденсация пара в микрокапли, покрытые слоем  $TiO_2$  и образующие сплюснутые оболочечные формы, покрытые сферическими наночастицами  $TiO_2$  характерным диаметром 40-90 нм, приобретающими биоморфные формы, подобные живым клеткам и бактериям.

Разработан метод получения наночастиц диоксида титана сферической формы и в виде полых микросфер путем сжигания ТБТ. Объяснен многоступенчатый механизм горения ТБТ на воздухе.

- [1] Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T.  $TiO_2$  Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Bkc Inc., Tokyo, 1999.
- [2]. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Photocatalysis on  $TiO_2$  Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // Chem. Rev. 1995. № 95. P. 735-758.
- [3]. А.М. Колмогорцев, Д.А. Жеребцов, В.В. Викторов, А.С. Сериков. Колмогорцев А.М. Синтез нанодисперсного диоксида титана. // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. V Ставеровские чтения: Труды научно-технической конференции с международным участием / Под ред. В.Е. Редькина. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009, с. 149.

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ $ZnCl_2$ С АХИРАЛЬНЫМ ПИРАЗОЛИЛХИНОЛИНОМ И ХИРАЛЬНЫМИ АЗОТИСТЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ, ПОСТРОЕННЫМИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МОНОТЕРПЕНОИДА (+)-3-КАРЕНА

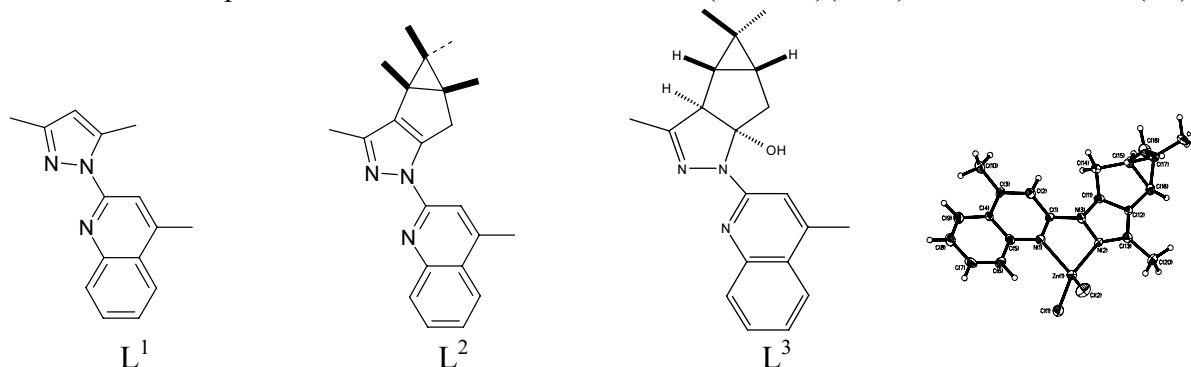
<sup>1</sup>Ларионов С.В., <sup>1</sup>Савельева З.А., <sup>1</sup>Клевцова Р.Ф., <sup>1</sup>Усков Е.М.,  
<sup>1</sup>Глинская Л.А., <sup>2</sup>Попов С.А., <sup>2</sup>Ткачёв А.В.

<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>НИОХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090

lar@niic.nsc.ru

При получении новых веществ с ценными функциональными свойствами значительное внимание уделяется синтезу люминесцирующих координационных соединений, перспективных для создания светоизлучающих диодов и сенсоров. Мы синтезировали комплексы  $ZnCl_2$  с ахиральным пиразолилхинолином  $L^1$  и хиральными азотистыми гетероциклами  $L^2$  и  $L^3$  состава  $ZnL^nCl_2$  ( $n = 1-3$ )(I–III) и  $ZnL^3Cl_2 \cdot EtOH$ (IV).



Структуры I и II (рис.) построены из молекул одноядерных комплексов. Ионы  $Zn^{2+}$  координируют два атома N лиганда  $L^1$  или  $L^2$ , а также два атома Cl. Полиэдр  $Cl_2N_2$ -искаженный тетраэдр. В твердом состоянии при 300 К и  $\lambda_{возб.} = 365$  нм комплекс I проявляет яркую фотолюминесценцию (ФЛМ) в синей области спектра, а II обладает яркой белой ФЛМ с  $\lambda_{max} = 490$  нм (рис.). Отличие в спектрах ФЛМ комплексов I и II вызвано разницей в строении  $L^1$  и  $L^2$ , а также различием в структурах I и II. В II хелатный цикл  $ZnN_3C$ , два 5-членных и два 6-членных цикла образуют плоский фрагмент большего размера, чем в структуре I (хелатный цикл, два 6-членных цикла и 5-членный цикл). Это способствует bathochromному сдвигу полосы в спектре ФЛМ комплекса II по сравнению со спектром комплекса I. Структура II является более «рыхлой» по сравнению со структурой I. Расстояния между плоскими фрагментами в структуре хирального комплекса II (3.7 и 6.0 Å) превышают расстояние в структуре ахирального I (3.5 Å). Это приводит к повышению интенсивности ФЛМ комплекса II по сравнению с I за счёт ослабления процессов тушения ФЛМ. Структура соединения IV состоит из молекул одноядерного комплекса  $ZnL^3Cl_2$  и молекул EtOH. Строение этого комплекса аналогично строению I и II. Соединение IV проявляет слабую ФЛМ в синей области спектра. Интенсивность ФЛМ комплекса III ( $\lambda_{max} = 416$  и 517 нм) значительно выше по сравнению с IV.

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ 2-ЭТИЛГЕКСИЛАКРИЛАТА И ПОЛИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛАКРИЛАТА В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 350 К

<sup>1</sup>Летянина И.А., <sup>1</sup>Самосудова Я.С., <sup>2</sup>Мочалова А.Е., <sup>1</sup>Смирнова Н.Н., <sup>2</sup>Севастьянов Б.В.

<sup>1</sup>НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского

<sup>2</sup>ННГУ им. Н.И. Лобачевского

[smirnova@ichem.unn.ru](mailto:smirnova@ichem.unn.ru)

Поли-2-этилгексилакрилат, а также композиции на его основе находят широкое применение при производстве клеев, лакокрасочных материалов общего и специального назначения: красок для высокоглянцевых и полуглянцевых полимерных композиций, для внутренних работ, красок для крыш, для покрытий со специальными декоративными эффектами, для отделки древесины, в авиационной промышленности и т.д. Исходным соединением для его получения является 2-этилгексилакрилат. Однако термодинамические свойства поли-2-этилгексилакрилата и исходного мономера, необходимые для оптимизации его получения и создания композиций на его основе с заданными свойствами, до настоящего времени не изучались.

В связи с этим, в данной работе впервые методом прецизионной вакуумной адиабатической калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости поли-2-этилгексилакрилата и 2-этилгексилакрилат в области температур от 6 К до 350 К с погрешностью в основном 0.2%. В данном интервале температур определены температуры и энтальпии их переходов. Например, показано, что в изученном интервале температур полимер существует в стеклообразном и высокоэластическом состоянии и температура расстеклования изученного образца составляет 208 К. По полученным экспериментальным данным для поли-2-этилгексилакрилата и 2-этилгексилакрилата рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоёмкость  $C_p^\circ(T)$ , энтальпия  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , энтропия  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  и функция Гиббса  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  в интервале от  $T \rightarrow 0$  до 350 К, оценена стандартная энтропия образования при  $T = 298.15$  К и рассчитана энтропия процесса синтеза поли-2-этилгексилакрилата из 2-этилгексилакрилата.

## НАНОРАЗМЕРНОЕ ОКСИФОСФАТНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Морозова А.Г., Лонзингер Т.М., Лопатин И.И., Бамбуров В.Г., Скотников В.А.  
*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская 91, Екатеринбург, ГСП 620990*  
bam@ihim.uran.ru

Среди искусственных абразивных материалов ведущее место занимает корунд ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В составе трибосистем: абразив – обрабатываемый материал он может использоваться как в свободном состоянии (шлифовальные и микропорошки), так и в связанном (абразивный инструмент).

При оценке эффективности функционирования абразивных трибосистем пользуются интегральными механическими критериями, такими как режущая способность, коэффициент шлифования (стойкость), число циклов шлифования до достижения заданного критерия износа и др. В настоящее время в теории регулирования параметров таких систем преобладают механистические подходы. Однако, при описании открытой термодинамической системы абразив – обрабатываемый материал следует принимать во внимание химическую природу, микроструктуру, распределение и дисперсность компонентов контактной зоны, а также возникающие в процессе обработки точечные и линейные дефекты, квазичастицы возбужденных состояний, кластеры. Кроме того, в трибосистеме среди функциональных параметров присутствуют и такие, как температура, давление, скорость, градиент массопереноса.

Абразивное разрушение (например, съем металла) является неизбежным следствием функционирования трибосистем. Однако известным феноменом систем трения является способность к самоорганизации, заключающейся в возникновении при диссипации (из «хаоса») упорядоченных структур контактной зоны.

В теории и практике создания трибосистем с контролируемыми параметрами трения и износа широко используются функциональные присадки. Результатом самоорганизации при использовании присадок, в частности, является снижение трения и износа контактируемых деталей. В абразивных трибосистемах следствием самоорганизации должны быть регулируемые параметры съема металла.

В настоящей работе исследована возможность получения на поверхности корундовых кристаллов оксифосфатного нанопокртия, выполняющего роль многофункциональной присадки в контактной зоне абразивный инструмент – обрабатываемый металл. Нанопокртие представляет собой дисперсионную среду из оксифосфатов железа в наноразмерном состоянии, структурно связанную с поверхностью  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  фосфорсодержащими атомными группировками. Дискретность наноразмерного покрытия и полярные атомные группировки при абразивной обработке: (1) выполняют функции внешней «смазки», разделяющей контактирующие поверхности, уменьшая коэффициент трения и теплонапряженность процесса абразивной обработки; (2) обеспечивают физико-химическое взаимодействие с обрабатываемым металлом на микроуровне, снижая силы резания; (3) повышают класс чистоты обрабатываемой поверхности.

Предложенная химическая модификация поверхности корунда (абразивный материал нового поколения), позволила на 30% повысить режущую способность абразивного инструмента и на 50% увеличить число циклов шлифования до достижения критерия износа с сохранением коэффициента шлифования (стойкости абразивного инструмента).

*Работа выполнена при поддержке государственного контракта №5808/8306 от 31 марта 2008 г.*



## СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{1-y}\text{R}_y\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-d}$ ( $\text{R} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Pr}$ )

Мурашкина А.А., Сергеева В.С., Пикалова Е.Ю.  
ИВТЭ УрО РАН Екатеринбург, С.Ковалевской, 22,  
murashkinaaa@mail.ru

Мембраны со смешанной кислородионной и электронной проводимостью широко применяются для получения водорода высокой степени чистоты [1]. Поскольку данные мембраны используются в восстановительных атмосферах (высокое содержание водяного пара с катодной стороны мембраны и высокие концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  – с анодной), в условиях высокого градиента основным требованием к материалу мембран является его химическая и структурная стабильность. Мембраны со структурой перовскита, такие как  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  (LSFC) и  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  (LCF), с высокими значениями амбиполярной проводимости и коэффициентов поверхностного обмена являются стабильными только при достаточно высоких парциальных давлениях кислорода ( $10^{-4}$  – 1 атм). Поэтому, в основном, для получения водорода, используются мембраны на основе титанатов стронция и кальция [2], характеристики которых значительно ниже. В последнее время появились работы по созданию новых композитных материалов мембран на основе титанатов со структурой перовскита и материалов со структурой флюорита на основе  $\text{CeO}_2$  [3]. По сравнению с однофазными мембранами, композитные материалы демонстрируют высокую химическую стабильность в условиях, необходимых для получения водорода, при этом коэффициенты поверхностного обмена и кислородной диффузии таких мембран приближаются к подобным для однофазных перовскитоподобных материалов LSFC и LCF. Выбор материалов для изготовления композитных мембран должен осуществляться с учетом следующих требований: высокая химическая и структурная стабильность однофазных материалов в предполагаемых условиях эксплуатации (в интервале  $p_{\text{O}_2}$   $10^{-15}$  -  $10^{-18}$  атм), высокая ионная проводимость одного и высокая электронная проводимость другого компонента, что в результате будет способствовать увеличению амбиполярной проводимости материала, а также близкие коэффициенты температурного расширения компонентов. В данной работе нами были проведены предварительные исследования материалов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-d}$  со структурой флюорита и  $\text{Sr}_{1-y}\text{R}_y\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Pr}$ ,  $x = 0.0 - 0.5$ ) со структурой перовскита с точки зрения их дальнейшего применения в качестве компонентов композитных мембран. По данным рентгенофазового анализа исследуемые системы являются однофазными. Измерения электропроводности от  $p_{\text{O}_2}$  проводили 4-зондовым методом на постоянном токе при 1023, 1173 и 1273 К. В интервале температур от 293 до 1173 К исследованы термомеханические свойства и рассчитаны значения температурных коэффициентов линейного расширения. Максимальной электропроводностью и соответствию по ТКЛР обладают составы  $\text{Sr}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-d}$  и  $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-d}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 09-03-00181.*

1. A.A. Murashkina et al. // Journal of Power Sources. 2008. V. 181, № 2. P. 304-312.
2. A.A. Murashkina et al. // Solid State Ionics. 2008. V. 179, P.1615-1619.
3. H. Gui et al. // Journal of The Electrochemical Society. 2005. V. 152. P.1726-1732.

## ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО КОМПОЗИТА $H_2WO_4-C-Co_xO_y$

Швейкин Г.П., Николаенко И.В., Кедин Н.А.  
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620041  
nikolaenko@ihim.uran.ru

За последние десять лет очень интенсивно продолжают совершенствоваться и развиваться технологические разработки в области вольфрамовых твердых сплавов, особенно сплавов, созданных на ультрадисперсных и наночастицах материалах. В данной работе предлагается методика синтеза ультрадисперсного композита  $H_2WO_4-C-Co_xO_y$ , который является прекурсором для получения карбидных фаз вольфрама и кобальта и вольфрамовых твердых сплавов.

Прекурсоры получали из паравольфрамата аммония, вольфрамовой кислоты и оксида вольфрама, которые переводили в раствор вольфрамата аммония с концентрацией 35-45 г/л, а раствор азотнокислого кобальта из его оксалата с концентрацией 12-18 г/л. Осаждение исходных растворов проводили на инертном носителе – мелкодисперсной ацетиленовой саже с удельной поверхностью 20 м<sup>2</sup>/г, количество которой рассчитывали стехиометрически для получения карбида вольфрама и металлического кобальта. Щелочные растворы вольфрама вводили в соляную кислоту с сажей, а азотнокислый кобальт осаждали водным раствором аммиака. В результате получали осадки, состоящие из механической смеси вольфрамовой кислоты, гидроксида кобальта и ацетиленовой сажи, которые промывали и подвергали сушке.

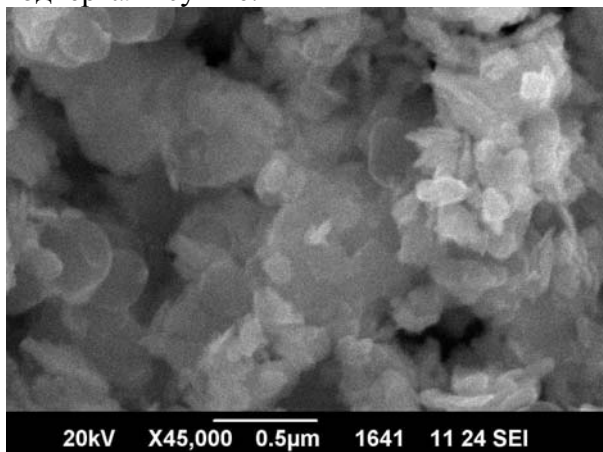


Рис. 1. Микрофотография композита  $H_2WO_4-C-Co_xO_y$ . Микроскоп JSM - 5900LV фирмы JEOL.

Сухие ультрадисперсные порошкообразные смеси исследовали с помощью рентгенофазового анализа, универсального сканирующего электронного микроскопа JSM - 5900LV фирмы JEOL, а измерение удельной поверхности проводили по стандартной методике тепловой десорбции аргона.

Установлено, что полученные композиты состоят из механической смеси двух видов частиц – пластинчатой и шарообразной формы, которые относятся к вольфрамовой кислоте моноклинной модификации и рентгеноаморфным саже и гидроксиду кобальта, соответственно (Рис.1).

В зависимости от содержания сажи и кобальта удельная поверхность образцов может меняться в диапазоне от 35 м<sup>2</sup>/г до 100 м<sup>2</sup>/г с размером частиц 50-300 нм. С увеличением содержания кобальта (Со от 6 до 10 %) удельная поверхность образцов увеличивается.

Полученные композиты являются готовым прекурсором для синтеза порошкообразной смеси карбида вольфрама и металлического кобальта и изготовления на их основе твердых сплавов, избегая стадии отдельного восстановления водородом вольфрама и кобальта до металлического состояния, их смешения с углеродом и помола, как это все протекает в обычном промышленном способе. Новая методика позволяет получать исходные смеси на основе вольфрама с высокой активной поверхностью с необходимыми добавками – Со, Ni, V и др., которые вводятся еще на стадии жидкофазного осаждения.

# КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ПЛАСТИНЧАТЫХ КРИСТАЛЛАХ $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СУБЛИМАЦИИ

<sup>1</sup>Окотруб К.А., <sup>1</sup>Суровцев Н.В., <sup>2</sup>Атучин В.В., <sup>3</sup>Гаврилова Т.А., <sup>2</sup>Григорьева Т.И.

<sup>1</sup>Лаборатория спектроскопии конденсированных сред, ИАиЭ СО РАН, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>Лаборатория оптических материалов и структур, ИФП СО РАН, Новосибирск, 630090

<sup>3</sup>Лаборатория нанодиагностики и нанолитографии, ИФП СО РАН, Новосибирск, 630090

Кристаллическая структура орторомбического оксида молибдена  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> характеризуется выраженной слоистостью, что приводит к высокой анизотропии физических характеристик данного материала. Цель данной работы заключалась в определении ориентационной зависимости спектров комбинационного рассеяния в монокристаллах  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.

Кристаллы MoO<sub>3</sub> выращивались методом осаждения из газовой фазы. Рост производился в горизонтальном непроточном кварцевом реакторе открытого типа в трубчатой печи. В качестве источника вещества использовался порошкообразный MoO<sub>3</sub> (99.99%). Начальная загрузка оксида молибдена помещалась в торцевую (заглушенную) часть реактора, которая в процессе роста поддерживалась при температуре  $T = 660^\circ \text{C}$ . Время роста составляло  $t = 7.2$ - $25.2$  кс. На рис. 1а показано панорамное РЭМ изображение выращенных при  $t = 7.2$  кс кристаллов. Видны пластинчатые монокристаллы с совершенной поверхностью и размерами  $\sim 1000 \times 200 \times 0.4$  мкм. Кристаллы закрепляются на подложке Si(100) в виде консолей.

Спектры КРС измерялись в геометрии обратного рассеяния на спектрометре TriVista 777 в режиме с возбуждением 532.1 нм (20 мВт). Использовалось освещение вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $c$ . Как видно из рис. 1б, спектры КРС демонстрируют резкую зависимость от геометрии рассеяния. По данным спектра КРС проведено отнесение линий по типам симметрии колебательных мод.

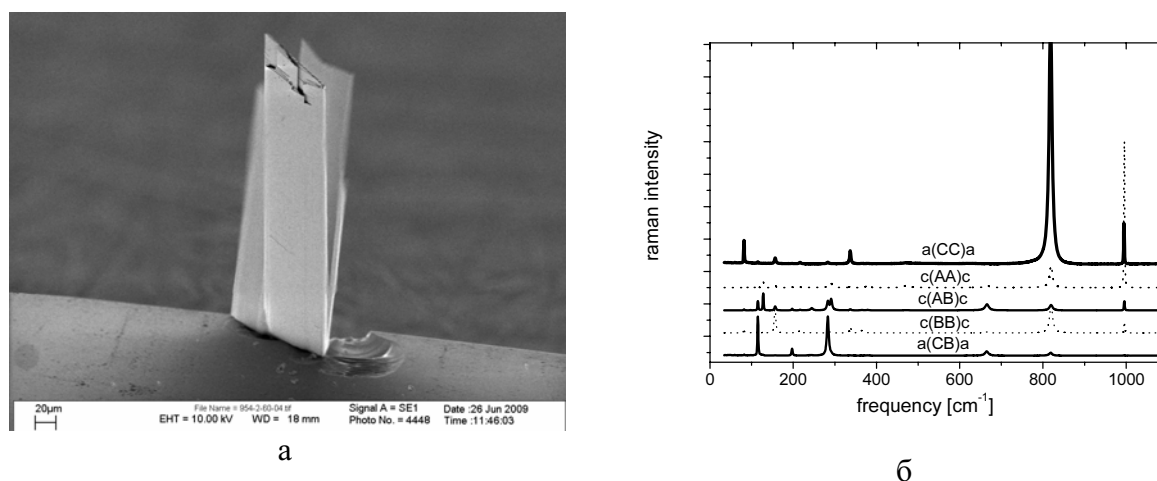


Рис.1. Морфология микрокристалла  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (а) и спектр КРС (б).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 34.

## СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ и $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$

<sup>1</sup>Пантюхина М.И., <sup>1</sup>Щелканова М.С., <sup>1</sup>Степанов А.П., <sup>2</sup>Бузлуков А.Л.  
<sup>1</sup>ИВТЭ УрО РАН, ул. С.Ковалевской, 22, г. Екатеринбург, 620219  
<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН  
Pantyukhina@ihte.uran.ru

Большие усилия в последние десятилетия направляются на создание и развитие литиевых источников, т.к. они обладают более высокими значениями мощности, чем другие варианты электрохимических преобразователей энергии. Поэтому, интерес к литиевым твердым электролитам с высокой проводимостью, устойчивым в контакте с литием в последнее время возрастает. С этой целью нами была предпринята попытка детального изучения электрических свойств, перспективных для использования в ХИТ, малоизученных фаз состава  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ,  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

В качестве исходных материалов для получения цирконатов были использованы карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ос.ч.) и оксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ; х.ч.). Для синтеза брался избыток карбоната лития 6; 8 мол. % от стехиометрического состава для  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ , соответственно. Синтез проводили в герметичном реакторе из жаропрочной стали под вакуумом поэтапно в интервале температур от 573 до 1323 К. Полноту прохождения синтеза контролировали методом рентгенофазового анализа, а также сравнением массы полученного продукта с расчетной.

Эксперименты по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) были проведены на модернизированном импульсном ЯМР-спектрометре “Bruker SXP 4–100” на резонансной частоте 33.7 мГц в интервале температур  $300 < T < 600$  К.

На температурной зависимости проводимости для  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  наблюдается ярко выраженное увеличение проводимости в области температур 673 – 703 К. Энергия активации высокотемпературного участка составила 78.0 кДж/моль, а низкотемпературного – 109.6 кДж/моль. Проведенный нами дифференциально-термический анализ (ДТА) и рентгеноструктурный анализ в интервале температур 293 – 893 К позволил нам предположить, что в интервале температур 673 – 703 К происходит разупорядочение литиевой подрешетки. Это предположение согласуется с результатами работы [1], полученными для литиевых соединений с идентичной структурой.

Для цирконата состава  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  проводимость носит обычный аррениусовский характер, без выраженных изломов и скачков. Энергия активации во всем изученном температурном интервале 673 – 873 К составила 79.4 кДж/моль.

Для  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  на ЯМР-спектрах с ростом температуры происходит сужение всей спектральной линии ( $\Delta\omega \approx 0.5$  кГц при  $T = 594$  К). Подобное температурное поведение ЯМР-спектра является типичным для систем с быстрым ионным движением [2]. В образце цирконата состава  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  ионы  $\text{Li}^+$  являются неподвижными на шкале частот ЯМР (по крайней мере до температур 510 К), в то время как в  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  литий обладает довольно высокой подвижностью, характерной для суперионного состояния, особенно при  $T > 550$  К. Оба этих факта хорошо согласуются с данными по проводимости для обеих фаз. Кроме того, в этих образцах при повышении температуры литий начинает постепенно занимать второй тип позиций, вероятно, с более легкими путями для миграции. Эти выводы подтверждаются данными по скорости спин-решеточной релаксации  $^7\text{Li}$ .

[1]. C. Muhle, R. E. Dinnebier, L. V. Wullen, G. Schwering, M. Jansen // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 874 – 881.

[2]. А. Абрагам Ядерный магнетизм. // М.: ИЛ., 1963. 551 с.

## СТЕКЛОГЕРМЕТИКИ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Пикалова Е.Ю., Ищук В.П., Медведев Д.А., Калякин А.С.  
ИВТЭ УрО РАН, ул. С.Ковалевской, 22, г. Екатеринбург, 620219  
e.pikalova@rambler.ru

Многообразие материалов, используемых в электрохимических устройствах на основе твердых электролитов, вызывает необходимость постоянного поиска подходящих герметиков. Для сохранения герметичности, прочности и устойчивости швов в устройствах на основе твердого электролита из стабилизированного диоксида церия к герметикам предъявляются следующие требования: температурный коэффициент линейного расширения –  $(11-12) \times 10^{-6}$  1/К, температура размягчения выше 1073 К, температура плавления 1273-1573 К, слабое взаимодействие с электролитом, устойчивость герметика в газовых атмосферах с разным парциальным давлением кислорода ( $10^6-10^{13}$  Па), сохранение основных свойств при периодическом нагревании до температуры 1073 К, выдержке при этой температуре и охлаждении (термоциклировании). На основании собственных исследований и анализа литературных данных [1], нами были выбраны, синтезированы и испытаны следующие композиции (в мол. %):

- 1 – MgO - 3, CaO - 9, BaO - 38, SiO<sub>2</sub> - 50
- 2 – MgO - 14, BaO - 31, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5, SiO<sub>2</sub> - 50
- 3 – SrO - 40, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 30, SiO<sub>2</sub> - 10, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10
- 4 – CaO - 8, BaO - 42, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5, SiO<sub>2</sub> - 45

Для определения температуры плавления герметики, растертые со спиртом, наносили на подложку из электролита Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> в виде капель. После нагревания до определенной температуры, выдержки в течение 10 минут и охлаждения, под микроскопом контролировали состояние герметика. Самую высокую температуру плавления имеет герметик состава 1 – 1540 К, температуры плавления уменьшаются при переходе к составам 2 и 4 они, соответственно, равны 1500 и 1473 К, самая низкая температура плавления герметика состава 3 -1273 К. По зависимостям изменения линейных размеров образцов от температуры определяли температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и температуру размягчения (Тр). ТКЛР герметиков в области температур от 300 К до температуры размягчения изменяются с  $10,8 \times 10^{-6}$  (состав 3) до  $12,0 \times 10^{-6}$  (состав 1). Таким образом, синтезированные составы герметиков по значениям ТКЛР могут быть применены для герметизации швов в ячейках с электролитом на основе диоксида церия, ТКЛР которых в зависимости от стабилизирующей добавки изменяется от  $11 \times 10^{-6}$  до  $13 \times 10^{-6}$  1/К. Термоциклирование ячеек из твердого электролита Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub>, герметизированных исследуемыми герметиками, показало, что все составы выдерживают как минимум 30 термоциклов. Кроме того, после выдержки образцов герметиков в среде H<sub>2</sub>+3%H<sub>2</sub>O в течение 500 часов не было обнаружено изменение их веса, что позволит успешно использовать данные составы для герметизации среднетемпературных твердооксидных топливных элементов различных конструкций.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-0018).*

[1] Куранов В.В. и др. // В сб. Твердооксидные топливные элементы. – Снежинск: Издательство РФЯЦ - ВНИИТФ, 2003. - 376 с.

**ВЛИЯНИЕ РАДИУСА ДОПАНТА НА СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И  
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
 $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Re}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x = 0 - 0,20$ )**

Пикалова Е.Ю., Мурашкина А.А., Стрекаловский В.Н., Панкратов А.А.  
ИВТЭ УрО РАН, ул. С.Ковалевской, 22, г. Екатеринбург, 620219  
e.pikalova@rambler.ru

По сравнению с широко применяемыми твердыми электролитами на основе диоксида циркония, применение материалов на основе  $\text{CeO}_2$ , обладающих высокой кислород-ионной проводимостью и каталитической активностью, перспективно как в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах, так и в других электрохимических устройствах – электролизерах и датчиках, а также в качестве компонента композитных электродов и каталитических мембран. С этих позиций важно провести исследование влияния природы допанта и уровня допирования на ионную проводимость данных материалов. Они включают как непосредственное исследование структуры дальнего и ближнего порядка, измерение температурной зависимости проводимости и определение таких термодинамических свойств как энергия активации кислородной диффузии и энтропии, но также исследование локальных дефектных структур для различных систем на основе  $\text{CeO}_2$ , их термомеханических свойств и устойчивости в восстановительной атмосфере для наиболее полного понимания их взаимосвязи и эффективного использования полученных сведений при разработке новых конструкционных керамических материалов.

Учитывая неоднозначность данных по изучению структурных, электрофизических и термомеханических свойств в различных исследованиях, а также отсутствие сведений о системах с рядом лантаноидов, нами исследованы вышеуказанные характеристики систем состава  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ ;  $x = 0 - 0,20$ ). Твердые растворы, полученные методом твердофазного синтеза, имеют структуру типа флюорита (пространственная группа  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ). Ближний порядок исследован методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показано, что положение  $\text{F}2\text{g}$  линии спектра  $\text{CeO}_2$  зависит от эффективного радиуса допанта редкоземельного элемента (чем больше радиус допанта, тем меньше частота). Особенностью спектра допированного  $\text{CeO}_2$  является появление дополнительных линий, свидетельствующих о возможном наличии различного типа точечных дефектов и их концентрации. Исследована электропроводность твердых растворов состава  $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x = 0.15-0.20$ ), в интервале температур 623 – 1173 К на воздухе, и при температурах 1023 и 1123 К в интервале парциальных давлений кислорода  $0.21 - 10^{-23}$  атм. Показано, что допирование приводит к увеличению общей проводимости по сравнению с недопированным  $\text{CeO}_2$ , максимальной электропроводностью при 1173 К обладают системы  $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (0.1446 См/см) и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (0.1239 См/см). В интервале температур 300 – 1173 К исследованы термомеханические свойства и рассчитаны значения температурных коэффициентов линейного расширения твердых растворов состава  $\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ . Полученные сведения могут быть использованы для разработки многокомпонентных твердых электролитов на основе  $\text{CeO}_2$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 09-03-00181.*

## МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ CeO<sub>2</sub>: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Пикалова Е.Ю., Колодкин М.А., Сальников В.В., Плаксин С.В.  
ИВТЭ УрО РАН, ул. С.Ковалевской, 22, г. Екатеринбург, 620219  
e.pikalova@rambler.ru

Поиск новых керамических материалов с высокой кислород-ионной проводимостью подразумевает, прежде всего, исследование типа допанта и уровня допирования на образование локальных структур в объеме электролита. Концентрация таких локальных структур зависит от концентрации допанта и физических свойств ионов допанта: ионного радиуса, валентности, поляризуемости. Термодинамические свойства, такие как энергия активации кислородной диффузии и энтропия системы также определяются видом и концентрацией допанта. Конфигурационная часть энтропийного фактора определяется числом способов расположения атомов на заданном числе позиций в решетке. Использование двух и более допантов будет увеличивать общую энтропию системы, снижая образование комплексов и увеличивая ионную проводимость системы. Таким образом, основной стратегией при создании многокомпонентных систем на основе CeO<sub>2</sub> является подбор таких допантов, при введении которых снижается энергия связи и увеличивается энтропийный фактор. В данной работе исследован ряд многокомпонентных систем на основе CeO<sub>2</sub>. Составы Ce<sub>(1-x)</sub>Ln<sub>x/2</sub>Ln'<sub>x/2</sub>O<sub>2-δ</sub> (x = 0 - 0,20), где Ln = Sm, Gd, Dy, La; Ln' = Y, Dy, Nd, полученные методом твердофазного синтеза, являются однофазными твердыми растворами структуры флюорита. Для тройных систем наименьшая плотность получена для составов Ce<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x/2</sub>Nd<sub>x/2</sub>O<sub>2-δ</sub> (x = 0.15; 0.20). Для обоих образцов плотность была меньше, чем для соответствующих двойных систем. Например, для составов с 20 мол.% допанта плотность составляет 92, 86 и 77% от теоретической для Sm, Nd и Sm<sub>x/2</sub>Nd<sub>x/2</sub>, соответственно. Существенное увеличение плотности образцов по сравнению с двойными системами наблюдается только для Ce<sub>(1-x)</sub>La<sub>x/2</sub>Dy<sub>x/2</sub>O<sub>2-δ</sub>. Если для системы Ce<sub>(1-x)</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> при 20 мол.% допанта в наших условиях практически невозможно получить газоплотный образец, то при со-допировании Dy<sup>3+</sup> газоплотность достигается, что важно с практической точки зрения. Электропроводность твердых растворов исследовали на воздухе в интервале температур 623–1173 К и при 1023 К в интервале p<sub>O2</sub> 0.21-10<sup>-21</sup>. Увеличение σ наблюдали для системы Ce<sub>0.80</sub>Gd<sub>0.10</sub>Y<sub>0.10</sub>O<sub>2-δ</sub> во всем интервале температур и системы Ce<sub>0.80</sub>La<sub>0.10</sub>Dy<sub>0.10</sub>O<sub>2-δ</sub> в высокотемпературном интервале. Для остальных со-допированных систем электропроводность уменьшилась по сравнению с их исходными системами. Энергия активации общей проводимости в высокотемпературной области для системы Ce<sub>0.80</sub>Sm<sub>0.10</sub>Nd<sub>0.10</sub>O<sub>2-δ</sub> увеличивается, а для остальных – уменьшается, а в низкотемпературной области для всех систем – уменьшается. Для системы Ce<sub>0.80</sub>La<sub>0.10</sub>Dy<sub>0.10</sub>O<sub>2-δ</sub> энергии активации в высокотемпературной и низкотемпературной областях равны, что, возможно, свидетельствует об уменьшении тенденции к комплексообразованию. Продолжены исследования оптических свойств многокомпонентных систем на основе CeO<sub>2</sub>. Определены диэлектрические константы ε', ε'' и значения тангенса угла диэлектрических потерь, tgδ составов Ce<sub>1-x</sub>(La<sub>x/2</sub>Dy<sub>x/2</sub>)O<sub>2-δ</sub> (x = 0-0,20). Показано, что изменение оптических свойств электролита согласуется с изменением микроструктуры поверхности электролита при изменении его состава в результате введения допанта.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 09-03-00181*

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДОВ $Gd_xMn_{1-x}S$

<sup>1</sup>Романова О.Б., <sup>1</sup>Рябинкина Л.И., <sup>2</sup>Соколов В.В., <sup>2</sup>Пичугин А.Ю.

<sup>1</sup>ИФ СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск, 660036

<sup>2</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090

rob@iph.krasn.ru

В настоящее время уделяется большое внимание поиску, созданию и исследованию новых магнитных материалов  $Me_xMn_{1-x}S$  ( $Me = 3d$  металл), синтезированных на основе  $\alpha$ - $MnS$ , в которых наблюдаются фазовые переходы типа металл-диэлектрик, а также эффект колоссального магнитосопротивления [1]. Представлялось актуальным синтезировать сульфидные соединения с редкоземельным элементом  $Gd_xMn_{1-x}S$  ( $0.01 \leq X \leq 0.1$ ), изучить их кристаллическую структуру, а также магнитные и электрические свойства в широком диапазоне температур (77-1000 К) в зависимости от состава ( $X$ ).

Образцы для исследований синтезированы впервые сульфидированием продуктами термолитиза  $NH_4CNS$  оксидов  $MnO_2$ ,  $Gd_2O_3$  чистотой не ниже 99,9%; в качестве газа-носителя использован аргон. Синтез выполнялся в два этапа. Полнота сульфидирования контролировалась методом рентгенофазового анализа и весовым методом. Кристаллы  $Gd_xMn_{1-x}S$  выращены кристаллизацией из расплава полученных порошковых сульфидов в стеклоуглеродных тиглях и кварцевом реакторе в атмосфере аргона протягиванием реактора через одновитковый индуктор ВЧ установки.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа синтезированные образцы  $Gd_xMn_{1-x}S$  являются однофазными и имеют кубическую решетку типа  $NaCl$ , характерную для  $\alpha - MnS$ . С увеличением концентрации катионного замещения  $X$  параметр элементарной ячейки  $a$  растет от 0.5225 нм для  $\alpha - MnS$  до 0.5300 нм для  $Gd_{0.1}Mn_{0.9}S$  в соответствии с возрастанием ионного радиуса замещающего элемента. Из измерений намагниченности ( $\sigma$ ) и магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) следует, что образцы  $Gd_xMn_{1-x}S$  являются антиферромагнетиками с температурой Нееля  $T_N$ , уменьшающейся от  $\sim 160$  К для  $X = 0.01$  до  $\sim 130$  К у состава  $X = 0.1$ . Наблюдаемое для образца  $X = 0.1$  отклонение от закона Кюри-Вейсса в зависимости  $\sigma$  ( $T$ ) в парамагнитной области от  $T_N$  до 700 К может свидетельствовать об образовании кластеров с ферромагнитным упорядочением.

Ход кривых температурной зависимости удельного электросопротивления образца с  $X = 0.01$  свидетельствует о полупроводниковом характере его проводимости в области 80-300 К, при этом энергия активации  $\Delta E$  изменяется от  $\sim 0.01$  до  $\sim 0.2$  эВ. С возрастанием концентрации гадолиния до  $X = 0.1$  наблюдается полуметаллический тип проводимости, при этом электросопротивление уменьшается на 10 порядков, а энергия активации на порядок. Проводимость в этом случае определяется преимущественно электронами, а не дырками, указывая на то, что гадолиний действует как донорная примесь.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №09-02-00554-а; АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» № 2.1.1/401 и РФФИ №09-02-92001-ННС\_а.*

[1]. Рябинкина Л.И., Романова О.Б., Аплеснин С.С. // Известия РАН сер. физ. 2008. Т. 72, № 8. С. 1115- 1117.



## ИССЛЕДОВАНИЕ CeO<sub>2</sub>, ДОПИРОВАННОЙ КАТИОНАМИ Sm<sup>3+</sup>

Сальников В.В., Пикалова Е.Ю, Панкратов А.А., Плаксин С.В.  
ИВТЭ УрО РАН, ул. С.Ковалевской, 22, г. Екатеринбург, 620219  
V.Salnikov@ihite.uran.ru

Ce<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (Ln = Gd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) является одним из лучших электролитов, работающих при температурах ≤ 700°C; обладает хорошей химической стабильностью; в широкой области парциальных давлений кислорода имеет ионную проводимость (0.01 < σ < 0.075 S cm<sup>-1</sup>) при 500-800° С. [1]. Недостатком, препятствующим использованию допированного CeO<sub>2</sub>, в качестве электролита, является появление смешанной проводимости при низких значениях pO<sub>2</sub>, обусловленную частичным переходом Ce<sup>4+</sup> в Ce<sup>3+</sup>. Представляло интерес исследовать систему CeO<sub>2</sub>-SmO<sub>1.5</sub>: в широкой области температур и концентраций допанта, изучить свойства электропроводности, морфологию поверхности и оптические свойства электролита.

Твердый электролит Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (x = 0.10; 0.18; 0.20; 0.30; 0.35; 0.40) синтезировали методом твердофазного синтеза. Фазовый состав и кристаллическую структуру определяли дифрактометром Dimax 2500 Rigaku в CuK<sub>α</sub> излучении в интервале углов 10° ≤ 2θ ≤ 120°. Показано, что в изученной области концентраций допанта электролит имеет структуру флюорита, пространственная группа Fm3m, определены параметры решетки и теоретическая плотность. В исследованной области концентраций допанта зависимость параметра решетки от состава представляет собой прямую линию. Исследование электропроводности проведено в области температур 350-900°C. Аррениусовские зависимости lgσ – 1/T указывают на то, что наибольшую проводимость имеют составы с 18-20 мол.% Sm<sup>3+</sup>. Изотермы электропроводности, измеренные при 600°, 750° и 900° С, подтверждают результаты, полученные на Аррениусовских зависимостях. Результаты расчетов плотности показывают, что наибольшую плотность имеют образцы электролита (x = 0.1:0.15) 94.50% и 93.89% от теоретической, соответственно. Увеличение концентрации Sm<sup>3+</sup> более 20 мол.% приводит к увеличению параметра решетки и уменьшению плотности.

Методом сканирующей электронной спектроскопии изучена морфология поверхности электролита. Результаты исследований показывают, что для электролита составов (x = 0.15; 0.0 и 0.30) наблюдается хорошо сформированные границы зерен. Увеличение концентрации Sm<sup>3+</sup> ухудшает структуру поверхности электролита.

Методом эллипсометрии изучены оптические характеристики Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>. Эллипсометрические параметры Δ и Ψ измеряли в разных точках поверхности образца. Для всех составов были вычислены значения диэлектрических постоянных ε', ε'' и тангенс угла диэлектрических потерь, tgδ. Диэлектрические потери в кристалле распадаются на две категории: внутренние и внешние. Внешние потери обусловлены несовершенствами кристаллической структуры и, как правило, связаны с микроструктурными дефектами, а именно: с примесью, наличием границ зерен, пористостью. Анализ изменения диэлектрических постоянных согласуется с изменением микроструктуры поверхности электролита при изменении его состава в результате введения допанта. Результаты изучения оптических свойств поверхности электролита согласуются с результатами, полученными методом сканирующей электронной микроскопии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00181).*

[1]. Pinol S, Najib M., Bastidas D.M. et al. //J.Solid State Electrochem. 2004. V.8 p.650-654.

## ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЕ ДИХАЛЬКОГЕНИДЫ ТИТАНА: СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ГРАНИЦЫ ИНТЕРКАЛАЦИИ

<sup>1</sup>Селезнева Н.В., <sup>1</sup>Шерокалова Е.М., <sup>1</sup>Плещев В.Г., <sup>1,2</sup>Баранов Н.В  
<sup>1</sup>УрГУ им. А.М. Горького, просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083  
<sup>2</sup>ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620041  
hope\_s@mail.ru

Интеркалированные дихалькогениды переходных металлов с общей формулой  $M_{1+x}X_2$  (где  $M$  - 3d-переходной металл;  $X$  – халькоген;  $0 \leq x \leq 1$ ) – отдельно выделенный класс слоистых материалов, который по своим физическим и химическим свойствам можно отнести к квазидвумерным материалам [1]. Они находят своё применение в перезаряжаемых литиевых источниках тока ( $Li_xTiS_2$ ), в ион-селективных электродах [2].

Известно, что эти соединения обладают большим количеством вакансионно-упорядоченных фаз с характерными структурами, основанными на NiAs или  $CdJ_2$  структурах, таких как  $M_5X_8$ ,  $M_2X_3$ ,  $M_3X_4$  и  $M_7X_8$  и т.п. [3]. Во всех структурах атомы металла занимают октаэдрические пустоты, образуемые между гексагонально плотноупакованными атомами халькогена.

В настоящей работе представлены результаты исследования структурных особенностей, наличие переходов «порядок-беспорядок» металлических вакансий в интеркалированных соединениях типа  $M_xTiX_2$  (где  $M$  – V, Cr, Mn, Ni;  $X$  – Se, Te;  $0 \leq x \leq 0.75$ ).

Выявлено, что на возможность получения однофазных образцов и на упорядочение атомов интеркаланта влияют различные факторы: условия и температура получения образцов, скорость охлаждения на последнем этапе синтеза, сорт и концентрация внедрённых атомов. На основе наших и литературных данных мы построили диаграмму существования интеркалатных систем на основе дихалькогенида титана, синтезированных при  $T \sim 900^\circ C$ . Установлено, что граница интеркаляции атомов переходных металлов в матрицах  $TiX_2$  сдвигается в сторону меньших концентраций при увеличении атомного номера халькогена в ряду соединений  $TiS_2$  -  $TiSe_2$  -  $TiTe_2$ . Более того, если интеркаляция атомов Ni в матрицу  $TiSe_2$  возможна до состава  $x = 0.60$ , то введение даже 5% никеля в  $TiTe_2$  приводит к выделению второй фазы  $NiTe_2$ , концентрация которой возрастает как с увеличением количества никеля, так и с повышением температуры и увеличением времени синтеза. С другой стороны, предельная концентрация атомов Cr в  $TiSe_2$  достигает  $x = 0.65$  с упорядочением в ВдВ щелях при содержании  $x=0.50$ , в то время как Cr в  $TiTe_2$  интеркалируется до состава  $x \sim 0.75$  с упорядочением атомов хрома и вакансий при  $x > 0.55$ . Нами обнаружено, что для некоторых систем на основе дителлурида титана ( $M = V, Mn$ ) вместо непрерывного ряда оказалось возможным получить однофазные соединения только с концентрациями  $x = 1/2$  и  $x = 1/3$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-00441-а) и Программы Минобрнауки РНП.2.1.1.1682.*

[1] J.A. Wilson, A.D. Yoffe // Adv. Phys. 1969. Т. 18, № 73. С. 193-335.

[2] M. S. Whittingham // Science. 1976. Т. 192, В. 4244. С.1126-1127.

[3] Bing-lin Gu, Qing-gong Song // J. Appl. Phys. 1999. Т. 85, №2.

## ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНАТА НИКЕЛЯ ТВЕРДОФАЗНЫМ СИНТЕЗОМ

Сериков А.С., Гладков В.Е., Викторов В.В., Колмогорцев А.М.  
Челябинский государственный педагогический университет, г. Челябинск  
7243201@mail.ru

Титанат никеля привлекает большое внимание исследователей, в связи с возможностью широкого применения в качестве фотокатализаторов [1], пигментного материала в лакокрасочной промышленности, составной части керамических материалов [2] и т.д.

В литературе описано множество способов получения титаната никеля [2-4], но в большинстве своем они дорогостоящие, так как для получения титаната используются алкоголяты титана (чаще всего тетрабутилтитанат).

Цель работы: изучение возможности получения титаната никеля твердофазным методом из  $\text{TiO}_2$  (анатаз и рутил) и солей никеля (основной карбонат и нитрат).

Была приготовлена серия механических смесей солей никеля и оксидов титана в эквимолярном соотношении и в соотношении 5%NiO – 95%TiO<sub>2</sub>. Анатаз получали прокаливанием гидролизного диоксида титана (ГДТ) при 600° С в течение 2-х часов. Рутил получали прокаливанием диоксида титана марки ос. ч. при температуре 1250° С. Смесей были изотермически выдержаны в течение 30 минут при температурах 700, 800, 850° С. Колебания температуры в печи в зоне реакции не превышали ± 5° С.

Качественный фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-ЗМ с К $\alpha$ -излучением меди. Химический анализ смесей проводили с использованием атомно-эмиссионного спектрографа ARL 3410. Анализ на чистоту исходных веществ исследовали рентгеновским методом на СРМ 25.

Образцы имели различную окраску в зависимости от концентрации NiO в образцах и температуры выдержки: в эквимолярных образцах окраска колебалась от темно-зеленой (рутил-карбонат и анатаз-рутил) до желто-зеленой (анатаз-нитрат); в смеси 5% NiO – 95% TiO<sub>2</sub> – от белой (анатаз-карбонат) до ярко-желтой (анатаз-нитрат).

Качественно идентифицировать титанат никеля оказалось возможным только в смеси анатаз-нитрат никеля любой концентрации, в остальных смесях солей никеля идентифицировался только оксид никеля.

Установлено, что образование титаната никеля в данном интервале температур происходит только с анатазной модификацией. При этом образование титаната никеля начинается при температуре 700° С и протекает только с нитратом никеля.

[1]. Y. Li, X. Sun, H. Li, S. Wang, Y. Wei Preparation of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles with high thermal stability and specific surface area by alcohothermal method // Powder Technology 194 (2009) p.149–152.

[2]. Y. Kumar S. M. Kharkwal, S. Uma, R. Nagarajan Synthesis and characterization of titanates of the formula MTiO<sub>3</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni and Cd) by co-precipitation of mixed metal oxalates // Polyhedron 28 (2009) p 579–585.

[3]. A. Vadivel Murugan, Violet Samuel, S.C. Navale and V. Ravi Phase evolution of NiTiO<sub>3</sub> prepared by coprecipitation method // Letters Volume, July 2006, p 1791-1792.

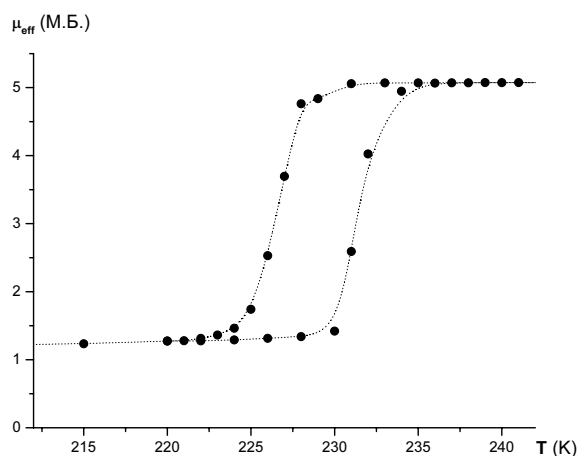
[4]. M.S. Sadjadi, K. Zare, S. Khanahmadzadeh, M. Enhessari Structural characterization of NiTiO<sub>3</sub> nanopowders prepared by stearic acid gel method // Materials Letters 62 (2008) p.3679–3681.

# СПИН-КРОССОВЕР В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ НИТРАТА ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНАМИ

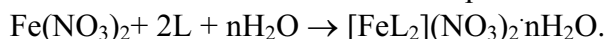
Стрекалова А.Д., Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Пищур Д.П.,  
Березовский Г.А., Лавренова Л.Г.

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
ludm@niic.nsc.ru

Спин-кроссовер (обратимый переход из низкоспинового состояния (НС) в высокоспиновое состояние (ВС) в комплексных соединениях металлов первого переходного ряда с электронной конфигурацией  $d^4-d^7$  в октаэдрическом поле лигандов неизменно привлекает внимание исследователей. Изменение спиновой мультиплетности может происходить под влиянием температуры, давления или света определенной длины волны. Соединения, обладающие свойством «бистабильности», представляют интерес для молекулярной электроники. Наиболее перспективны для практического применения комплексы железа(II) с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами, в частности, 1,2,4-триазолом и его 4-замещенными производными. В данных комплексах наблюдаются преимущественно резкие спиновые переходы  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ , которые сопровождаются изменением цвета (розовый  $\leftrightarrow$  белый). Явление термохромизма имеет самостоятельное значение, т.к. расширяет сферу практического применения соединений.



Трис(пиразол-1-ил)метан и его производные в силу своего строения образуют комплексы с координационным узлом  $FeN_6$  и являются перспективным классом лигандов для синтеза новых соединений железа(II), обладающих спиновым переходом. Нами синтезирован новый комплекс нитрата железа(II) с трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном  $[Fe(tdmpzm)_2](NO_3)_2$  (**1**) и для сравнения комплекс нитрата железа(II) с незамещенным трис(пиразол-1-ил)метаном  $[Fe(tpzm)_2](NO_3)_2$  (**2**) по методике, отличной от [1]. Твердые фазы выделены из водно-ацетоновых растворов при соотношении  $Fe:L=1:2$  по реакции:



Магнетохимическое исследование **1** показало, что в комплексе наблюдается резкий спин-кроссовер с гистерезисом на кривой зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  (рис.). Температуры перехода при нагревании,  $T_c\uparrow$ , и при охлаждении,  $T_c\downarrow$ , равны 231 К и 227 К соответственно. Соединение изучено методом ДСК. Энтальпия перехода,  $\Delta_{trс}H$ , равна 15.3 кДж/моль.

В комплексе **2** также наблюдается спиновый переход, однако нам не удалось определить  $T_c\uparrow$  для **2** вследствие того, что температура начала спинового перехода совпадает с температурой его разложения ( $\sim 420$  К). Таким образом, введение двух метильных групп в состав лиганда приводит к значительному уменьшению  $T_c\uparrow$ .

[1] P.A. Anderson, T. Antsley, M.A. Hitchman // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. P.3505.

## СДВИГ УРОВНЯ ФЕРМИ ПРИ СОИНТЕРКАЛАЦИИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В ДИСЕЛЕНИДЕ ТИТАНА.

<sup>1</sup>Титов А. А., <sup>2</sup>Титов А. Н., <sup>3</sup>Бушкова О. В., <sup>2</sup>Цурин В. А.  
<sup>1</sup>ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, 620016,  
<sup>2</sup>ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620041  
<sup>3</sup>ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22620137  
А.А.Titov@mail.ru

Выполнено систематическое исследование системы  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ , на поликристаллических образцах исследована структура систем  $\text{Cu}_x\text{TiTe}_2$  и  $\text{Fe}_x\text{TiTe}_2$ , установлена область растворимости меди в диселениде и дителлуриде титана. Показано, что медь, будучи внедрённой в диселенид титана, является одновалентной во всей области растворимости. Установлено, что при  $x < 0.4$  медь является донорной примесью. Внедрение меди при  $x > 0.4$  приводит к формированию центров искажения решетки типа сжатия и локализации носителей заряда.

Впервые синтезирована и исследована система  $\text{Cu}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ , установлена область растворимости меди в зависимости от содержания железа. Шпинельная фаза при внедрении меди в  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  и  $\text{TiSe}_2$ , в отличие от системы  $\text{Cu-TiS}_2$ , не обнаружена. Изучено взаимное влияние меди и железа на их химическую связь с решеткой, заключающееся в протекании двух параллельных процессов: изменение межслоевого расстояния и, соответственно, степени ковалентности связи интеркалант-решетки и концентрации электронов проводимости и, соответственно, положения уровня Ферми, то есть энергии связи примесных состояний.

Установлено, что при соинтеркалации меди и железа в  $\text{TiSe}_2$  при избытке обоих компонентов медь восстанавливает железо.

Установлено, что выделение железа при вытеснении его медью приводит к формированию суперпарамагнитных и ферромагнитных включений.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ , ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ $\text{Co}^{2+}$

Удод Л.В., Воротынов А.М., Великанов Д.А., Бовина А.Ф.  
Институт физики им. Л.В. Куренского СОРАН, Красноярск, 660036  
luba@iph.krasn.ru

Соединения, содержащие оксид меди, привлекают пристальное внимание исследователей уже многие годы из-за разнообразия их физико-химических свойств. В системе  $\text{CuO} - \text{V}_2\text{O}_3$  были синтезированы два соединения состава  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$  и  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  [1, 2]. Интерес к изучению  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ , который относится к триклинной сингонии с пространственной группой  $P1$  [3], связан с природой его основного состояния, до сих пор не вполне понятного. Одним из методов изучения основного состояния является метод допирования. Цель настоящей работы заключается в синтезе и изучении магнитных свойств допированного ионами кобальта  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ . Для определения режимов синтеза поликристаллического  $\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_6$  был выполнен дифференциально-термический анализ шихты стехиометрического состава на установке Дериватограф Q-1500D при атмосферном давлении и влажности со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Навеска образца 0.3 г. помещалась в платиновый тигель, в качестве эталона использовался прокаленный оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На кривой ДТА шихты  $\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_6$  имеются три эндотермических эффекта; при  $T = 127^\circ\text{C}$  и  $T = 153^\circ\text{C}$  происходит дегидратация  $\text{V}_2\text{O}_3$ , при температуре  $T = 990^\circ\text{C}$  начинается плавление образовавшегося  $\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_6$ .

Поликристаллический  $\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_6$ , где  $x = 0.5$  и  $1\%$  по закладке в шихту, был получен методом твердофазной реакции. В качестве исходных веществ использовались  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$  квалификации «х.ч.», которые в стехиометрическом соотношении смешивались, перетирались в агатовой ступке, прессовались в таблетки под давлением 15 атм. Синтез поликристалла проводился в два этапа с промежуточным перетиранием и прессованием. Качество образцов контролировалось рентгенографическим анализом с помощью дифрактометра «ДРОН – 2» в монохроматическом  $\text{CuK}_\alpha$  – излучении при комнатной температуре. На синтезированных образцах были выполнены исследования магнитной восприимчивости с помощью СКВИД-магнетометра в магнитном поле  $H = 300$  Э, температурном диапазоне от 4.2 К до 200 К и электронного парамагнитного резонанса на спектрометре Elexsys E560 в X-диапазоне, интервале температур 110-300 К. На температурной зависимости магнитной восприимчивости для  $\text{Cu}_{2.995}\text{Co}_{0.005}\text{V}_2\text{O}_6$  наблюдается аномалия около  $T = 6$  К, а для  $\text{Cu}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{V}_2\text{O}_6$  отсутствие каких либо аномалий. Из температурной зависимости обратной восприимчивости рассчитаны температура Нееля и эффективный магнитный момент для  $\text{Cu}_{2.995}\text{Co}_{0.005}\text{V}_2\text{O}_6$ :  $\theta = 89.5$  К,  $\mu_{\text{eff}} = 1.239\mu_B$ , отклонение от закона Кюри-Вейсса начинается при  $T \sim 74$  К. Преобладающим типом обменных взаимодействий в  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{V}_2\text{O}_6$ ,  $x = 0.01; 0.005$  являются антиферромагнитные взаимодействия. Линия поглощения ЭПР чистого  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$  является лоренцевой и имеет параметры: g-фактор  $g = 2.165$  и ширина линии  $\Delta H = 137$  Э. В спектре магнитного резонанса  $\text{Cu}_{2.99}\text{Co}_{0.01}\text{V}_2\text{O}_6$  наблюдается расщепление линии резонанса, величина которого растет с понижением температуры. Последнее связано с внедрением в кристаллическую структуру  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$  ионов кобальта, имеющих, как правило, значительно больший и сильно анизотропный g-фактор.

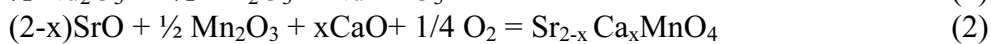
*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 09-02-00554-а, АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» №2.1.1/401 и РФФИ №09-02-92001-ННС\_а.*  
[1]. Weir C.W., Schroeder R.A. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1964. V. 68A. P.465.  
[2]. Lecuir L., Guillerment // J. Compt. Rend. 1971. T. 273B. P.1091.  
[3]. H. Behm. Z. Kristallogr. В **154**, 251 (1981).

## ВЛИЯНИЕ СОРТА ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ РУДДЕСДЕНА-ПОППЕРА

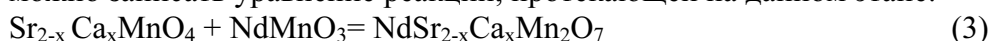
Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Балакирев В.Ф.  
ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, г. Екатеринбург, 620016  
fom55@mail.ru

Изучение процессов замещения стронция на кальций в твёрдых растворах  $\text{NdSr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ ) проводилось методом изотермического отжига в интервале температур 800-1400°C на воздухе. Исходные компоненты  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  марки НдО-Е,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  квалификации ос.ч. и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  с чистотой  $\geq 98\%$ , взятые в эквимоллярных соотношениях, перемешивались в планетарной мельнице FRITTSCH в среде этилового спирта, затем смеси прессовались в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм и обжигались при изучаемых температурах в печи Nabertherm с точностью поддержания температуры -  $\pm 2^\circ$ . Использовался один способ охлаждения – охлаждение с печью. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов реакции проводился на дифрактометре АДП 2-01 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении, Ni-фильтр.

Замена сорта щелочноземельного элемента оказывает влияние на процессы образования фаз Р-П  $\text{NdSr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  и их свойства. При  $x = 0 \div 1.0$  после 5-8 часов отжига при 1000° С начинается первый этап фазообразования, заключающийся в появлении фаз  $\text{NdMnO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ , из исходных фаз остаются только следы  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Следов оксидов кальция на дифрактограммах нет, поэтому можно предположить, что в фазе  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  кальций замещает часть катионов. Следовательно, реакции, протекающие на данном этапе, можно записать в виде следующих уравнений:



Повышение температуры до 1200° С способствует началу образования слоистой структуры Р-П. Но даже после выдержки при этой температуре в течение 48 часов на дифрактограммах наблюдались следы двойных манганитов стронция и неодима. Тем не менее, можно записать уравнение реакции, протекающей на данном этапе:



Повышение температуры отжига до 1400° С приводит к полному исчезновению промежуточных фаз и получению фазы Р-П со слоистой структурой по уравнению (3).

Частичная замена стронция на кальций при  $0 \leq x \leq 1.0$  не вызывает качественных различий в фазовых равновесиях при синтезе фаз Р-П, но вызывает уменьшение параметров элементарных ячеек этих фаз.

При содержании кальция 1.5 и 1.75 в системе Nd-Sr-Ca-Mn-O не образуется фаз Руддлесдена-Поппера. На дифрактограммах наблюдаются только рефлексы перовскитоподобной фазы с орторомбической структурой. Полная замена стронция на кальций в этой системе опять способствует образованию слоистых фаз Р-П. Таким образом, можно отметить, что в данной системе образуется ограниченный ряд твердых растворов состава  $\text{NdSr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  при  $0 \leq x \leq 1.0$  и  $x = 2.0$  со структурой Р-П.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ и государственной поддержки научных школ (грант НШ-408.2008.3), на оборудовании ЦКП “Урал – М”.*

# СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСЕЛЕНИДА ВАНАДИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ХРОМОМ

<sup>1</sup>Шерокалова Е.М., <sup>1</sup>Селезнева Н.В., <sup>1</sup>Плещев В.Г., <sup>1,2</sup>Баранов Н.В.  
<sup>1</sup> УрГУ им. А.М. Горького, просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083  
<sup>2</sup> ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620041  
Elizaveta.Sherokalova@usu.ru

В интеркалированных соединениях на основе дихалькогенидов переходных металлов V группы (*V*, *Nb*, *Ta*) реализуется широкий спектр физических явлений, таких как волна зарядовой плотности, волна спиновой плотности, эффекты электронной корреляции [1-3].

В настоящей работе обсуждаются условия синтеза, результаты структурных исследований, электрических и магнитных свойств соединений  $Cr_xVSe_2$ .

Поликристаллические образцы  $Cr_xVSe_2$  с разным содержанием хрома в интервале  $0 \leq x \leq 0.5$ . были впервые получены методом твердофазного синтеза при температуре  $T = 850^\circ \text{C}$ . Порошковые рентгенограммы  $Cr_xVSe_2$  ( $0.05 \leq x \leq 0.2$ ) индицируются в тригональной сингонии с пространственной группой  $P \bar{3}m1$ , совпадающей с группой исходного  $VSe_2$ . Соединения  $Cr_xVSe_2$  ( $0.25 \leq x \leq 0.5$ ) обнаруживают упорядочение атомов хрома в щели между трехслойными блоками  $Se-V-Se$ , рентгенограммы индицируются в моноклинной сингонии с пространственной группой  $I 12/m1$  с параметрами элементарной ячейки  $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times 2c_0$ .

Температурные зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  образцов  $Cr_xVSe_2$  до концентрации интеркаланта  $x \leq 0.1$  демонстрируют металлическое поведение. При дальнейшем увеличении концентрации хрома  $0.2 \leq x \leq 0.5$  наблюдается смена типа проводимости с металлического на полупроводниковый. На температурной зависимости электросопротивления для состава  $x = 0.15$  обнаружена смена типа проводимости от полупроводникового при низких температурах к металлическому при повышении  $T > 180 \text{ K}$ .

При исследовании магнитных свойств установлено, что в низкотемпературной области соединения  $Cr_xVSe_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.25$ ) проявляют свойства, характерные для спинового или кластерного стекла, с температурами замерзания ниже 13 К. Увеличение содержания хрома до  $x = 0.33$ , по всей видимости, приводит к возникновению антиферромагнитного упорядочения ниже  $T \sim 30 \text{ K}$ . При дальнейшем росте количества интеркаланта ( $x = 0.5$ ) наблюдается поведение, характерное для состояния типа кластерного стекла ( $T_f \sim 22 \text{ K}$ ). Рассчитанные значения эффективного магнитного момента  $Cr$  монотонно уменьшаются от близкого к ожидаемому значению  $Cr^{+3}$  (3.87  $\mu_B$ ) для  $Cr_{0.1}VSe_2$  до 2.5  $\mu_B$  для  $Cr_{0.33}VSe_2$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-00441-а) и Программы Минобрнауки РНП.2.1.1.1682.*

[1] Friend R. H., Beal A.R and Yoffe A.D.// Phil. Mag. 1977. 35-5. 1269.

[2] Parkin S.S.P. and Friend R.H.// Phil. Mag. 1980. 41-1 65, II. *Transport properties*, Phil. Mag. 1980. 41-1 95, III. *Optical properties*.

[3] Whitney D.A, Fleming R.M. and Coleman R.V.//Phys. Rev. B.1977. 15, 3405.



## РЕАКЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ И ПАРАХ ВОДЫ

Шевченко В.Г., Бибанаева С.А., Латош И.Н.  
ИХТТ УрО РАН ул.Первомайская,91, Екатеринбург, 620219  
Shevchenko@ihim.uran.ru

Номенклатура порошков металлов постоянно расширяется, что связано с расширением сферы их применения, новыми способами производства. Особое место среди дисперсных металлов занимают порошки алюминия, которые нашли широкое применение в энергетических конденсированных системах. Специфика их использования связана с конкретными условиями получения энергии при взаимодействии с окислительными средами различного состава. Поэтому сведения о кинетике и механизме окисления алюминия и его сплавов различной дисперсности при взаимодействии с воздухом и парами воды представляют несомненный научный и практический интерес.

В работе приведены результаты аттестации свойств исходных порошков алюминия и его двойных сплавов с некоторыми редко- и щелочноземельными элементами, галлием, а также тройных соединений с перечисленными легирующими добавками, при их концентрации до 3% масс. Реакционная активность изучалась на дериватографе Q-1500Д, а также гравиметрическим методом. Исходные порошки и продукты взаимодействия исследовались рентгенофазовым методом, ИК-спектроскопией. Удельная поверхность определялась методом тепловой десорбции аргона, а изменение морфологии частиц на различных этапах взаимодействия наблюдали с помощью сканирующего микроскопа JEOL JSM-6390LA. Для изучения взаимодействия дисперсных материалов с парами воды была разработана гравиметрическая установка. Она состоит из стандартных блоков питания и программатора режимов нагрева от венгерского дериватографа. Водяной пар из ультратермостата через обогреваемую трубку подается в кварцевый реактор. Измерения изменения массы проводятся торсионными весами посредством потенциометра и источника постоянного напряжения и фиксируется двухкоординатным самописцем.

Установлено, что снижение размера частиц от микронных до наноразмерных приводит к резкому росту реакционной активности. Дополнительное увеличение активности достигается за счет легирования. Наряду с этим наблюдается смена механизма взаимодействия, вызванная, в случае окисления на воздухе, образованием нитридных фаз. В водной среде, наиболее активно взаимодействие идет со сплавами, содержащими галлий. Проведен анализ полученных результатов, а также причин активации алюминия, оценены возможности практического использования разработанных составов.

*Работа проведена при финансовой поддержке научной школы НШ-752.2008.3*

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

<sup>1</sup> Ярославцев И.Ю., <sup>1</sup>Бронин Д.И., <sup>1</sup>Вдовин Г.К., <sup>2</sup>Исупова Л.А.  
<sup>1</sup>ИВТЭ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620219  
<sup>1</sup>ИК СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090  
yaroslav@ihite.uran.ru

Традиционно для получения электрохимически активных электродов используют двухфазные смеси ион- и электронпроводящих материалов, что приводит к распространению трехфазной границы электрод-электролит-газ (ТФГ) на весь объем электрода. Целью данного исследования являлось изучение возможности использования в качестве исходного материала для катодов твердооксидных топливных элементов мишметалла – недорогого продукта, выпускаемого в промышленных масштабах, что позволяет в одну стадию получать наноструктурированные композиты  $\text{CeO}_2\text{-LnMeO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ ) [1, 2]. Микроструктура такого материала может положительно влиять на протяженность ТФГ. Проводилось изучение электрических и электрохимических свойств композитов  $\text{Ln-Mn-O}$  (LMO), приготовленных механохимическим методом ( $T_{\text{прок}} 900^\circ \text{C}$ ) из оксида марганца и смеси оксидов лантаноидов  $\text{LnO}_x$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$ ) при соотношении  $\text{Ln}$  (за исключением Ce):Mn = 1:1.

Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что средний размер частиц составляет  $\sim 450$  нм, и они сформированы из доменов двух основных фаз с перовскитной и флюоритоподобной структурами с характерными размерами порядка 30-100 нм. Исследования удельной электропроводности электродных покрытий из смеси LMO с  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  проводились четырехзондовым методом на постоянном токе в зависимости от температуры спекания и количества LMO. Результаты экспериментов показали, что оптимальным значением температуры спекания электродов является  $1200^\circ \text{C}$ . Достаточно высокий уровень электропроводности достигается для составов с 35-45 мас.% LMO. Значение удельного омического сопротивления таких электродов составляет 0.10-0.15 Ом·см при температуре  $800^\circ \text{C}$ .

Методом импедансной спектроскопии исследована электрохимическая активность исходных электродов и электродов, модифицированных введением в них электрокатализатора  $\text{PrO}_{2-x}$ . Результаты исследований показали, что наилучшими характеристиками обладает состав с 40 мас.% LMO. Значение поляризационной проводимости при температуре  $800^\circ \text{C}$  у модифицированного электрода такого состава составляет  $0.04 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$ . Энергия активации слабо зависит от того, используется ли в качестве электродного материала нанокompозит, манганит лантана-стронция или их смесь, и составляет 108-116 кДж/моль. Это указывает на определяющую роль обменных и транспортных свойств электрокатализатора из оксида празеодима в том, по какому механизму протекает кислородная реакция.

Можно заключить, что характеристики исследованных электродов позволяют рассматривать применение дешевых наноструктурированных композитных материалов LMO в качестве альтернативного электродного материала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума УрО РАН в рамках проектов, выполняемых в содружестве с учеными СО РАН.*

- [1]. Л.А. Исупова и др. Химия в интересах устойчивого развития 15 (2007) 65-71.
- [2]. L.A. Isupova et al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. V. 885E, 2006, 0885 – A03.

## СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ и $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$

<sup>1</sup>Пантюхина М.И., <sup>1</sup>Щелканова М.С., <sup>1</sup>Степанов А.П., <sup>2</sup>Бузлуков А.Л.  
<sup>1</sup>ИВТЭ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, ГСП-146 г. Екатеринбург, 22/20 620219  
<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН  
Pantyukhina@ihite.uran.ru

Большие усилия в последние десятилетия направляются на создание и развитие литиевых источников, т.к. они обладают более высокими значениями мощности, чем другие варианты электрохимических преобразователей энергии. Поэтому, интерес к литиевым твердым электролитам с высокой проводимостью, устойчивым в контакте с литием в последнее время возрастает. С этой целью нами была предпринята попытка детального изучения электрических свойств, перспективных для использования в ХИТ, малоизученных фаз состава  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ,  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

В качестве исходных материалов для получения цирконатов были использованы карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ос.ч.) и оксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ; х.ч.). Для синтеза брался избыток карбоната лития 6; 8 мол. % от стехиометрического состава для  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ , соответственно. Синтез проводили в герметичном реакторе из жаропрочной стали под вакуумом поэтапно в интервале температур от 573 до 1323 К. Полноту прохождения синтеза контролировали методом рентгенофазового анализа, а также сравнением массы полученного продукта с расчетной.

Эксперименты по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) были проведены на модернизированном импульсном ЯМР-спектрометре “Bruker SXP 4–100” на резонансной частоте 33.7 мГц в интервале температур  $300 < T < 600$  К.

На температурной зависимости проводимости для  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  наблюдается ярко выраженное увеличение проводимости в области температур 673 – 703 К. Энергия активации высокотемпературного участка составила 78.0 кДж/моль, а низкотемпературного – 109.6 кДж/моль. Проведенный нами дифференциально-термический анализ (ДТА) и рентгеноструктурный анализ в интервале температур 293 – 893 К позволил нам предположить, что в интервале температур 673 – 703 К происходит разупорядочение литиевой подрешетки. Это предположение согласуется с результатами работы [1], полученными для литиевых соединений с идентичной структурой.

Для цирконата состава  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  проводимость носит обычный аррениусовский характер, без выраженных изломов и скачков. Энергия активации во всем изученном температурном интервале 673 – 873 К составила 79.4 кДж/моль.

Для  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  на ЯМР-спектрах с ростом температуры происходит сужение всей спектральной линии ( $\Delta\omega \approx 0.5$  кГц при  $T = 594$  К). Подобное температурное поведение ЯМР-спектра является типичным для систем с быстрым ионным движением [2]. В образце цирконата состава  $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$  ионы  $\text{Li}^+$  являются неподвижными на шкале частот ЯМР (по крайней мере до температур 510 К), в то время как в  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  литий обладает довольно высокой подвижностью, характерной для суперионного состояния, особенно при  $T > 550$  К. Оба этих факта хорошо согласуются с данными по проводимости для обеих фаз. Кроме того, в этих образцах при повышении температуры литий начинает постепенно занимать второй тип позиций, вероятно, с более легкими путями для миграции. Эти выводы подтверждаются данными по скорости спин-решеточной релаксации  $^7\text{Li}$ .

[1]. C. Muhle, R. E. Dinnebier, L. V. Wullen, G. Schwering, M. Jansen // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 874 – 881.

[2]. А. Абрагам Ядерный магнетизм. // М.: ИЛ., 1963. 551 с.

# ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ РОДИЯ $RhH_x$ ( $x=0, 0.25, 1.00, 1.33$ ) ПО ДАННЫМ ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТОВ

Банников В.В., Шеин И.Р., Ивановский А.Л.  
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990  
bannikov@ihim.uran.ru

Недавние теоретические исследования электронного строения гидроксида родия  $RhH$  со структурой каменной соли установили, что основное состояние данного соединения является магнитным [1]. В то же время, вопрос о влиянии нестехиометрии как по водородной, так и металлической подрешетке на электронные и магнитные свойства систем  $Rh-H$  оставался открытым. В настоящей работе, с использованием зонного метода FLAPW-GGA, выполнен анализ зависимости структурных, магнитных и электронных свойств систем  $RhH_x$  от содержания водорода ( $x = 0, 0.25, 1.00, 1.33$ ). Рассматривались фазы формальной стехиометрии  $RhH_0$  (*зук* Rh),  $Rh_4H$  (со структурой  $Fe_4N$ ),  $RhH$  (со структурой NaCl), а также избыточный по водороду гидрид  $Rh_3H_4$ , представляемый как  $RhH$ , в котором  $Rh-(0;0;0)$  позиции вакантны.

Основные результаты расчета систем  $RhH_x$  приведены в таблице. Установлено, что, в согласии с [1], моногидрид  $RhH$  является магнитной системой, и на атомах родия возникают магнитные моменты (ММ)  $\sim 0.43$   $\mu_B$ , однако основное состояние нестехиометрических фаз – как дефицитной ( $Rh_4H$ ), так и избыточной по водороду ( $Rh_3H_4$ ) – немагнитное. Намагничивание подрешетки Rh в  $RhH$  не может быть объяснено ростом межатомного расстояния: согласно расчетам, *зук* Rh с увеличенным параметром решетки  $a = 4.044$  Å (равновесное значение для  $RhH$ ) остается немагнитным; с другой стороны, оно находит объяснение при анализе изменения структуры плотности электронных состояний (ПС) вблизи  $E_F$  в ряду  $Rh \rightarrow Rh_4H \rightarrow RhH \rightarrow Rh_3H_4$ . Для *зук* Rh  $E_F$  расположен левее интенсивного пика плотности Rh  $4d$  состояний, и величина  $N(E_F)$  относительно невелика. С ростом содержания водорода (и электронной концентрации в расчете на атом Rh)  $E_F$  сдвигается вправо и для  $RhH$  оказывается вблизи максимума пика. Это приводит к понижению энергии основного состояния системы за счет спинового расщепления  $Rh(4d^{\uparrow}/4d^{\downarrow})$ -подполос, и, следовательно, к появлению ММ у атомов Rh. Наконец, при образовании вакансий в металлической подрешетке  $E_F$  оказывается лежащим правее этого пика с резким падением  $N(E_F)$ , и избыточный по водороду гидрид  $Rh_3H_4$  также оказывается немагнитным.

Таким образом, магнитные свойства систем  $RhH_x$  в значительной мере определяются стехиометрией образца. Отклонение от эквиатомного состава  $RhH$  препятствует переходу в магнитное состояние, что объясняется изменением относительного положения  $E_F$  в зависимости от соотношения содержания H/Rh.

Постоянные решетки ( $a$ , Å), межатомные расстояния ( $d$ , Å) и ПС на уровне Ферми ( $N(E_F)$ , сост./эВ·1 атом Rh) для *зук* Rh и кубических гидридов родия  $Rh_4H$ ,  $RhH$  и  $Rh_3H_4$  по данным FLAPW-GGA расчетов.

система	$a$	$d(Rh-H)$	$d(Rh-Rh)$	$d(H-H)$	$N(E_F)$ *
Rh	3.807	-	2.692	-	1.268
$Rh_4H$	3.891	1.946	2.751	3.891	1.538
<b>RhH</b>	4.044	2.022	2.859	2.859	0.834 <sup>↑</sup> /0.998 <sup>↓</sup>
$Rh_3H_4$	3.890	1.945	2.751	2.751	0.827

\* для магнитной фазы  $RhH$  приведены величины  $N(E_F)$  для состояний со спином «вверх» и «вниз»

[1]. X. Cui, J.-T. Wang, X.-X. Liang, G.-Z. Zhao. // Solid State Comm., **149** (2009), 322-324

## СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ, УПРУГИЕ СВОЙСТВА И СТАБИЛЬНОСТЬ КАРБИДОВ ПЛАТИНОИДОВ: АВ ИНИТЮ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Банников В.В., Шеин И.Р., Ивановский А.Л.  
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990  
bannikov@ihim.uran.ru

Успешный синтез в 2004 году нитрида платины [1] положил начало интенсивным исследованиям свойств нового класса бинарных соединений – карбидов и нитридов платиноидов. В настоящей работе с привлечением зонного метода FLAPW-GGA теоретически исследованы структурные, электронные и упругие свойства карбидов четырех металлов группы платины с *гцк* структурой: Rh, Pd, Ir, Pt. На первом этапе для систем Rh-C исследована зависимость стабильности карбидов  $RhC_x$  от содержания углерода ( $0.25 \leq x \leq 1$ ). Рассматривался следующий ряд: RhC (*B1*, *B2* и *B3*-структуры),  $Rh_2C$  (структура антифлюорита),  $Rh_3C$  (структура анти- $ReO_3$ ) и  $Rh_4C$  (структура  $Fe_4N$ ), для данных соединений вычислялись энергии формирования из простых веществ: *гцк* родия и углерода (графит). Получены следующие значения (в эВ/форм.ед.) - RhC (*B1/B2/B3*): 1.37/0.32/2.14;  $Rh_2C$ : 0.31;  $Rh_3C$ : 0.09;  $Rh_4C$ : -1.36. Таким образом, имеет место тенденция к повышению стабильности систем Rh-C с уменьшением содержания углерода – наибольшей стабильностью обладает “субкарбид”  $Rh_4C$ , а наименьшей – RhC (исключение представляет лишь *B2*-RhC). Указанная закономерность обнаруживается также при исследовании свойств карбидов  $M_4C$  в сравнении с *B1*-MC для  $M=Rh, Pd, Ir, Pt$ : энергии формирования первых отрицательны и лежат в диапазоне от  $-0.76$  эВ/форм. ед. (для  $Ir_4C$ ) до  $-2.32$  эВ/форм. ед. (для  $Pd_4C$ ), в то время как для вторых они положительны и составляют 1.3-2 эВ/форм. ед. На основании полученных результатов можно прогнозировать возможность успешного синтеза “субкарбидов” платиноидов  $MC_{x \leq 0.25}$ , предположительно обладающих более высокой стабильностью, нежели исследованные до настоящего времени монокарбиды MC. Согласно результатам расчета констант упругости, все исследуемые карбиды  $M_4C$  и *B1*-MC, за исключением IrC, механически устойчивы. Расчетные значения упругих модулей (*B*, в ГПа) для систем *B1*-MC: 309(Rh), 241(Pd), 276(Pt), а для систем  $M_4C$ : 268(Rh), 185(Pd), 318(Ir), 237(Pt). Для соединений Rh и Pd они превышают или близки значениям *B* соответствующих металлов, в то время как для соединений Ir и Pt – ниже их [2]. Согласно критерию Пуга [3], все системы  $M_4C$  и *B1*-MC, за исключением  $Pd_4C$ , следует отнести к ковким соединениям. Кроме того, для всех исследованных карбидов давление Коши ( $C_{12}-C_{44}$ ) положительно, а значения соотношения Пуассона ( $\nu$ ) лежат в диапазоне 0.30- 0.45, что более характерно для материалов с металлическим типом связи ( $\nu \sim 0.33$ ), нежели ковалентным ( $\nu \sim 0.1$ ). Расчет зонной структуры показал, что все рассмотренные системы  $M_4C$  и *B1*-MC обладают ненулевой плотностью состояний на уровне Ферми ( $N_F$ ) и, соответственно, металлической проводимостью. Известно, что внедрение углерода в структуру большинства переходных металлов приводит к понижению  $N_F$ , однако для карбидов Rh и Ir имеет место обратная ситуация: внедрение углерода приводит к росту  $N_F$  по сравнению с чистым металлом. Так,  $N_F$  для Ir: 0.89;  $Ir_4C$ : 1.76; *B1*-IrC: 4.93 (сост./эВ, в расчете на 1 атом Ir). Подобный эффект “металлизации” (рост  $N_F$  по сравнению с металлическим иридием) теоретически предсказан также для систем  $Ir_4N$  и  $Ir_4O$ .

- [1]. E. Gregoryanz, C. Sanloup, M. Somayazulu, J. Badro, G. Fiquet, H.K. Mao, and R.L. Hemley. Nature Mater., 3 (2004), 294.  
[2]. M. Korling, J. Haglund. Phys.Rev. B, 45 (1992), 13293  
[3]. S.F. Pugh. Phil.Mag. 45 (1954), 823

## ТЕРМОУПРУГАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

<sup>1</sup>Гайдук А. Е., <sup>2</sup>Григорьева Т.И., <sup>2</sup>Хасанов Т.Х.

<sup>1</sup>НГУ, ул. Пирогова 2, 630090, Новосибирск

<sup>2</sup>ИФП СО РАН, пр. Акад.Лаврентьева 13, 630090, Новосибирск

agff2008@ya.ru

Известно, что после механической шлифовки и полировки любого твердого тела возникает нарушенный слой (он в литературе известен как слой Бильби). Это явление всесторонне исследовано оптическими методами для стекол, которые широко используются в оптической промышленности. Например, для кварцевых стекол (плавленый кварц) эллипсометрическим методом доказано, что толщина нарушенного поверхностного слоя при тщательной полировке может уменьшаться от 200 до 20 нм, но полностью не исчезает даже после глубокой полировки. [1-3].

В настоящем сообщении на основе эллипсометрических измерений показано, что в результате высокотемпературного отжига вследствие релаксации напряжений наличие поверхностного слоя уменьшается до ничтожно малого значения, что не влияет на результаты эллипсометрических измерений.

Действительно, для любого диэлектрика (независимо от того, изотропный он или анизотропный) при отсутствии нарушенного поверхностного слоя или какой либо пленки (независимо от ее происхождения) при всех углах падения  $\sin(\Delta) = 0$ . Здесь  $\Delta$  эллипсометрический параметр, определяемый из основного уравнения эллипсометрии. Основное уравнение эллипсометрии имеет следующий вид:

$$\rho = R_p/R_s = \text{tg}\Psi \exp(i\Delta), \quad (1)$$

где  $\rho$  комплексный относительный коэффициент отражения,  $R_p$  и  $R_s$  – комплексные амплитудные коэффициенты отражения для вектора электрического поля поляризованного в плоскости падения и перпендикулярного ей. Для анизотропных систем при ориентации оптической оси в плоскости падения или перпендикулярно ей недиагональные элементы матрицы отражения (матрицы Джонса) равняются нулю. Уравнение (1) для анизотропных систем справедливо для случаев, когда недиагональные элементы матрицы Джонса равны нулю. Все эллипсометрические измерения выполнены на эллипсометре ЛЭФ-2 с рабочей длины волны 632.8 нм.

Эксперименты представлены для ситалловых подложек, из плавленого кварца и ниобата лития. Все эти подложки после релаксаций напряжений с поверхностного слоя имеют оптические характеристики, удовлетворяющие эллипсометрическим уравнениям, соответствующим «резкой» (геометрически гладкой поверхности) границы раздела двух сред. Вследствие чего они имеют самые разнообразные приложения, которые также коротко излагаются в докладе.

[1]. Мансуров Г.М., Мамедов Р.К., Сидорин В.К., Сидорин К.К., Пшеницын В.И., Золотарев В.М. \ Opt. и спектр. 1982, т.52, №.5. С.852.

[2]. Розанова Н.Н., Мансуров Г.М., Золотарев В.М., Сутовский С.М. \ Opt. и спектр. 1982.- Т.53.- №2. С. 301.

[3]. Пшеницын В.И., Абаев М.И., Лызлов Н.Ю. Эллипсометрия в физико – химических исследованиях. Л. «Химия». 1988. 151 С.

## СИНТЕЗ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ СЦИНТИЛЛЯТОРА $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,

Голошумова А.А., Выпринцев Д.И., Исаенко Л.И.  
ИГМ СО РАН, ул. Русская, 43, Новосибирск, 630058  
singlecrystal@ngs.ru

В настоящее время сцинтилляционные материалы очень востребованы. Недавно опять привлек внимание  $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ , запатентованный Hofstadter еще в 1968 г [1]. По последним данным его характеристики оказались гораздо лучше. Световой выход превышает 85,000 фотонов/МэВ, а энергетическое разрешение составляет менее 4% на 662 кэВ [2]. Причем, величины этих показателей зависят от концентрации легирующей примеси  $\text{Eu}^{2+}$ . В нашей работе описан процесс выращивания  $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ , а также представлены результаты исследования его кристаллической структуры и оптических свойств. Кристаллы были выращены методом Бриджмена (вертикальный вариант). Исходными материалами являлись  $\text{SrI}_2$  и  $\text{EuI}_2$ . Первый был получен посредством растворения карбоната стронция  $\text{SrCO}_3$  (99.99%) в иодистоводородной кислоте HI (99.99%). Из полученного кристаллогидрата  $\text{SrI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  вода была удалена путем длительного постадийного нагрева в вакууме. Иодид европия синтезировался аналогичным способом при растворении  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%) в иодистоводородной кислоте HI (99.99%).  $\text{SrI}_2$  очищался двукратной направленной кристаллизацией. В чистый материал добавляли предварительно очищенный иодид европия в количестве около 1%. Приготовленную смесь помещали в ампулу. Вышеперечисленные операции проводились в сухой камере. Затем ампула откачивалась, запаивалась и переносилась в вертикальную двухзонную печь. Скорость вытягивания и вертикальный температурный градиент в зоне роста кристалла составили соответственно около 1 мм/ час и  $15^\circ\text{C}/\text{см}$ . С использованием описанной методики были выращены кристаллы диаметром 15 мм и длиной 35 мм. Поскольку рассматриваемое замещение стронция европием изовалентно и координационные числа этих катионов одинаковы, то решающим фактором является разница в их ионных радиусах. Данные по структурам кристаллов [3, 4] использовались для оценки радиусов катионов по методике, разработанной в нашей лаборатории [5]. Было рассчитано, что средний радиус катиона европия для ромбической сингонии составляет  $1.1107 \text{ \AA}$ , что незначительно меньше, чем радиус  $\text{Sr}^{2+}$  в структуре  $\text{SrI}_2$  ( $1.2434 \text{ \AA}$ ), поэтому коэффициент замещения достаточно высокий.

[1]. Hofstadter, R., U.S.Patent № 3,373,279(2 March 1968).

[2]. Cody M.Wilson, Edgar V.Van Loef, Jarek Glodo, Nerine Cherepy, Giulia Hull, Stephen Payne, Woon-Seng Choong, William Moses, Kanai S.Shah//Proc. of SPIE Vol.7079, 707917, (2008).

[3]. Rietschel E. T., Baernighausen H. //Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1969, 368, 62-71.

[4]. Baernighausen H., Beck H. P., Grueninger H. W. //Rare Earths in Modern Science and Technology (Rare Earth Res. Conf.), 1971, 9, 74-83.

[5]. Меркулов А. А., Исаенко Л. И. // Определение позиций катионных узлов методом разбиения анионных упаковок кристаллов на полиэдры Дирихле-Вороного и симплексы Вороного-Делоне.(Труды V международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение».10-14 сентября 2001 года. Том 1) 2001. с.70-77.

# ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ N-ТРИМЕТИЛБОРАЗИНА И ВОДОРОДА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД.

<sup>1</sup>Голубенко А.Н., <sup>2</sup>Косинова М.Л., <sup>2</sup>Титов А.А., <sup>2</sup>Кузнецов Ф.А.

<sup>1</sup>НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

marina@niic.nsc.ru

В течение последних лет изучаются процессы осаждения различных конденсированных фаз из газовых смесей (метод CVD) с использованием летучих борсодержащих соединений с добавлением газов ( $N_2$ ,  $H_2$ , He,  $NH_3$ ). В качестве исходной газовой смеси в нашей работе использовали триметилборазин  $B_3N_3H_3(CH_3)_3$  (ТМБ) и водород. Для определения условий осаждения конденсированных фаз и состава газовой фазы, находящихся в равновесии с ними, было проведено термодинамическое моделирование процессов химического осаждения карбонитрида бора общего состава  $BC_xN_y$  в системах В–С–N–H и В–С–N–H–O (с учетом примеси кислорода) при пониженном давлении в широком интервале температур 300–1300 К. Используемый нами метод расчета основан на минимизации свободной энергии Гиббса. Результаты расчета представлены на рис. 1 и 2.

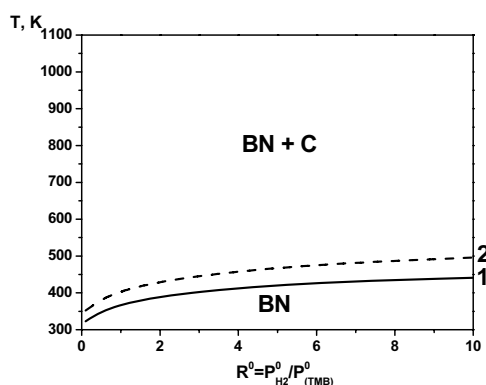


Рис. 1. Температурная зависимость фазовых границ в системе В–С–N–H для исходной газовой смеси ТМБ +  $H_2$  при  $p_{общ} = 1.33$  (1) и 13.3 Па (2).

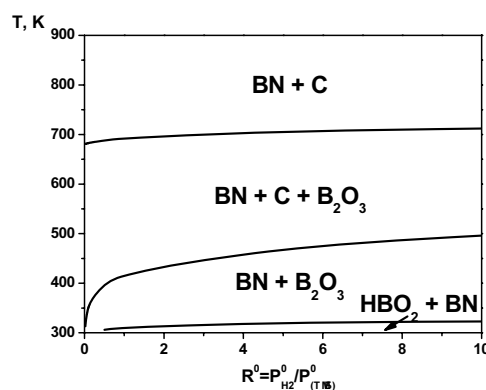


Рис. 2. Сечения CVD фазовой диаграммы В–С–N–H–O для исходной газовой смеси ТМБ +  $H_2$  ( $R^0 = 1$ ) при  $p_{общ} = 13.3$  Па.  $p_{ост} = 0.40$  Па.

Результаты термодинамического моделирования показали, что температурная граница фазовых областей, находящихся в равновесии с газовой фазой, зависит от состава исходной смеси ( $R^0 = p^0(H_2)/p^0(ТМБ)$ ) и от величины общего давления в системе. При более низком общем давлении в системе температурная граница этих фазовых областей проходит ниже. Расчет с учетом примеси кислорода в исходной газовой смеси, источником которого могут быть остаточные газы в реакционной камере ( $p_{ост} = 0.40$  Па), показал увеличение набора конденсированных фаз, находящихся в равновесии с газовой фазой, который практически мало зависит от состава исходной газовой смеси. В обеих системах при высоких температурах можно предполагать получение тройного соединения  $BC_xN_y$  в области существования нитрида бора и углерода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума СО РАН (проект № 97) и Президента РФ (грант «Ведущие научные школы РФ» НШ - 636.2008.3).*



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ КАРБОНИТРИДА ТИТАНА ИЗ $Ti(N(Et)_2)_4$

<sup>1</sup>Голубенко А.Н., <sup>2</sup>Файнер Н.И., <sup>2</sup>Румянцев Ю.М., <sup>2</sup>Косинова М.Л.,  
<sup>2</sup>Максимовский Е.А., <sup>2</sup>Кузнецов Ф.А.  
<sup>1</sup>НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
nadezhda@niic.nsc.ru

Термодинамическое моделирование было проведено для системы Ti-C-N-H-O. В качестве исходных соединений были использованы тетраакис(диэтиламино)-титан  $C_{16}H_{40}N_4Ti(IV)$  (ТДЭАТ) и аммиак. С учетом экспериментальных возможностей были выбраны следующие условия:  $p_{общ} = 10^{-1}$  и  $10^{-2}$  Торр и область изменения температуры в интервале 373-1273 К. Отношение парциальных давлений исходных соединений выбрано следующее: отношение  $R = p_{NH_3}/p_{C_{16}H_{40}N_4Ti(IV)}$  варьировалось в интервале 0 – 10. Остаточное давление в реакторе  $p_{остат.} = 0.005$  Торр (0.21 мол. % кислорода) рассматривалось как единственный источник кислорода в системе. При расчете в указанной системе учитывались 12 конденсированных фаз: Ti(тв), TiN(тв),  $Ti_3O_5(тв)$ ,  $Ti_4O_7(тв)$ , две модификации  $TiO_2(тв)$ ,  $Ti_2O_3(тв)$ , TiO(тв), TiC(тв), C(графит, алмаз),  $H_2O(ж)$  и 69 газообразных соединений. Метод расчета основан на минимизации свободной энергии Гиббса. Результаты расчетов представлены на CVD фазовой диаграмме (рис. 1).

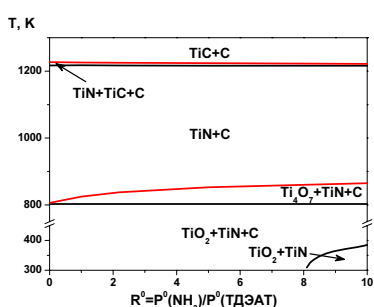


Рис. 1. CVD фазовая диаграмма системы Ti-C-N-H-O при пониженном давлении.

Пленки карбонитрида титана были синтезированы разложением летучего  $C_{16}H_{40}N_4Ti(IV)$  в смеси с аммиаком при пониженном давлении (LPCVD) в температурной области 773 - 973 К. Толщина пленок была 50-100 нм, показатель преломления изменялся от 2.1 до 2.9 в зависимости от условий эксперимента. На рис. 2а приведено СЭМ изображение поверхности нанокристаллической пленки, размер нанокристаллов 40-80 нм.

Анализ данных ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 2б и 2в) показал преобладающее окружение атомов титана атомами кислорода, углерода и азота.

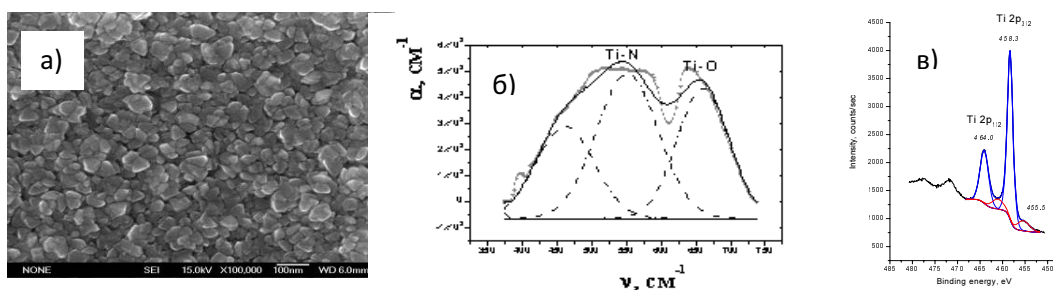


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности пленок TiCN – (а). Разложение на компоненты основного ИК-пика (б) и РФЭ Ti 2p пика (в).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума СО РАН (проект 97) и Президента РФ (грант «Ведущие научные школы» НШ-636.2008.3).*

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА ПЕНТАКАРБОНИЛОМ ЖЕЛЕЗА

Даниленко А.М., Асанов И.П.

*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*  
graphite@niic.nsc.ru

Изучено взаимодействие пентакарбонила железа и его растворов в органических растворителях с интеркалатами фторированного графита  $C_xF \cdot (x = 2.2-3)$  при  $25^\circ C$ . Выявлены факторы, влияющие на ход реакции и выделены продукты взаимодействия, содержащие карбонильный комплекс железа. Полученные образцы охарактеризованы методами ДТА, рентгенофазового анализа (РФА), ИК и рентгеновской фотоэлектронной (РФ) спектроскопии.

На основании данных РФА, ИК- и РФ-спектроскопии было найдено, что внедрение  $Fe(CO)_5$  во фторированный графит носит сложный характер и сопровождается частичным разрушением фторуглеродной основы соединения с образованием углерода и фторидов железа ( $FeF_2$  и  $FeF_3$ ). Рентгенографически фазы  $FeF_2$  и  $FeF_3$  не наблюдались. Конечные продукты взаимодействия были рентгеноаморфны, характеризовались уширенным максимумом 0.37 нм и содержали частично железо в форме карбонильного комплекса по данным ИК-спектроскопии.

Проведено изучение термолиза продуктов реакции фторированного графита  $C_xF \cdot (x = 2.2)$  с  $Fe(CO)_5$  в атмосфере  $H_2$ . Анализ термогравиметрических кривых позволил определить температуры термолиза ( $300$  и  $600^\circ C$ ), соответствующие стадиям разложения исходного вещества. Твердые продукты термолиза при  $300$  и  $600^\circ C$  были выделены и изучены. Данные физических методов исследования продуктов термолиза позволили предложить следующую схему разложения. В интервале температур  $80-300^\circ C$  происходило активное разрушение фторуглеродной решетки за счет взаимодействия с карбонильным комплексом железа. Суммарная потеря массы образцом на данной стадии составляла  $\sim 20\%$ . В результате образовывалась смесь разупорядоченной фторуглеродной фазы с  $d \sim 0.34$  нм и фторидов железа ( $FeF_2$  и  $FeF_3$ ). В области  $350-600^\circ C$  происходило постепенное восстановление фторидов железа и оставшихся фторуглеродных фрагментов водородом до практически чистого металлического железа и турбостратного графита. Потеря массы при этом составляла  $\sim 32\%$ .

Схема термолиза подтверждена данными РФ-спектроскопии. В спектрах  $C1s$  наблюдалось постепенное исчезновение пика, относящегося к углероду, связанному с фтором. Менялось и положение пика в спектре  $F1s$ :  $685.5$  эВ ( $C-F$ ) во фторированном графите и  $684.7$  эВ ( $Fe-F$ ) в продукте термолиза при  $300^\circ C$ . Рассчитанные из РФ-спектров концентрации элементов в приповерхностном слое исходного образца и продуктов термолиза согласуются со схемой разложения.

На основании проведенного исследования был разработан новый метод получения композитных железо-углеродных материалов путем обработки интеркалатов фторированного графита пентакарбонилем железа при  $25^\circ C$  с последующим термолизом в атмосфере водорода при  $600^\circ C$ . Определены условия получения железосодержащих частиц в структуре графита.

## МАСШТАБИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЁМКОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

<sup>1,2,3</sup>Дребущак В.А., <sup>1</sup>Ковалевская Ю.А., <sup>1</sup>Пауков И.Е., <sup>1,3,4</sup>Болдырева Е.В.

<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>ИГМ СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090

<sup>3</sup>НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

<sup>4</sup>ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128

dva@uiggm.nsc.ru; dva@xray.nsu.ru

Теплоёмкость органических молекулярных кристаллов существенно отличается от теплоёмкости большинства неорганических соединений как по абсолютной величине (она в разы меньше высокотемпературного значения  $3R$ , соответствующего закону Дюлонга-Пти), так и по температурной зависимости (она растёт почти линейно с температурой на интервале от  $\sim 50$  К до точки плавления (разложения)). Такое положение дел приводит к двум нерешённым проблемам. Во-первых, не удаётся предсказать значение теплоёмкости органического молекулярного кристалла с приемлемой точностью до того, как будут непосредственно проведены сами измерения. Во-вторых, обнаружив экспериментально большие различия в теплоёмкости весьма сходных кристаллов, невозможно объяснить причину этих расхождений.

Исторически линейная зависимость теплоёмкости от температуры интерпретировалась как проявление структурных особенностей вещества (модель Тарасова, фрактальная модель). Действительно, для большинства органических полимеров, которые могут и не иметь совершенной кристаллической структуры, эти модели предсказывают линейный по температуре рост теплоёмкости. В отношении органических молекулярных кристаллов структурные соображения моделей Тарасова и фрактальной оказались не применимы.

В докладе показано, что поиски единой формулы для масштабирования теплоёмкости органических молекулярных кристаллов не имеют перспективы. Следует разделить колебательный спектр таких соединений на два компонента, молекулярный и кристаллический, и для каждого из них проводить свою процедуру масштабирования. Например, именно та часть температурной зависимости теплоёмкости, которая традиционно относится к линейным полимерным колебаниям, как раз от размера молекулы (длины её цепи) и не зависит. Наоборот, та часть, которая, как считается, не чувствительна к отдельным молекулам, а только ко всей трёхмерной кристаллической решётке, очень хорошо масштабируется с использованием размера молекулы. В докладе показано, как реализуется этот подход.

# ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ ПОРОШКА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА НА ТЕРМОДИНАМИКУ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПОЛИСТИРОЛОМ В РАСТВОРЕ И КОМПОЗИТНОЙ ПЛЕНКЕ

<sup>1,2</sup>Истомина А.С., <sup>2</sup>Сафронов А.П., <sup>3</sup>Тимошенкова О.Р., <sup>2</sup>Пастухов А.В.

<sup>1</sup>УрГУ им. А. М. Горького, пр. Ленина, д. 51, Екатеринбург, 620083

<sup>2</sup>ООО НПП Уралавтохим, ул. Ленина, д. 101/2, Екатеринбург, 620062

<sup>3</sup>ИЭФ УрО РАН, ул. Амундсена, д. 106, Екатеринбург, 620016

aigul-1407@mail.ru

Основной областью применения высокодисперсных металлических порошков цинка в современной промышленности является использование их в качестве антикоррозионного пигмента в лакокрасочных материалах (ЛКМ), пригодных для «холодного цинкования» металло- и железобетонных конструкций. Метод «холодного цинкования» заключается в нанесении на защищаемую поверхность полимерного покрытия, наполненного Zn. Эффективность такого рода защиты обеспечивается оптимальным взаимодействием макромолекул полимера с поверхностью защищаемого металла и поверхностью наполнителя - высокодисперсного цинка, а также зависит от формы и размера частиц наполнителя.

В качестве полимерной компоненты был взят блочный полистирол (ПС)  $MM = 3 \cdot 10^5$ , в качестве наполнителя – 2 высокодисперсных порошка Zn с разной формой частиц.

Первым этапом работы было исследование методом рефрактометрии процесса адсорбции ПС из раствора в *o*-ксилоле на поверхности Zn. В процессе установления адсорбционного равновесия концентрация ПС в объеме раствора увеличилась, а вблизи поверхности частиц цинка уменьшилась, что указывает на преимущественную адсорбцию из раствора молекул растворителя – *o*-ксилола.

Вторым этапом работы было исследование взаимодействие полимера с поверхностью Zn порошков в композитной пленке. С использованием термодинамического цикла, включающего процессы растворения полимера, пленочного композита Zn с ПС, а также смачивания порошка Zn, получены значения энтальпии образования композитов ПС/Zn. Показано, что энтальпия смешения наполненных композиций содержит два вклада противоположного знака: в области малого наполнения доминирует вклад адгезионных взаимодействий, отрицательный по знаку, а в области высоконаполненных композиций определяющее влияние оказывает положительный по знаку структурный вклад, который связан с дополнительным разрыхлением стеклообразной упаковки полистирола вблизи поверхности наполнителя.

Термодинамический анализ зависимостей энтальпии смешения композиций от их состава обосновывает практическую рекомендацию использования для целей получения наполненных композиций высокодисперсных порошков с частицами сферической формы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП научные и научно-педагогические кадры инновационной России, ГК 02-740-11-0148 и проектов фундаментальных исследований УрО РАН.*

## ПЕРВОПРИНЦИПНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА РЕЛАКСАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Жуков В.П.

*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219*

*Zhukov@ihim.uran.ru*

Фазы на основе оксидных полупроводников (например, оксидов титана или цинка) обладают рядом уникальных физико-химических свойств, таких как наличие люминесценции, сочетание магнитного упорядочения с полупроводниковой проводимостью, наличие фотокаталитической активности в реакциях с болезнетворными бактериями и вредными химическими реагентами. Поэтому синтез и исследования свойств таких фаз являются одной из «горячих» тем химии и физики твердого тела. В особенности актуальной является разработка фотокатализаторов, активных в видимой части солнечного света. Большим препятствием для разработок такого вида является низкий уровень понимания физических процессов, ответственных за полезные свойства этих материалов. В частности, слабо изучены процессы релаксации и рекомбинации носителей тока, скорость которых влияет на фотокаталитическую активность оксидных полупроводников. В связи с этим, мы разработали методику первопринципных расчетов характеристик процессов релаксации возбужденных электронов в полупроводниках. Методика позволяет вычислить время релаксации, т.е. время, за которое происходит единичный акт генерации фонона за счет понижения энергии возбужденного электрона, среднюю энергию, теряемую электроном при генерации одного фонона и время потери избыточной энергии электрона, т.е. время, за которое в процессе повторяющейся генерации фононов электрон, возбужденный в одно из состояний зоны проводимости, опускается на ее дно. Методика реализована на базе известного программного комплекса первопринципных расчетов электронной и фононной зонной структуры Quantum Espresso.

Были выполнены расчеты времени релаксации и времени потери энергии возбуждения для возбужденных электронов в зоне проводимости оксида цинка. Вычисленные динамические характеристики находятся в разумном соответствии с результатами спектроскопических экспериментов с разрешением во времени. Полученные результаты позволяют выделить два временных диапазона процессов электронной релаксации. При избыточной энергии электрона выше максимальной энергии фононов релаксация происходит в фемто-секундном диапазоне: в зависимости от энергии, время релаксации изменяется от 5 до 30 фс, а время потери избыточной энергии - от 5 до 500 фс. При уменьшении избыточной энергии ниже максимальной энергии фононов наблюдается резкое замедление релаксации за счет сокращения фазового пространства фононов, которые могут быть генерированы, и при избыточной энергии электрона ниже 0.01 эВ его время релаксации составляет десятки пикосекунд, а время потери избыточной энергии - тысячи пикосекунд. Важный для теории фотокатализа вывод, вытекающий из данных оценок, заключается в том, что каталитические свойства оксидных полупроводников определяются главным образом состояниями на дне зоны проводимости, тогда как состояния выше чем на 0.01 эВ, из-за весьма быстрой передачи энергии фононам, для фотокатализа безразличны.

## КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 3-1 ЭЛЕКТРОЛИТОВ

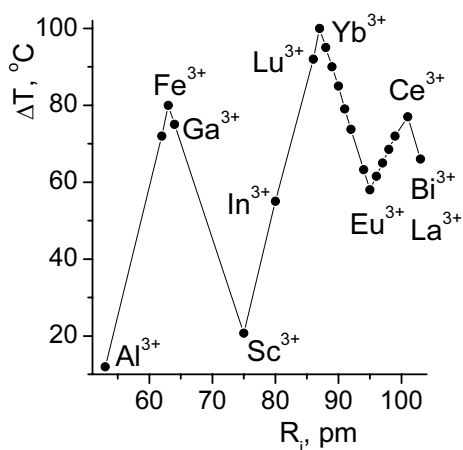
Кидяров Б.И.

ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

kidyarov@isp.nsc.ru

Статистические исследования и систематизация данных по кинетике нуклеации в водных растворах М-Н электролитов являются основой для априорного прогноза технологии выращивания ацентричных совершенных кристаллов из водных растворов для целей оптоэлектроники [1-2]. В данном докладе представлены результаты такого исследования в растворах 3-1 электролитов: нитратов редкоземельных элементов, и других трехвалентных металлов (Рис.). Аппаратура и методика исследований были описаны ранее в ряде наших предыдущих работ [2].

Показано, что наблюдается большой разброс возможных величин переохлаждений ( $\Delta T$ ) этих растворов, который зависит от предварительного перегрева раствора, числа циклов «кристаллизация – растворение», и природы электролита (Рис.). Переохлаждения растворов  $\Delta T$  немонотонно изменяются с увеличением перегрева, либо также немонотонно возрастают до их предельного значения  $\Delta T_m$ . Тем не менее, систематизация величин предельных переохлаждений  $\Delta T_m$  как функции радиуса катиона  $R_c$  четко выявляет те «узловые» катионы  $M^{3+}$ , для которых происходит резкая смена функциональной зависимости  $\Delta T_m = F(R_c)$ , Рис. Здесь особенно характерно наличие трех изломов  $\Delta T_m = F(R_c)$  внутри изоэлектронной серии нитратов редкоземельных элементов, наблюдаемых для иттербия, европия, и церия. Это указывает на определенную роль размерного фактора ионов в кристаллизационной способности растворов электролитов. Отметим также, что реально наблюдаемые закономерности кинетики нуклеации в растворах М-Н электролитов до сих пор не могут быть объяснены предыдущими качественными моделями [3], или современной кинетической теорией этого процесса, основанной на электростатической теории растворов Дебая-Хюккеля (ДХ) [4].



Учет расширенной теории ДХ резко раздвигает возможный интервал параметров процесса, точно описываемых теорией, и позволяет провести анализ кристаллизационной способности для существенно большего числа электролитов [2]. Поэтому необходимо и далее расширить указанные исследования для других классов 3-1 и других М-Н электролитов, и в частности уточнить модель электростатической «идеальности - неидеальности» электролитов [2].

*Работа выполнена по программе СО РАН 39.2 (проект № Ф-19 -5.2.2.6).*

[1]. Кидяров Б.И. // Труды VI Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение». / Барнаул, типография АлтГТУ, 2009, С. 28-32.

[2]. Kidyarov B.I. // Physics of the Solid State. 2009. Vol.51, № 7. P.1435 –1439.

[3]. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия.1968. 304 с.

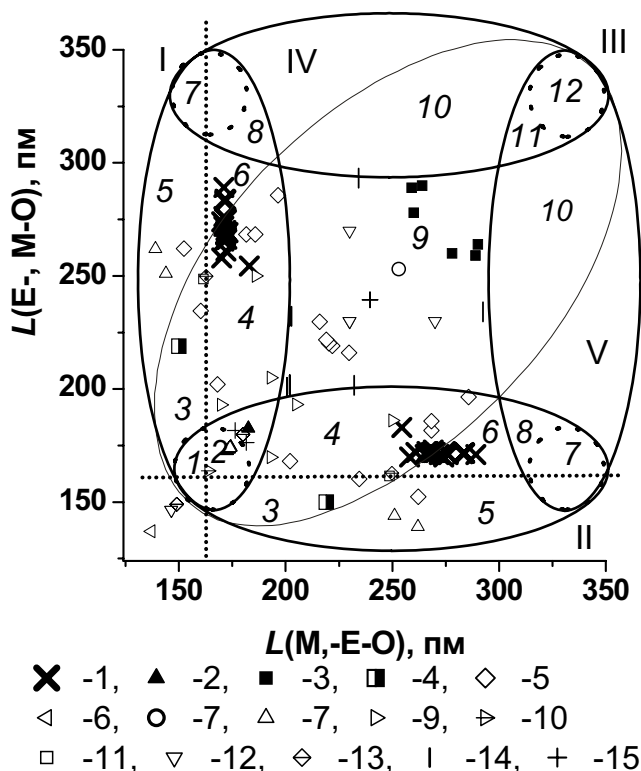
[4]. Тиман Б.Л., Решетняк Ю.Б. // ЖФХ. 1986.Т.54. № 1. С.201-202.

## АЦЕНТРИЧНЫЕ КРИСТАЛЛЫ АРСЕНАТОВ И ВЗАИМОСВЯЗЬ «СОСТАВ - СТРУКТУРА - СВОЙСТВО»

Кидяров Б.И., Атучин В.В.

ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090  
kidyarov@isp.nsc.ru

Известные нецентросимметричные (НЦС) кристаллы арсенатов обладают высокими нелинейно-оптическими, пьезоэлектрическими и электрооптическими свойствами. Кроме того, они более прозрачны в ИК области спектра, чем широко используемые в оптоэлектронике кристаллы фосфатов семейства КТР [1]. Поэтому в данной работе мы рассмотрели взаимосвязь «состав - структура - свойство» для НЦС кристаллов арсенатов в соответствии с ранее предложенной моделью [2]. Множество простых и бинарных НЦС арсенатов относится к 6 полярным (п) и 4 неполярным (нп) классам симметрии. Показано, что кристаллы с измеримой нелинейно-оптической (НЛО) восприимчивостью ( $\chi^{(2)} > 0.05$  пм/В) принадлежат к ограниченному числу этих классов (2 п, 3 нп), а кристаллы с  $\chi^{(2)} > 5$  пм/В – только к классу семейства КТА,  $C_{2v}$  ( $\text{KTiOAsO}_4$ ). На рисунке все кристаллы с  $\chi^{(2)} > 0.05$  пм/В выделены темными точками (обозначения структур, символы: 1, 5- $C_{2v}$ , 2, 6- $C_s$ , 3, 7- $C_6$ , 4, 8- $C_3$ , 9- $C_2$ , 10- $C_1$ , 11- $T$ , 12- $D_3$ , 13- $D_2$ , 14- $D_{2d}$ , 15- $S_4$ . 1- кристаллы с высокими НЛО – свойствами, 2- 4 – кристаллы с измеримыми НЛО – свойствами). Большая часть НЛО арсенатов расположена вне общей части эллипсов «ацентричности», то есть имеет химическую формулу  $M_n E_m \text{As}_p \text{O}_t$  или  $M_n^1 M_m^2 \text{As}_p \text{O}_t$ , где  $125 < L(\text{E-O}) < 202$  пм  $< L(\text{M-O})$ . Построение двух вспомогательных эллипсов (IV-V) и выделение в эллипсах I-III малых круглых областей 1, 7, 12 способствует четкому разбиению розетки на отдельные подобласти 1-12, в которых НЦС кристаллы обладают различными структурами и отличающейся величиной  $\chi^{(2)}$ . Повышенное значение  $\chi^{(2)}$  наблюдается для кристаллов семейства КТА, расположенных в области 4. На построенной зависимости  $\chi^{(2)} = F(L(\text{As-O}))$  наблюдается четкий максимум для кристалла СТА,  $\text{CsTiOAsO}_4$ , ( $C_{2v}$ ,  $\chi^{(2)} = 18.1$  пм/В).



Вне эллипсов I-II в эллипсе III, то есть в области 9, расположены кристаллы семейства KDP,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$  ( $D_{2d}$ ), с умеренной величиной  $\chi^{(2)}$ . Полученные результаты полезны для дизайна новых НЛО, пьезоэлектрических и нелинейно-оптических кристаллов НЦС арсенатов.

1. Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. // Ceramic Int. 2004. V.30. № 3-4. P.2005.

2. Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. // Comput. Mater. Sci. 2004. V.30. № 3-4. P.411.

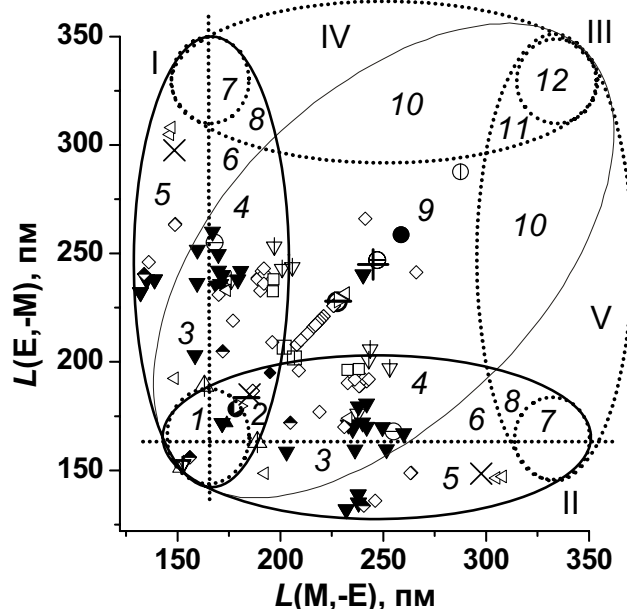
## ВЗАИМОСВЯЗЬ «СОСТАВ - СТРУКТУРА - СВОЙСТВО» НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ГАЛЛАТОВ

Кидяров Б.И., Атучин В.В.

*ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090*

kidyarov@isp.nsc.ru

Нецентросимметричные (НЦС) кристаллы галлатов широко используются в оптоэлектронике, поскольку в них возможно распространение поверхностных акустических волн с температурно-стабилизированными параметрами [1]. В данной работе рассмотрена взаимосвязь «состав - структура - свойство» для НЦС кристаллов галлатов. Множество простых и бинарных галлатов перекрывает 6 полярных (п) и 4 неполярных (нп) классов точечной симметрии. Кристаллы галлатов с измеримой нелинейно-оптической (НЛО) восприимчивостью ( $\chi^{(2)} > 0.05$  пм/В) принадлежат к ограниченному числу этих классов (2 п, 3 нп), а кристаллы с  $\chi^{(2)} > 5$  пм/В только к классу семейства гексагональных иодатов,  $C_6$  ( $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$ ). На рисунке все кристаллы с  $\chi^{(2)} > 0.05$  пм/В выделены темными точками (обозначения структур, символы: 1, 8-  $C_{2v}$ ; 2, 10-  $C_6$ ; 3, 11-  $C_3$ ; 4, 17-  $D_3$ ; 5, 18-  $D_2$ , 6-  $C_{6v}$ ; 8-  $C_{4v}$ ; 9-  $C_s$ ; 12-  $C_2$ ; 13-  $C_1$ ; 14- O, 15- T, 16-  $D_6$ , 18-  $D_2$ , 6, 19-  $D_{2v}$ , 2 - кристаллы с высоким значением  $\chi^{(2)}$ . 1, 3-5 – кристаллы с измеримым значением  $\chi^{(2)}$ ). Большая часть НЛО кристаллов расположена вне общей части эллипсов «ацентричности», то есть имеет химическую формулу  $M_n E_m \text{Ga}_p \text{O}_t$  или  $M_n^1 M_m^2 \text{Ga}_p \text{O}_t$ , где  $125 < L(\text{E-O}) < 202 \text{ пм} < L(\text{M-O})$ . Построение двух вспомогательных эллипсов (IV-V) и выделение в эллипсах I-III малых круглых областей 1, 7, 12 способствует четкому разбиению розетки на отдельные подобласти 1-12, в которых НЦС кристаллы обладают различными структурами и отличающейся величиной  $\chi^{(2)}$ . Повышенное значение  $\chi^{(2)}$  наблюдается для кристаллов семейства иодатов, расположенных в области 2. На построенной зависимости  $\chi^{(2)} = F(L(\text{Ga-O}))$  наблюдается четкий максимум для кристалла  $\text{Ga}(\text{IO}_3)_3$ , ( $C_{2v}$ ,  $\chi^{(2)} = 15$  м/В).



Вне эллипсов I-II в эллипсе III, то есть на поле области 9, расположены кристаллы семейства галлатов с относительно слабой  $\text{BaGa}_2\text{O}_4$  ( $C_6$ ) и умеренной величиной  $\chi^{(2)}$ ,  $\text{LiGaO}_2$ , ( $C_{2v}$ ). Полученные результаты полезны для дизайна новых НЦС кристаллов бинарных галлатов с повышенными НЛО, электро-оптическими, и пьезо-электрическими свойствами.

В частности, полученные для галлатов розетки эллипсов ацентричности позволяют оптимизировать выбор типов катионов, оптимальных для поиска НЦС кристаллов.

[1] Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. // *Ceramic Int.* 2004. V.30. № 3-4. P.2005.



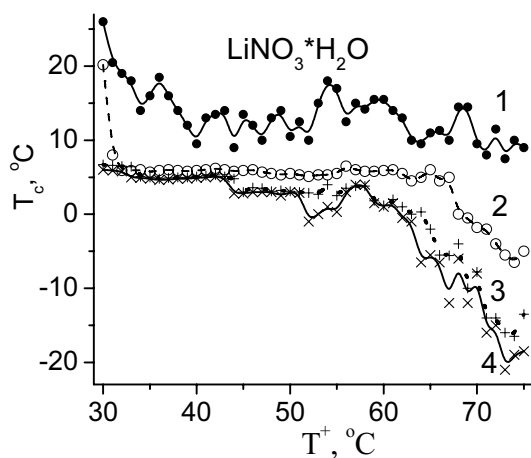
## СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НУКЛЕАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЛИТИЯ

Кидяров Б.И.

ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

Поскольку образование кристаллов является стохастическим процессом, экспериментальное исследование его кинетики должно быть статистическим с использованием многих образцов и повторных серий, проводимых в идентичных температурных и других условиях. Ранее таким методом была изучена кинетика нуклеации в водных растворах солей Na, K, Rb и NH<sub>4</sub>. Здесь представлены результаты аналогичного исследования зависимости температуры начала кристаллизации ( $T_c$ ) в водных растворах солей Li. Каждая экспериментальная серия проводилась при последовательном повышении температуры перегрева раствора ( $T^+$ ) относительно точки насыщения ( $T_0$ ) на 1° после текущего цикла «растворение-кристаллизация» с использованием 10-70 образцов 2 мл раствора, полученных разливом из одной партии.

Совокупность 1-1 солей Li может быть разделена на несколько типичных групп по величине  $\Delta T_1$  и особенностям кристаллизации их растворов: 1) Растворы иодида и бромида Li имеют наименьшее  $\Delta T$  (~ 20 - 30°), величина которого изменяется немонотонно около среднего значения по мере возрастания перегрева раствора ( $T^+$ ) и числа циклов «растворение-кристаллизация» (N). 2) Растворы гидроксида, хлорида, формиата, нитрита, нитрата, хлората и бромата Li имеют среднее  $\Delta T$ , величина которого возрастает немонотонно до предельного значения  $\Delta T_1$  (~ 50 - 65°) по мере повышения  $T^+$  в очередном цикле кристаллизации, (рис.). Растворы ацетата Li имеют наибольшее  $\Delta T$ , величина которого возрастает последовательно и немонотонно до асимптотического значения ( $\Delta T_1 \sim 90^\circ$ ) с повышением  $T^+$ . При повторении экспериментальной серии, начиная с наименьшей температуры перегрева  $T^+=1^\circ\text{C}$ , величина  $T_c$  несколько понижается и достигает при наибольших перегревах  $T^+$  наименьшего значения  $\Delta T_1$ . При этом зависимость  $\Delta T(T^+)$  остается немонотонной, однако высота экстремумов уменьшается, а их позиция не вполне воспроизводима. Показано, что предельное переохлаждение растворов ( $\Delta T_1$ ) изменяется немонотонно на графике « $\Delta T_1$ -  $R_a$ » при сравнении серии солей с возрастающим размером радиуса аниона ( $R_a$ ). Отметим, что зависимости « $\Delta T_1$ - $R_a$ » различны для всех изученных солей 1-1 электролитов. Значения  $\Delta T_1$  являются наибольшими для солей Li и NH<sub>4</sub>, и наименьшими для солей Rb. Результаты исследований позволяют предсказывать в первом приближении



величины переохлаждений и особенности кристаллизации других солей Li на основе известных ионных радиусов солей. Знание этих особенностей необходимо для априорного выбора оптимальной технологии роста совершенных кристаллов из водных растворов [Kidyarov B.I. // Physics of the Solid State. 2009. Vol.51, № 7. P.1435].

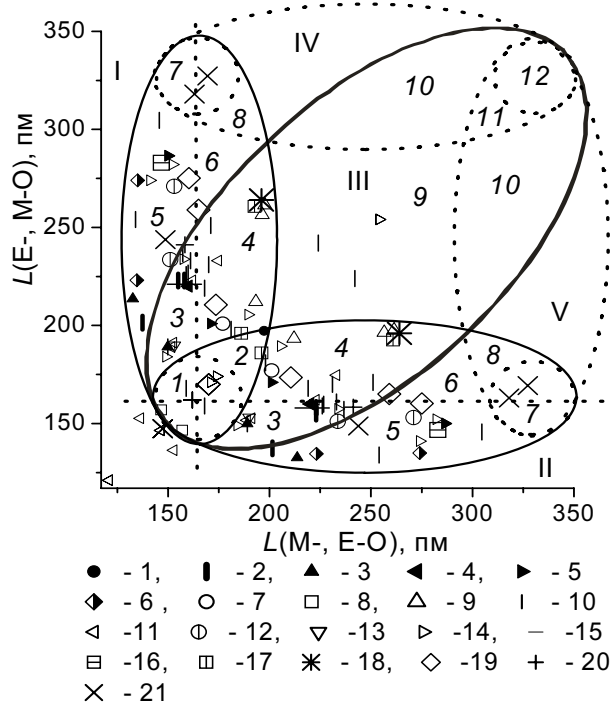
## ВЗАИМОСВЯЗЬ «СОСТАВ - СТРУКТУРА - СВОЙСТВО» АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИД ЦИНКА

Кидяров Б.И., Атучин В.В.

*ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090*

kidyarov@isp.nsc.ru

Ранее нами было показано, что накопление структурно-физических данных в заданных классах нецентросимметричных (НЦС) двойных и тройных оксидов позволяет систематизировать имеющиеся экспериментальные результаты и выявлять области поиска новых перспективных нелинейно-оптических (НЛО) кристаллов для оптоэлектроники [1]. Согласно феноменологической модели взаимосвязи ацентричных и структурных свойств кристаллов в настоящей работе построена розетка из трех эллипсов «ацентричности» для кристаллов тройных оксидов, содержащих оксид цинка (ZnO) [1]. Это множество включает 9 полярных (п) и 7 неполярных (нп) классов точечной симметрии. Показано, что кристаллы с измеримой нелинейно-оптической (НЛО) восприимчивостью ( $\chi^{(2)} > 0.05$  пм/В) принадлежат к ограниченному числу этих классов (5 п, 1 нп), а кристаллы с  $\chi^{(2)} > 5$  пм/В – к классам  $C_{6v}$  (ZnO),  $C_{3v}$  ( $Ca_8ZnBi(VO_4)_7$ ) и  $C_2$  ( $Zn(IO_3)_2$ ). На рисунке все кристаллы с  $\chi^{(2)} > 0.05$  пм/В выделены темными точками (обозначения структур, символы: 1, 7-  $C_{6v}$ ; 2, 10-  $C_{2v}$ ; 3, 9-  $C_{3v}$ ; 4, 11 -  $C_s$ ; 5, 14 -  $C_2$ ; 6, 19-  $D_2$ ; 8 -  $C_{4v}$ ; 12-  $C_6$ ; 13-  $C_3$ ; 15-  $C_1$ ; 16-  $T$ ; 17-  $D_4$ ; 18-  $D_3$ ; 6, 19-  $D_2$ ; 20-  $T_d$ ; 21-  $D_{2d}$ . 1, 3, 5- кристаллы с высокими НЛО – свойствами, 2, 4, 6 – кристаллы с измеримыми НЛО – свойствами). Большая часть кристаллов вне общей части эллипсов «ацентричности» имеет формулу  $M_nE_mZn_pO_t$  или  $M_n^1M_m^2Zn_pO_t$ , где  $125 < L(E-O) < 202$  пм  $< L(M-O)$ . Построение двух вспомогательных эллипсов (IV-V), и выделение в эллипсах I-III малых круглых областей 1, 7, 12 способствуют разбиению розетки на отдельные подобласти 1-12, в которых НЦС кристаллы обладают различными структурами и отличающейся величиной  $\chi^{(2)}$ . Повышенное значение  $\chi^{(2)}$  наблюдается для кристаллов, расположенных в областях (2-4). На построенной зависимости  $\chi^{(2)} = F(L(Zn-O))$  четкий максимум наблюдается для кристаллов  $Zn(IO_3)_2$ , ( $C_2$ ,  $\chi^{(2)} = 13$  пм/В). В розетке «ацентричности» кристалл цинкита (ZnO) располагается в точке пересечения эллипсов I-II. По-видимому, поэтому вне эллипсов I-II расположено небольшое число НЦС Zn-содержащих тройных оксидов (области 9-12), которые не имеют измеримых НЛО свойств. Полученные результаты полезны для дизайна новых НЛО и других ацентричных кристаллов.



кристалл цинкита (ZnO) располагается в точке пересечения эллипсов I-II. По-видимому, поэтому вне эллипсов I-II расположено небольшое число НЦС Zn-содержащих тройных оксидов (области 9-12), которые не имеют измеримых НЛО свойств. Полученные результаты полезны для дизайна новых НЛО и других ацентричных кристаллов.

1. Кидяров Б.И., Атучин В.В., Первухина Н.В. // ФТТ. 2009. Т.51, № 8. – С.1460.

2. Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. // Comput. Mater. Sci. 2004. V.30. № 3-4. P.411.

## НОВЫЕ ТЕТРАМЕТАГЕРМАНАТЫ РЗМ И ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

<sup>1</sup>Леонидов И.И., <sup>1</sup>Таракина Н.В., <sup>1</sup>Зубков В.Г., <sup>1</sup>Тютюнник А.П., <sup>1</sup>Сурат Л.Л.,  
<sup>1</sup>Келлерман Д.Г., <sup>1</sup>Заболоцкая Е.В., <sup>1</sup>Мелкозерова М.А., <sup>2</sup>Корякова О.В.  
<sup>1</sup>ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская 91, Екатеринбург, 620990  
<sup>2</sup>ИОС УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620219  
ivanleonidov@ihim.uran.ru

Марганцевые тетраметагерманаты редкоземельных элементов  $Ln_2MnGe_4O_{12}$ ,  $Ln = Eu - Lu, Y$ , были получены из оксидов при  $1050^\circ C$  методами стандартного твердофазного и микроволнового синтеза, последний позволил уменьшить время протекания реакции на порядок. Анализ данных порошковой рентгеновской и электронной дифракции показал, что полученные соединения кристаллизуются в пространственной группе  $P4/nbm$  (№ 125,  $Z = 2$ ). Структура марганцевых тетраметагерманатов состоит из чередующих слоев анионных группировок  $[Ge_4O_{12}]^{8-}$ , разделенных катионами РЗМ и марганца. В пространстве между слоями германиевых тетрациклов расположены искаженные кислородные октаэдры, в центрах которых находятся ионы  $Ln^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  в соотношении 0.5/0.5, и антипризмы, центрированные лишь катионами РЗМ. В связи с лантаноидным сжатием от европия к лютецию островной мотив строения кристаллической структуры изменяется к квазидвумерному. В виду большого значения ионных радиусов тетрагерманаты марганца на основе Pr и Nd с использованием описанной выше методики получить не удалось. Однако частичное замещение ионов иттрия на празеодим в матрице  $Y_2MnGe_4O_{12}$  приводит к образованию твердого раствора  $Pr_xY_{2-x}MnGe_4O_{12}$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ .

Валентное состояние марганца и редкоземельных ионов проверено с использованием методов ЭПР. Показано, что во всех германатах, за исключением  $Eu_2MnGe_4O_{12}$ , ионы марганца имеют степень окисления 2+. На основе данных о магнитной восприимчивости  $Eu_2MnGe_4O_{12}$  в диапазоне температур 77-300 К была рассчитана формула с учетом валентного состояния ионов  $Eu^{2+}_{1.4}Eu^{3+}_{0.6}Mn^{4+}_{0.7}Mn^{2+}_{0.3}Ge_4O_{12}$ . Процесс восстановления ионов европия на воздухе требует дополнительных исследований.

Электронные спектры поглощения  $Ln_2MnGe_4O_{12}$ ,  $Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  и  $Pr_xY_{2-x}MnGe_4O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ), измеренные в видимой и ближней ИК областях при  $T = 95.293$  К, содержат полный набор линий, вызванных  $f-f$  переходами из основного в возбужденные состояния  $Ln^{3+}$ . Для всех образцов проведена оценка значений коэффициента поглощения и оптической щели,  $\square E \sim 5.39$  эВ ( $Y_2MnGe_4O_{12}$ ).

Под действием Nd:YAG лазера,  $\square_{ex} = 1064$  нм, обнаружена флуоресценция  $Ln_2MnGe_4O_{12}$ ,  $Ln = Dy, Er, Tm$  в ближней ИК области, связанная с переходами в соответствующих ионах лантаноидов:  ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ,  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ . Предварительные исследования оптических и кристаллохимических свойств марганцевых тетраметагерманатов РЗМ и твердых растворов на их основе показали перспективность использования данных материалов в качестве оптических элементов преобразователей лазерного излучения ИК диапазона.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00143) и гранта молодым ученым и аспирантам Президиума УрО РАН (проект № 6-7-Т).*

## ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА

Мурашкина А.А., Сергеева В.С., Демин А.К.  
ИВТЭ УрО РАН С.Ковалевской, 22, Екатеринбург 620219  
murashkinaaa@mail.ru

Одним из перспективных методов получения водорода является электрохимическая конверсия. Процессы переноса в твердооксидном электрохимическом конвертере (ТОЭК) для получения водорода на основе смешанных кислород-ионных проводников подробно рассмотрены в работе [1].

В целом можно выделить следующие основные преимущества ТОЭК для производства водорода по сравнению с традиционными способами получения водорода:

- широкий спектр используемого топлива;
- меньшие затраты исходного топлива по сравнению с термической конверсией;
- ничтожные по сравнению с электролизом затраты электроэнергии, что, вместе с предыдущим, предопределяет высокую экономичность данного метода;
- высокая чистота водорода: отсутствуют CO и CO<sub>2</sub>;
- простота и экологичность установки для производства водорода.

Исходным реагентом, подаваемым в катодный канал ТОЭК, является водяной пар, а любая газовая смесь, содержащая восстановленные компоненты, в анодный канал. Движущей силой процесса в ТОЭК является разница парциальных давлений кислорода по разные стороны мембраны. ЭДС рассчитывается исходя из формулы:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}(c)}{p_{O_2}(a)} \quad (1)$$

где R, T, F - константы и  $p_{O_2}$  - парциальное давление кислорода, через «а» и «с» обозначены катодное и анодное пространства. Следовательно,

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}(a) p_{H_2O}(c)}{p_{H_2O}(a) p_{H_2}(c)} \quad (2)$$

где  $p_{H_2}$  и  $p_{H_2O}$  парциальные давления водорода и пара, соответственно.

В данной работе представлен теоретический расчет выхода водорода  $n_{hydr}$  для различных условий проведения предварительной конверсии этилового спирта с использованием уравнения теплового баланса без учета утилизации теплоты конденсации выходящего водяного пара:

$$Q_{этанол} = n_{hydr} Q_{hydr} + (mL + n_{hydr} kL)/(1 - w), \quad (3)$$

$Q_{этанол}$  и  $Q_{hydr}$  - теплота сгорания этанола и водорода, L - теплота испарения воды, w - доля теплопотерь, m - отношение H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH при паровой конверсии этанола, k - отношение количества молей воды, подаваемой в катодное пространство, к количеству молей получаемого водорода.

Интенсивность процесса электрохимической конверсии, от которого зависит производительность ТОЭК (или его размеры при данной производительности), также определяется величиной ЭДС и внутренним сопротивлением мембраны. В работе рассмотрены сравнительные электрические характеристики мембран на основе титанатов стронция.

[1] А.К. Демин. // Вестник УрО РАН. 2005. N 4 (14). С. 9-17.

## ИЗУЧЕНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АМИНОСИЛАНОВ

<sup>1</sup>Никулина Л.Д., <sup>1</sup>Сысоев С.В., <sup>1</sup>Косинова М.Л., <sup>2</sup>Рахлин В.И.  
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Академ. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>ИрИХ СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033  
 lnik@che.nsk.su

Для синтеза пленок карбонитрида кремния в качестве предшественников предложены кремнийорганические вещества на основе аминосиланов общей формулы:  $R_xSi(NR^1R^2)_{4-x}$ , где R = Me, H;  $R^1 = Et, Ph, AlI$ ;  $R^2 = Et, H$ ; x = 1, 2 и  $(Me_3Si)_2NBr$ .

По данным [1] элементоорганические комплексы, используемые в CVD технологии синтеза пленок карбонитрида кремния, должны иметь асимметричнозамещенные амидогруппы, так как они разлагаются значительно легче и меньше загрязняют пленки примесью карбидов металлов. В данной работе предложены аминосиланы с разветвленными органическими радикалами. Индивидуальность веществ подтверждена элементным анализом. Методами ИК-, УФ-, ЯМР- спектроскопии изучены некоторые физикохимические свойства. Однако, особое внимание уделено исследованиям летучести и термической устойчивости веществ. На основании данных КТА установлено, что температуры начала испарения веществ возрастают в ряду  $Me_3SiNEt_2 > Me_3SiNHPh > MeSi(NEt_2)_3 > Me_2Si(NEt_2)_2 > HSi(NEt_2)_3$ .

Статическим методом с использованием мембранного нуля-манометра определены температурные зависимости давления насыщенного пара над жидкими кремнийорганическими соединениями  $Et_2NSiMe_3$ ,  $Me_2Si(NEt_2)_2$ ,  $AlI NHSiMe_3$ ,  $Ph NHSiMe_3$ ,  $(Et_2N)_3SiH$  и  $(Me_3Si)_2NBr$  в интервале температур  $23 \div 233^\circ C$ , из которых рассчитаны  $\Delta H^\circ(T)$  и  $\Delta S^\circ(T)$  испарения при средней температуре интервала. Результаты обработки экспериментальных данных приведены в таблице. Хорошее совпадение результатов в процессе нагрева и охлаждения свидетельствует о том, что все изученные вещества (за исключением  $(Me_3Si)_2NBr$ ) термически устойчивы в исследованных интервалах температур.

Таблица

Вещество	$\ln p(\text{Атм.}) = A - B/T$		$\Delta_{\text{исп}} H^\circ$ кДж/моль	$\Delta_{\text{исп}} S^\circ$ Дж/мольК	Интервал $T^\circ C$	Число точек
	A	B				
$Et_2NSiMe_3$	11.23	4462	$37.1 \pm 0.2$	$93.4 \pm 0.4$	23 - 99	16
$Me_2Si(NEt_2)_2$	10.22	4788	$39.8 \pm 0.4$	$85.0 \pm 0.7$	17 - 137	15
$AlI NHSiMe_3$	10.93	4221	$35.1 \pm 0.2$	$90.8 \pm 0.4$	23 - 90	12
$Ph NHSiMe_3$	11.58	5528	$46 \pm 1$	$96 \pm 2$	39 - 179	8
$(Et_2N)_3SiH$	11.47	5843	$48.6 \pm 0.3$	$95.4 \pm 0.5$	44 - 233	23
$(Me_3Si)_2NBr$	11.49	5337	$42.7 \pm 0.4$	$95.5 \pm 1$	38 - 136	14

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта № 97 Президиума СО РАН и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-636.2008.3.

[1]. Allenbach Ch. P. Dissertation for the degree of doctor of technical sciences. Zurich: Swiss Federal Institute of Technology Zurich. 2000. 184p.

## ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ПОРОШКА ZnO

Новоселов И.И., Троицкий Д.Ю., Федотов В.А  
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090  
niv@niic.nsc.ru

Экспериментально было установлено, что окисление расплава цинка кислородом затруднено образованием плотной поверхностной оксидной пленки, вместе с тем высокотемпературное окисление металлического порошка позволяет получать порошок ZnO. Окисление Zn-порошка технологически более привлекательно, т.к. работа с большими объемами расплава металла более опасна, особенно при использовании реакторов из кварцевого стекла. Стадию получения металлического порошка целесообразно совместить с очисткой цинка перегонкой.

Перегонка при температуре нагревателя испарителя выше температуры кипения цинка 907° С представляется наиболее простым технологическим решением, однако при этом, как было установлено, происходит недостаточно эффективная очистка от примеси железа, и достаточно сильное взаимодействие с кварцем, из которого был изготовлен испаритель. При снижении температуры испарителя до 850° С эффективность очистки от железа возрастает, а аппаратное загрязнение кремнием уменьшается более чем на порядок.

Для увеличения скорости перегонки при температурах испарителя ниже 907° С целесообразно применение транспортного инертного газа. При проведении предварительных экспериментов установлено, что гранулометрический состав получаемого металлического порошка существенно зависит от концентрации цинка в газовой фазе: при снижении концентрации существенно снижается средний размер зерна металлического порошка.

Результаты лазерного масс-спектрометрического анализа, масс. %

Примесь	Содержание примесей в Zn		
	исходный	после перегонки при 850°С	после перегонки при 950°С
Na	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )
Mg	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )
Al	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )
Si	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$
K	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )
Ca	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	$1 \cdot 10^{-4}$
Cr	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )
Mn	$2 \cdot 10^{-4}$	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )
Fe	$1 \cdot 10^{-3}$	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	$2 \cdot 10^{-4}$
Ni	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )
Ge	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )
Ag	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )
Sb	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )
Sn	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )
Pb	$\leq 4 \cdot 10^{-4}$	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА $\text{LiNiO}_2$ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

<sup>1</sup>Расковалов А. А., <sup>1</sup>Андреев О. Л., <sup>1</sup>Сказкин А. Н., <sup>1</sup>Баталов Н. Н., <sup>2</sup>Roh S.-W.

<sup>1</sup>ИВТЭ УрО РАН, ул. С. Ковалевской 20, г. Екатеринбург, 620219.

<sup>2</sup>Li-ion Storage Battery team, Corporate R&D Center of Samsung SDI Co., Ltd., 428-5, Shin-Dong, Yeongtong, Suwon-Si, Gyenggi-Do, 443-731, Korea.

aol33@rambler.ru

Никелат лития является перспективным катодным материалом для применения в литий-ионных аккумуляторах, поэтому оптимизация метода его синтеза является актуальной задачей. В данной работе с помощью метода термодинамического моделирования выполнен поиск оптимальных условий синтеза никелата лития: выбор исходных веществ, газовой атмосферы, температуры, давления.

Для термодинамического моделирования был использован программный пакет АСТРА 4. Было смоделировано поведение двух систем:  $\text{NiO}+\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NiO}+\text{LiNO}_3$  в интервале температур 100 – 1200° С, в атмосфере воздуха, аргона и кислорода при давлении 0,1 и 1 атм. При моделировании воздушной атмосферы азот был заменён аргоном, т.к.  $\text{N}_2$  в реальных условиях заведомо не взаимодействует с другими компонентами системы. Концентрация воды в моделируемых системах с воздушной атмосферой соответствовала 70 % влажности при комнатной температуре. В состав твердых растворов включали соединения  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ , так как в системе  $\text{Li}_2\text{O} - \text{NiO}$  образуются твердые растворы.

В результате моделирования показано, что оптимальной системой для синтеза никелата лития является система  $\text{NiO}+\text{LiNO}_3$  в атмосфере кислорода: термодинамически рассчитанный выход никелата лития в данной системе близок к единице, температура синтеза может быть снижена до 200 – 300° С.

Для проверки результатов моделирования был проведён синтез  $\text{LiNiO}_2$  с использованием найденных оптимальных параметров. Вместо  $\text{NiO}$  был взят  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , так как последний легко разлагается с образованием оксида никеля при температуре 300 - 350° С. В результате синтеза получен однофазный никелат лития, что подтверждено РФА.

*Работа выполнена при финансовой поддержке компании Samsung SDI.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЙ КАРБОНАТА НАТРИЯ ДЕСЯТИВОДНОГО

Александров В.Д., Соболев А.Ю., Машкова Ю.А.  
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры  
ул. Державина, 2, г. Макеевка, Донецкая обл., Украина, 86123  
trashover@ukr.net

В данной работе было проведено исследование процессов кристаллизации  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  из собственной кристаллизационной воды и водных растворов, а также влияние термической предыстории растворов на кинетику кристаллизации этого кристаллогидрата.

Исследования проводились методом термографирования. Изучены водные растворы, содержащие 5.75(I), 10(II), 15(III), 20(IV), 31.2(V) масс %.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Образец V соответствовал стехиометрическому составу кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , т.е. являлся ключевым. При изучении кристаллизации декагидрата карбоната натрия из собственной кристаллизационной воды установлено, что при прогреве раствора до некоторой «критической» температуры  $T_k \approx 40^\circ \text{C}$  и дальнейшем охлаждении кристаллизация наступает при  $\approx 32^\circ \text{C}$ , т.е. без переохлаждения  $\Delta T^-$  относительно  $T_L$  ( $\Delta T^- = 0$ ). При охлаждении же раствора предварительно перегретого выше температуры  $T_k$  характер кристаллизации резко меняется. Во-первых,

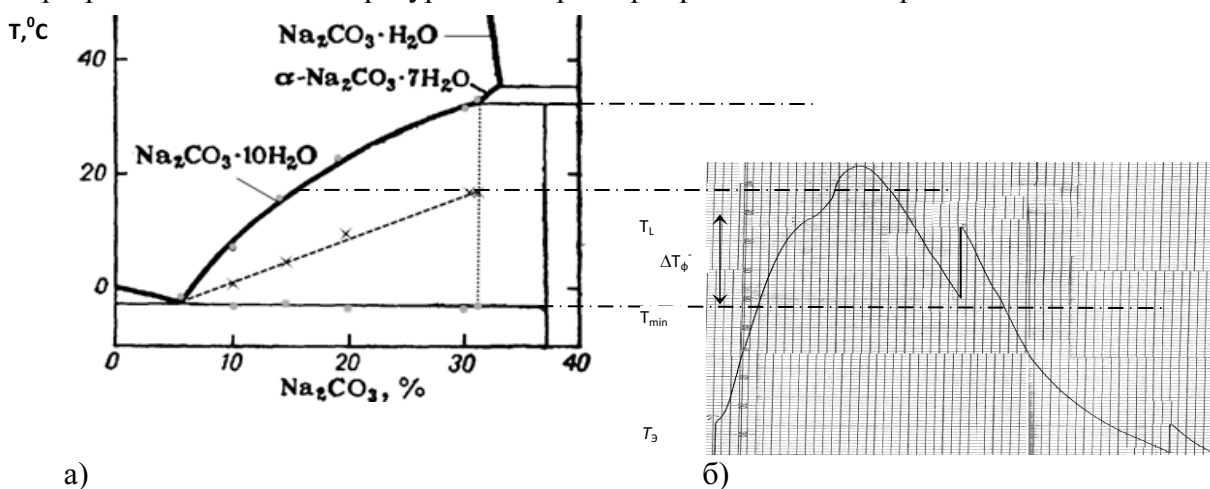


Рис.1. Диаграмма состояния системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$  с указанием физических переохлаждений и экспериментальной кривой нагрева-охлаждения кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

кристаллизация наступала при температуре  $T_{\min} \approx 19^\circ \text{C}$ , и носила взрывной характер, при этом температура резко поднималась от  $T_{\min}$ . Во-вторых, фиксировался ещё один экзо-эффект взрывного типа вблизи эвтектической температуры  $T_3 \approx 2^\circ \text{C}$  с переохлаждением  $\Delta T_3^- \approx 5^\circ \text{C}$  относительно  $T_3$ . Подобные экзо-эффекты видны на линии охлаждения на рис. 1б. Для наглядности эта термограмма сопряжена с диаграммой вода – кристаллогидрат.

Из уравнения теплового баланса была рассчитана степень кристалличности образца V в момент взрывной кристаллизации  $\eta \approx 10.2\%$ . Для кристаллизации  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  из собственной кристаллизационной воды была предложена эмпирическая формула вида зависимости переохлаждения  $\Delta T^-$  от перегрева  $\Delta T^+$  в виде  $\Delta T^- = 13^\circ \cdot \Theta(\Delta T^+ - 9^\circ)$ .

По результатам экспериментов были нанесены температуры ликвидуса и солидуса, которые совпали со справочными данными по диаграмме состояния  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ . На этой диаграмме нанесены предкристаллизационные переохлаждения, которые линейно уменьшаются с увеличением концентрации воды. Результаты экспериментов трактовались с позиции структурных изменений, происходящих в жидкой фазе по мере увеличения температуры, и структуры твёрдой фазы.



## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$

Александров В.Д., Соболь О.В.

*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры  
ул. Державина, 2, г. Макеевка, Донецкая обл., Украина, 86123  
cluck@mail.ru*

С целью разработки теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе солей натрия методом циклического термического анализа (ЦТА) подробно исследована кинетика кристаллизации в тройной системе  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (СН-10) -  $H_2O$  -  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  (СН-7), в состав которой входят бинарные системы:  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - H_2O$ ,  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O - H_2O$  и  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ .

Системы  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - H_2O$ ,  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O - H_2O$  были нами изучены и подробно описаны в работах [1, 2].

Впервые была изучена система кристаллогидрат  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  – кристаллогидрат  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  как при нагревании, так и при охлаждении.

Растворы готовили по стандартной методике путем смешения соответствующих компонентов марки ос. ч. общей массой 4 г. Изучали смеси  $(СН-7)_{100-x} - (СН-10)_x$ , где  $x=0(I), 20(II), 25(III), 30(IV), 40(V), 50(VI), 60(VII), 70(VIII), 80(IX), 90(X), 100$  вес.% СН-10 (образец XII) свыше десятка образцов каждого состава, нагреваемых и охлаждаемых в морозильной камере ВЕКО, в интервале температур от -24 С до +65 С.

По температурам ликвидуса при нагревании растворов были построены соответствующие диаграммы состояния. Диаграммы состояния первых двух из указанных бинарных систем совпали с известными литературными данными. Впервые была построена диаграмма состояния кристаллогидрат А – кристаллогидрат В. Данная диаграмма представляет собой диаграмму эвтектического типа с ограниченной растворимостью. Эвтектика приходится на состав 30 вес.% СН-10 и температуру -8 С.

На диаграммы состояния были нанесены предкристаллизационные переохлаждения и установлены соответствующие метастабильные области.

При изучении кинетики кристаллизации в процессе охлаждения установлены различные виды кристаллизации без переохлаждения и с переохлаждением. Обнаружено, что в зависимости от величины предварительного перегрева раствора меняется характер кристаллизации от равновесной до неравновесно-взрывной.

На основании полученных результатов построена тройная диаграмма состояния  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  с изотермическими и политермическими разрезами.

Наличие сплавов эвтектического типа подтверждает и рентгеноструктурный анализ.

[1]. Александров В.Д., Соболь О.В., Постников В.А. // Фізика та хімія твердого тіла. 2009. Т. 10. (1). С. 177-182

[2]. Александров В.Д., Соболь О.В. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. – Серія: Хімія і хімічна технологія. – Вип. 13 (152). – Донецьк. – 2009. – С. 41-46.

## ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ КАТИОННОЙ И АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТОК КРАСНОГО ЛЮМИНОФОРА $\text{NaY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)$ НА ЕГО СВОЙСТВА

Золотова Е.С., Соколов В.В., Усков Е.М.

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

При исследовании красного люминофора состава  $\text{NaY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  [1] нами было показано, что возможно замещение в катионной подрешетке как натрия, так и иттрия в той же шеелитовой структуре без существенного изменения интенсивности люминесценции. В данной работе представлены результаты влияния допирования висмутом, кальцием в катионной подрешетке и частичного замещения молибдена на кремний, ванадий, фосфор в анионной подрешетке.

Синтез составов осуществлен твердофазным спеканием рассчитанных смесей карбоната натрия и соответствующих оксидов в течение 1 ч на первой стадии при 700 – 750°C с последующим измельчением спека и на второй стадии при 800 – 850°C, также с промежуточным измельчением спека и окончательным спеканием в течение не менее 3 ч. В таблице представлены синтезированные составы и результаты рентгенофазового анализа.

Состав	Структура	Параметры		Примечание
		<i>a</i>	<i>c</i>	
$\text{NaY}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_2$	Тетрагон.	5.214	11.37	Однофазный
$\text{Na}_{0.8}\text{Y}_{0.5}\text{Bi}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}(\text{MoO}_4)_2$	- « -	5.222	11.40	Однофазный
$\text{Na}_{0.8}\text{Y}_{0.5}\text{Bi}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}(\text{Mo}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4)_2$	- « -	5.216	11.38	- « -
$\text{Na}_{0.8}\text{Y}_{0.6}\text{Bi}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}(\text{Mo}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4)_2$	- « -	5.206	11.40	- « -
$\text{Na}_{0.8}\text{Y}_{0.6}\text{Bi}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}(\text{Mo}_{0.8}\text{Si}_{0.1}\text{V}_{0.1}\text{O}_4)_2$	- « -	5.224	11.37	- « -
$\text{Na}_{0.8}\text{Y}_{0.5}\text{Bi}_{0.1}\text{Eu}_{0.2}\text{Ca}_{0.4}(\text{MoO}_4)_2$	- « -	5.214	11.39	- « -
$\text{Na}_{0.8}\text{Y}_{0.6}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.4}(\text{MoO}_4)_2$	- « -	5.212	11.40	- « -

При замещении молибдена на фосфор и ванадий в концентрации 0,4 ат. однофазные образцы не были получены.

Получены спектры фотолюминесценции этих составов на спектрометре СДЛ-1 с двойным монохроматором и фотоэлектрической регистрацией. Съемка выполнена при комнатной температуре возбуждением при 365 нм. Все составы обладают фотолюминесценцией характерной для ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . При допировании кальцием наибольшую интенсивность ФЛМ имеет состав  $\text{Na}_{0.8}\text{Y}_{0.5}\text{Bi}_{0.2}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}(\text{MoO}_4)_2$ . При замещении в анионной подрешетке молибдена на кремний, фосфор и ванадий во всех случаях наблюдается снижение ФЛМ. Это может быть связано с перераспределением ФЛМ из-за смещения области возбуждения в область более коротких длин волн.

[1]. Соколов В.В., Усков Е.М. // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. С. 281-284.

## ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППОЙ $Fm\bar{3}m$ .

Стрекаловский В.Н., Вовкотруб Э.Г., Малков В.Б.  
ИВТЭ УрО РАН, ул. С.Ковалевской 22, Екатеринбург, 620219  
vstrek@ihte.uran.ru

Изучению ближнего порядка неупорядоченных фаз с целью создания в них определенной дефектности для придания веществам высокой (ионной, электронной, смешанной) проводимости или высокой плотности и прочности огнеупорных материалов уделяется в настоящее время большое внимание. В частности, это относится к твердым растворам со структурным типом флюорита на основе оксидов  $MO_2$  ( $M = Hf, Zr, Ce, Th, U$ ) [1], а также  $Bi_2O_3$ , который приобретает эту структуру при повышенной температуре [2].

Общие вопросы дефектообразования в металлах и сплавах рассмотрены, например, в работах [3, 4]. В них отмечается, что вакансионные кластеры в процессе своего роста могут развиваться в двух направлениях в зависимости от температуры кристалла, типа кристаллической структуры и других факторов. В первом случае могут образовываться дислокационные петли вакансионного типа, которые представляют собой как бы дырки в кристаллографических плоскостях, которые можно увидеть с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Второй путь эволюции вакансионных кластеров – образование вакансионных пор, которые при малых размерах имеют огранку, соответствующую типу материнского кристалла, а при больших представляют собой округлые полости.

В сообщении приводятся данные по исследованию указанных веществ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (микроскоп-спектрометр U1000 фирмы RENISHAW) и примеры некоторых электронно-микроскопических изображений (микроскоп JEOL 5900 LV). В [5] приведены спектры КР оксидов  $MO_2$  со структурным типом флюорита, в которых единственная мода  $F_{2g}$ , соответствует пространственной группе  $Fm\bar{3}m$ . При образовании твердых растворов правила отбора нарушаются и спектры приобретают ярко выраженную индивидуальность. На примере систем на основе  $CeO_2$  с рядом оксидов РЗЭ установлено наличие в спектрах мод, отвечающих за образование вакансий в кислородной подрешетке [6]. Однако для других систем такие данные отсутствуют. К тому же в этих работах не обсуждаются моды, наблюдаемые при частотах ниже  $400\text{ см}^{-1}$ .

- [1]. Dae-Joon Kim // J. Amer. Ceram. Society. 1989. V.72, № 8. P.1415-1421.
- [2]. Harwig H.A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. V.444. P.151-156.
- [3]. Орлов А.Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах М.:Высш. шк. 1983. 144 с.
- [4]. Кирсанов В.В. // Сорский образовательный журнал. 2001. Т.7, № 10. С 88-94.
- [5]. Keramidias V.G., White W.B. // J.Chem.Phys. 1973. V.59, №3. P.1561-1565.
- [6]. Yahiro H, Egushi Y, Egushi K., Ione T., Arai H. // J. Appl. Electrochemistry. 1988. V.18 P.527-531.

## НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Сукачева И.А., Левченко Л.М., Митькин В.Н.  
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
luda@niic.nsc.ru

Целью исследования явилась разработка способов получения углеродсодержащих катализаторов разложения гипохлорита лития и их физико-химическое исследование. В качестве матрицы для катализаторов использовали нанопористый композиционный углеродный материал марки «Техносорб» (УМ), который модифицировали оксидами никеля, кобальта, меди и их солями. Содержание металлов в УМ определяли по разнице концентраций металлов в исходном и конечном (после сорбции) растворах методом ААС.

Модельной реакцией для изучения каталитического действия полученных катализаторов был выбран процесс разложения гипохлорита лития  $\text{LiClO} \rightarrow \text{LiCl} + 0,5\text{O}_2$ , имеющий большое практическое значение. По количеству выделившегося газа в единицу времени определялась эффективность катализатора.

Эксперименты проводили при исходной концентрации  $\text{LiClO} = 45$  г/л, температуре раствора 40-50°C, объеме раствора 50 мл. Во времени измеряли остаточную концентрацию  $\text{LiClO}$  титриметрическим методом с тиосульфатом натрия. Было показано, что углеродный катализатор, модифицированный основным карбонатом никеля, проявил наибольшую каталитическую активность (таблица 1).

**Таблица 1.** Результаты экспериментов по разложению  $\text{LiClO}$  катализаторами (V p-ра 50мл,  $C_{\text{LiClO}} = 45-47$  г/л,  $T = 67^\circ\text{C}$ )

№	Катализатор, г	Кол-во $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$ , г	Время, мин	Остаточ. $C_{\text{LiClO}}$ , г/л	Кол-во газа, мл
1	УКН-1	0,34	120	0,64±0,01	470
3	УКН-2	0,51	50	0,24±0,01	500
5	УКН-3	0,62	12	0,20±0,01	580

Рентгенофазовое исследование углеродных никельсодержащих катализаторов УКН позволило идентифицировать основные фазы соединений никеля на углеродной поверхности -  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  и  $\text{Ni}_{1.945}\text{O}_3\text{H}_{0.815}$ . При разложении  $\text{LiClO}$  на катализаторе, происходит частичное окисление никеля с образованием кислородных соединений  $\text{Ni(III)-NiO(OH)}$  на углеродной поверхности. Размеры ОКР частиц УМ и УКН составляют около 3-5 нм. В ИК-спектрах наблюдается сильная полоса валентных колебаний связи  $\text{Ni(III)-O}$  при  $575 \text{ см}^{-1}$ . В области  $3400-3600 \text{ см}^{-1}$  проявляются характерные полосы колебаний гидроксила, слабые полосы поглощения от  $\text{CO}_3^{2-}$  при  $820 \text{ см}^{-1}$  и  $1460-1480 \text{ см}^{-1}$ . Отмечаются слабые полосы поглощения при  $760 \text{ см}^{-1}$  и  $1080-1120 \text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к полосам колебаний  $\text{HCO}_3^-$ , принадлежащим фазе  $\text{Ni(HCO}_3)_2$ . В КР-спектрах исходного и отработанного УКН в области  $373-428 \text{ см}^{-1}$  имеются дублеты средней интенсивности, характерные для оксидов никеля +3 и +2.

Изменения в термограммах как исходного, так и обработанного раствором  $\text{LiClO}$ , УКН обусловлены поведением основного карбоната никеля и кислородсодержащих соединений  $\text{Ni(II-III)}$  на углеродной матрице. При увеличении температуры происходит поэтапное разложение соединений никеля до оксида никеля(II) с выделением в газовую фазу  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ .

На основании данных РФА, ИК-, КР- спектроскопии, термического анализа можно сделать заключение о том, что на углеродной поверхности нанопористого никельсодержащего катализатора УКН наблюдается примерно эквимольная смесь  $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$  и  $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

## ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НЕРАВНОВЕСНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕМЕНТОВ ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТИ

<sup>1</sup>Толмачев Т.П., <sup>2</sup>Брытков Д.А., <sup>1,2</sup>Пилюгин В.П., <sup>3</sup>Анчаров А.И.,  
<sup>2</sup>Солодова И.Л., <sup>2</sup>Пацелов А.М., <sup>2</sup>Чернышев Е.Г.

<sup>1</sup>Уральский государственный университет им. А.М. Горького

<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

<sup>3</sup>Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск  
timpt@mail.ru

Проведено исследование особенностей формирования и свойств неравновесных твёрдых растворов при больших деформациях под давлением из исходных порошковых смесей чистых элементов: Cu-Ag, Fe-Cu, Fe-Cd, Fe-Bi, Co-Cu, , Ti-N, Cu-C, Cu-C<sub>60</sub>. Преимущественно исследовали элементы с положительной энтальпией смешения. При изучении стадийности структурных изменений деформированных смесей измеряли их сопротивление сдвигу. На граничных поверхностях слоёв образцов наблюдается активное образование гребней волнообразного вида на разных масштабных уровнях. Характер течения при этом меняется от ламинарного к турбулентному, вытянутые слои закручиваются и изгибаются. Наблюдается возрастание контактных поверхностей прослоек и частиц элементов, формирование нанокристаллических структур, что приводит к образованию вакансий неравновесной концентрации и резкому ускорению механодиффузии. Граничные области слоёв разных элементов являются областями твёрдых растворов с весьма неоднородным химическим составом. Данные области выявляются металлографически. В результате протекания и развития комплекса сложных процессов течения материала и механодиффузии происходит образование концентрационно-неравновесных твёрдых растворов с наноразмером кристаллитов 10-50 нм. Элементы с одинаковой кристаллической структурой образуют однофазные растворы. При различных исходных структурах элементов происходит формирование раствора с кристаллической структурой элемента доминирующего по концентрации. В промежуточных концентрациях, близких к эквиатомным, наблюдали двухфазные состояния растворов. Бинарные системы из элементов с большой разницей модулей сдвига (Fe-Cd, Fe-Bi, Fe-Sn, Mo-Sn, Mo-Te и т.д.) формируют растворы существенно по концентрациям превышающие равновесные, но в этих системах не удаётся получить твёрдые растворы всего концентрационного интервала. Лимитирующим фактором до 8-15 ат. % является содержание «мягкой» компоненты, которая играет роль смазки при механообработке. В этом случае, для достижения более высоких концентраций растворов приходится прибегать к многократной деформации сдвигом под давлением, всякий раз увеличивая концентрацию «мягкой» компоненты или снижать температуру деформирования вплоть до 80 К. В результате исследования систем Cu 80 ат.% -С 20 ат.%, Cu 80 ат.% -С 20 ат.% и смесей «медь-(1-5) вес.% фуллерены С<sub>60</sub>» получены однородные по цвету, близкие к стальному оттенку, метастабильные материалы – твёрдый раствор-композит с наноструктурным измельчением, которые через несколько сотен часов при н.у. или при нагреве до 100° С испытывают распад. При этом участки поверхности и края образцов покрываются углеродом аморфной модификации, а отдельные участки образцов приобретают цвет близкий к оттенку исходной меди.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты 07-08-00750, 07-03-00659).*

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Cu-Ru ТЕРМОЛИЗОМ СОЕДИНЕНИЯ-ПРЕДШЕСТВЕННИКА

<sup>1,2</sup>Филатов Е.Ю., <sup>1</sup>Мартынова С.А., <sup>1,2</sup>Коренев С.В., <sup>1,2</sup>Шубин Ю.В.

<sup>1</sup>ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

decan@che.nsk.su

Разложение соединений-предшественников в атмосферах гелия или водорода может дать неравновесные твердые растворы (например, разупорядоченные), которые при последующих отжигах приходят в термодинамически стабильное состояние в соответствии с фазовой диаграммой рассматриваемой системы.

Цель данного исследования состояла в том, чтобы получить, используя термолиз соединения-предшественника, метастабильные (пересыщенные) твердые растворы в системе несмешивающихся металлов Cu-Ru, как было получено в системе золото-иридий [1]. Данные металлы, согласно диаграмме состояния [2], не смешиваются вплоть до температуры плавления меди.

В качестве соединения-предшественника была использована комплексная соль  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$  ( $a = 7.628(2)$ ,  $b = 13.105(4)$ ,  $c = 14.964(4)$  Å,  $\beta = 97.85(2)$ , пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $V = 1481.81(15)$  Å<sup>3</sup>).

При термолизе в атмосфере водорода нам удалось получить метастабильные твердые растворы с высоким содержанием меди. Разложение проводили следующим образом: нагревали образец в токе водорода со скоростью 10 К/мин до заданной температуры, затем охлаждали в токе гелия. Термолиз при 400° С приводит к образованию двухфазной смеси, содержащей твердый раствор  $\text{Cu}_{0.15}\text{Ru}_{0.85}$  ( $a = 2.686(3)$ ,  $c = 4.268(4)$  Å, пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $V/Z = 13.32(4)$  Å<sup>3</sup>, размер ОКР 4-6 нм) и незначительное количество мелкодисперсной чистой меди. Повышение температуры термолиза приводит к распаду метастабильного твердого раствора.

Образец (смесь твердого раствора  $\text{Cu}_{0.15}\text{Ru}_{0.85}$  и Cu), полученный при 400 С, растворяется в концентрированном (25 %) растворе аммиака при барботировании через раствор кислорода воздуха. В течение пяти минут растворяется мелкодисперсная чистая медь и в осадке остается однофазный твердый раствор  $\text{Cu}_{0.10}\text{Ru}_{0.90}$  ( $a = 2.691(3)$  Å,  $c = 4.273(4)$  Å, пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $V/Z = 13.40(4)$  Å<sup>3</sup>, ОКР 7-9 нм). При выдерживании в течение тридцати минут в раствор переходит медь из твердого раствора и в осадке остается чистый рутений.

Таким образом, использование выбранного метода синтеза биметаллических порошков позволяет получать метастабильные твердые растворы даже в системах несмешивающихся металлов. А последующее растворение в концентрированном растворе аммиака позволяет получать однофазные твердые растворы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №08-03-00603-а), гранта Президента РФ (НШ-4419.2006.3), программы Президиума РАН (проект № 09-112).*

[1]. Плюснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Коренев С.В. Синтез, кристаллическая структура и термические свойства  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)\text{Cl}][\text{AuCl}_4]\text{Cl}$  // Журн. неорганической химии. – 2005. – Т. 50. – С. 1959-1965.

[2]. Subramanian P.R., Laughlin D.E. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio (1990) 2, 1467 – 1468.

## НОВЫЙ ПОДХОД К РАСЧЕТУ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КРИТИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА

<sup>1</sup>Александров В.Д., <sup>1</sup>Фролова С.А., <sup>2</sup>Александрова В.Н., <sup>1</sup>Фролова О.М.

<sup>1</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

ул. Державина, 2, г. Макеевка, Донецкая обл., Украина

<sup>2</sup>Донецкий институт цветных металлов

primew@mail.ru

При анализе критических размеров  $l_k$  устойчивых зародышей кристаллов и работы  $A_k$  их образования при кристаллизации из расплавов в классической литературе [1, 2] принято рассматривать изменение энергии Гиббса  $\Delta G = G_\alpha + \Delta G_\beta$  сосуществующих  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в виде суммы объемной  $\Delta G_1 = \Delta\mu \cdot V$  и поверхностной  $\Delta G_2 = \sigma \cdot S$  составляющих:

$$\Delta G = -\Delta\mu \cdot V + \sigma \cdot S, \quad (1)$$

где  $V$  – объем,  $S$  – площадь поверхности зародыша,  $\sigma$  – межфазная поверхностная энергия.

Величину  $\Delta\mu$  записывают через переохлаждение  $\Delta T^- = T_L - T$  относительно температуры плавления  $T_L$  и удельную энтальпию  $\Delta H$  превращения:

$$\Delta\mu = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta H - T \cdot \Delta H / T_L = \Delta H \cdot \Delta T^- / T_L. \quad (2)$$

В результате анализа (1) с учетом (2) получают формулы критических размеров зародышей  $l_k$ , например, кубической формы, в виде

$$l_k = 4 \cdot \sigma_{SL} \cdot T_L / \Delta H \cdot \Delta T^- \quad (3)$$

$$\text{и работы } A_k = 48 \cdot \sigma^3 \cdot T_L^2 / \Delta H^2 (\Delta T^-)^2. \quad (4)$$

При использовании этих формул возникают проблемы. Во-первых, из них следует, что при  $\Delta T^- \approx 0$ , т.е. вблизи температуры плавления практически невозможен процесс кристаллизации, т.к.  $l_k \rightarrow \infty$  и  $A_k \rightarrow \infty$ . Во-вторых, использование выражения (2) для области переохлаждения  $T < T_L$  не совсем корректно. Нами предложен новый подход к анализу выражения (1), учитывающий величину химического потенциала  $\Delta\mu = R \cdot T_L \cdot \ln(c_\alpha / c_\beta)$ , обычно применяемого для расчетов  $l_k$  и  $A_k$  при кристаллизации растворов.

В результате ряда преобразований этого выражения, куда входят концентрации молекул  $c_\alpha$  и  $c_\beta$ , получено  $\Delta\mu$  через плотности одной ( $\alpha$ )  $\rho_\alpha$  и другой ( $\beta$ )  $\rho_\beta$ :

$$\Delta\mu = R \cdot T_L \cdot ((\rho_\alpha - \rho_\beta) / \rho_\alpha). \quad (5)$$

При подстановке (5) в (1) получено:

$$l_k = 4 \cdot \sigma \rho_\alpha / R \cdot T (\rho_\alpha - \rho_\beta). \quad (6)$$

Расчеты по формуле (6) дают вполне конкретные (а не бесконечно большие) величины  $l_k$  (и  $A_k$ ) в случае кристаллизации расплавов при температурах, близких к  $T_L$ .

[1] Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука. 1986. 208 с.

[2] Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Наука. 1956. 134 с.

## МЕТАСТАБИЛЬНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ ПЕРИТЕКТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

<sup>1</sup>Шестаков В.А., <sup>1</sup>Косяков В.И., <sup>2</sup>Каплун А.Б., <sup>2</sup>Мешалкин А.Б.  
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090  
vsh@niic.nsc.ru

При экспериментальном исследовании фазовых диаграмм бинарных систем часто получают информацию о метастабильных фазовых равновесиях. Обычно такие равновесия реализуются при понижении температуры системы. В качестве примеров можно привести полученное в эксперименте продолжение линий ликвидуса высокотемпературной фазы в область кристаллизации низкотемпературной фазы, что типично для диаграмм с фазовыми переходами в компонентах или соединениях, либо метастабильные участки линий ликвидуса ниже температуры эвтектического превращения. Часто в экспериментах реализуются метастабильные ветви ликвидуса высокотемпературной фазы в области кристаллизации соединения с перитектическим типом плавления. Менее типична обратная ситуация, когда экспериментальные данные указывают на возможность конгруэнтного плавления перитектических соединений. Для того чтобы конгруэнтно расплавить соединение, которое в обычных условиях плавится с разложением, необходимы специальные режимы проведения опыта, которые сложно осуществить в методе ДТА. Это обусловлено тем, что в таких экспериментах изучаются перегретые кристаллические фазы, температура конгруэнтного плавления которых превышает температуру равновесной перитектической кристаллизации на несколько десятков градусов.

Для определения температуры конгруэнтного плавления перитектических соединений и соответствующих линий ликвидуса выше температуры перитектики нами применен вибрационный метод фазового анализа (ВФА). Этот метод позволяет проводить изучение фазовых равновесий как в динамическом, так и в статическом температурных режимах, что дает возможность проводить эксперимент в режимах, адекватных исследуемому процессу. С помощью вибрационного метода фазового анализа метастабильное плавление перитектических соединений было реализовано в ряде бинарных оксидных систем, с высокой точностью измерены температура конгруэнтного плавления и температура ликвидуса таких соединений при конгруэнтном плавлении [1, 2]

В настоящей работе для описания метастабильного плавления в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$  использовали квазирегулярную модель раствора для описания жидкой фазы и линейное приближение для описания температурной зависимости энергии Гиббса плавления стехиометрических соединений. В качестве исходной информации использовали положение экспериментальных точек на стабильных и метастабильных линиях ликвидуса. Полученную термодинамическую модель использовали для расчета фазовой диаграммы в стабильной и метастабильной областях. Так как состояния систем с перегретыми кристаллическими фазами нетипичны, в докладе приводится описание метастабильной области фазовой диаграммы с позиций геометрической термодинамики. Для этого по полученной модели были рассчитаны зависимости энергии Гиббса фаз от состава в широком интервале температур и построены соответствующие схемы фазовых равновесий.

- [1]. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. // J. Crystal Growth, 1996, V. 167, Issue 1-2, p.171-175.  
[2]. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. // J. Crystal Growth, 2000, V. 209, Issue 4, p. 890-894.  
[3]. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // Расплавы, 2001, № 5, с. 68-77.



## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА DL-ЦИСТЕИНА

<sup>1</sup>И.Е. Пауков, <sup>1</sup>Ю.А. Ковалевская, <sup>2</sup>Е.В. Болдырева  
<sup>1</sup>ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
<sup>2</sup>ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 3, Новосибирск, 630128  
paukov@niic.nsc.ru

Наши предыдущие исследования показали, что хиральные и рацемические формы аминокислот могут существенно различаться по своим термодинамическим свойствам. Наиболее ярким примером могут служить L- и DL- серины ( $^+\text{NH}_3\text{-CH-(CH}_2\text{OH)-COO}^-$ ). Цистеин ( $^+\text{NH}_3\text{-CH-(CH}_2\text{SH)-COO}^-$ ) является структурным аналогом серина, в котором атом кислорода замещен на атом серы. Тиоловая группа в цистеине привлекает внимание из-за её способности принимать участие в разнообразных биохимических реакциях.

Целью настоящей работы было исследование температурной зависимости теплоёмкости DL-цистеина в широком интервале температур от 6 до 310 К, проверка предположений о существовании фазовых переходов в этом температурном интервале, расчёт термодинамических функций и сравнение результатов измерений с аналогичными данными, полученными нами ранее для L-цистеина.

Использованный в измерениях образец DL-цистеина,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ , был получен из фирмы Aldrich (молекулярная масса 121.16, температура плавления  $225^\circ\text{C}$ , заявленная чистота 97.0%). Рентгенограмма порошка показала наличие орторомбической фазы с небольшой примесью моноклинного L-цистеина. Хроматографическое изучение и измерения оптической активности показали отсутствие каких-либо других примесей. Наши попытки очистки образца рекристаллизацией приводили к появлению в нём хиральной формы.

Теплоёмкость DL-цистеина была измерена в температурном интервале 5.93 – 309.01 К с использованием автоматизированного вакуумного адиабатического калориметра. Зависимость  $C_p(T)$  в интервале от 6 и до 287 К не имеет каких-либо аномалий. Выше 287 К разброс экспериментальных точек существенно увеличился и при  $\sim 300$  К наблюдалась большая аномалия теплоемкости, величиной  $\sim 300$  %, вследствие фазового перехода в веществе. Проведено подробное изучение этого фазового перехода, которое показало, что различные серии измерений дают различные температурные максимумы этого перехода. С использованием метода непрерывного нагрева получена интегральная энтальпия перехода и рассчитано изменение энтропии. Однако проведенное исследование нельзя считать законченным, поскольку использованный метод измерений не даёт возможности проводить измерения выше 310 К, а переход при этой температуре еще не заканчивается. Поэтому термодинамические функции были рассчитаны с использованием сглаженной кривой  $C_p(T)$  в интервале 6 – 273 К. Проведено сравнение полученных в этой работе данных с результатами наших измерений по L-цистеину и данными Хаффмана и Эллиса (1935 г.). В результате этого сравнения можно предположить, что образец, использованный Хаффманом и Эллисом, не являлся чистым L-цистеином, а содержал значительное количество DL-цистеина. Сравнение с данными этих авторов затруднено тем, что в их работе не приводятся сведения о получении образца и его анализе. Полученные в работе данные сравнены с результатами наших исследований по DL-серину. В настоящей работе также показано, что, как и в случае с серинами, термодинамические свойства хиральной и рацемической форм существенно различаются.

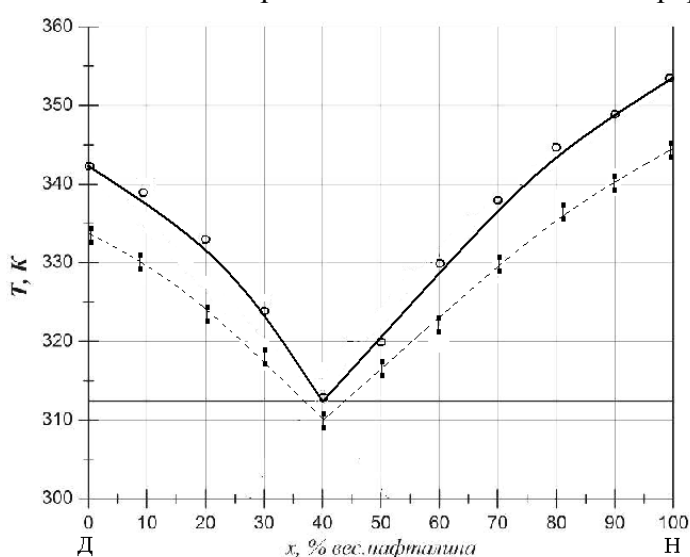
*Работа поддержана Междисциплинарным интеграционным проектом СО РАН №109.*

## ИЗУЧЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЙ В СИСТЕМЕ ДИФЕНИЛ – НАФТАЛИН

Александров В.Д., Постников В.А., Щебетовская Н.В.  
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры  
ул. Державина, 2, г. Макеевка, Донецкая обл., Украина, 86123  
postva@yandex.ru

Методом циклического термического анализа исследованы предкристаллизационные переохлаждения в системе дифенил – нафталин.

Исследованы сплавы  $D_{100-x}H_x$ , где  $x = 0$  (образец I – чистый дифенил), 10 (II), 20 (III), 30 (IV), 40 (V), 50 (VI), 60 (VII), 70 (VIII), 80 (IX), 90 (X), 100 *вес. %* H (XI – чистый нафталин H). Сплавы готовили путем сплавления компонентов дифенила и нафталина марки ч.д.а. при температуре 363 К. Масса образцов была одинаковой и составляла 0.1 г. Испытывали по 5 образцов каждого состава и на каждом записывали до 20 термоциклов нагревания и охлаждения со скоростями 0.08 – 0.12 К/с в непрерывном режиме.



По экспериментальным термограммам были найдены значение температур ликвидуса  $T_L$ , солидуса  $T_S$  и средние предкристаллизационные переохлаждения  $\langle \Delta T^- \rangle$ . Точки  $T_L$  и  $T_S$  совпали с соответствующими температурами из литературных данных по диаграмме состояния дифенил – нафталин (рис.). На ней нанесены установленные в работе минимальные температуры  $T_{min}$ , при которых начиналась самопроизвольная кристаллизация. Видно, что при увеличении концентрации второй компоненты как с одной, так и с другой

стороны по мере приближения к эвтектическому составу величина переохлаждения уменьшается.

Анализ фазовых равновесий в системе дифенил – нафталин показал хорошую сходимость рассчитанной по уравнению Шредера линии ликвидус (сплошная кривая на рис.) с опытными данными (полые точки). Эта особенность дает повод использовать модель идеальных растворов для анализа различных термодинамических свойств равновесных и неравновесных (параметры зародышеобразования кристаллов и др.) состояний растворов в данной системе.

Результаты трактуются с точки зрения структуры жидкой и кристаллической фаз дифенила  $C_{12}H_{10}$  и нафталина  $C_{10}H_8$ , закономерностей термодинамики фазовых равновесий и модели кластерно-коагуляционного механизма кристаллизации переохлажденных жидкостей.

## **Алфавитный указатель атворов**



<b>А</b>	
Абрамова Г.М.	33
Агажанов А.Ш.	52
Александров В.Д.	57, 158, 159, 165, 168
Александрова В.Н.	165
Ананченко Б.А.	91
Андреев О.В.	37, 90, 98, 105
Андреев О.Л.	43, 157
Андреев П.О.	88
Антонов Б.Д.	109
Антонова О.В.	50
Анчаров А.И.	163
Аристов Ю.И.	94
Асанов И.П.	144
Атучин В.В.	110, 111, 121, 149, 150, 152

<b>Б</b>	
Бабушкин А.Н.	53
Бажин Н. М.	58
Базаров Б.Г.	110, 111
Базуев Г.В.	71
Баковец В.В.	25
Балакирев В.Ф.	78, 79, 103, 133
Бамбуров В.Г.	17, 118
Банников В.В.	138, 139
Баталов Н.Н.	43, 157
Баранов Н.В.	128, 134
Белеванцев В.И.	59, 69
Белослудов В.Р.	77
Березовский Г.А.	26, 130
Березин С.С.	29
Беспятов М.А.	93
Бибанаева С.А.	135
Блинова А.Л.	75
Блохин А.В.	60, 76
Бовина А.Ф.	132
Божко Ю.Ю.	77
Бойко А.Н.	96
Богданович Н.М.	112
Болдырев В.В.	18
Болдырева Е.В.	145, 167
Борбат В. Ф.	36
Бронин Д.И.	112, 136

Брылева Ю.А.	106
Брытков Д.А.	163
Бузлуков А.Л.	122, 137
Бушкова О.В.	107, 131
Бушуев М.Б.	108

<b>В</b>	
Васильева И.Г.	34, 41
Вдовин Г.К.	136
Ведмидь Л.Б.	78, 79, 103, 133
Великанов Д.А.	132
Веселовская Ж.В.	27
Верба О.И.	52, 129
Викторов В.В.	115
Виноградова К.А.	108
Вовкотруб Э.Г.	161
Володин А.М.	42
Воротынов А.М.	132
Выпринцев Д.И.	141
Высоких А.С.	90

<b>Г</b>	
Гаврилова Т.А.	121
Гайдук А. Е.	140
Галиева Е.Г.	28
Гильдерман В.К.	109
Гладков В.Е.	129
Глинская Л.А.	106, 116
Головизин В.С.	54
Головизина Т.С.	54
Головко А.С.	76
Голошумова А. А.	141
Голубенко А.Н.	142, 143
Горностырев Ю.Н.	50
Грачев Е.В.	65
Гришаева Т.Н.	25
Григорович К.В.	32
Григорьева Т.И.	121, 140
Григорьев С.С.	44
Гроссман В.Г.	110, 111
Гудкова И.А.	80
Гуляева Р.И.	89

<b>Д</b>	
Далецкий В.А.	26, 130
Даниленко А.М.	144
Данилович В.С.	33

Дегтярева Г. П.	45	Каплун А.Б.	63, 166
Демин А.К.	154	Карпов А.М.	114
Диков Ю.П.	46	Кедин Н.А.	120
Дребушак В.А.	61, 145	Келлерман Д.Г.	153
Дружинин К.В.	43	Кидяров Б.И.	64, 148, 149, 150, 151, 152
<b>Е</b>		Кильметьев А.С.	81
Елисеев А.А.	15	Кириченко А.А.	87
Емельянов В.А.	85	Клевцова Р.Ф.	106, 116
Ермакова О.Н.	48	Ковалевская Ю.А.	94, 145, 167
Ермолаев А.В.	76	Кожухарь А. Ю.	45
<b>Ж</b>		Козеева Л.П.	86
Жаркова Г.И.	99	Кокина Т.Е.	106
Жерикова К.В.	81	Колмогорцев А.М.	115, 129
Жеребцов Д.А.	115	Колодкин М.А.	125
Живченко В.С.	82	Косинова М.Л.	142, 143, 155
Жиляев В.А.	48	Костин Г.А.	47
Жуков В.П.	147	Косяков А.В.	29
Журавлев В.Д.	62, 112	Косяков В.И.	65, 166
<b>З</b>		Коренев С.В.	164
Завражнов А.Ю.	29	Корзун И.В.	51
Заболоцкая Е.В.	153	Коротаев Е.В.	46, 47
Зайцев Д.В.	44	Корякова О.В.	107, 153
Захарова Ю.А.	83	Красовский П.В.	32
Зеленина Л.Н.	25, 28, 81, 84	Красильников И.В.	48
Зломанов В.П.	29	Кремлёва Ю.А.	88
Золотова Е.С.	80, 160	Кривопалов В.П.	108
Зубков В.Г.	153	Крючкова Н.А.	33, 46, 47
Зуев М.Г.	114	Кузнецов А.М.	25
<b>И</b>		Кузнецов А.Р.	50
Ивановский А.Л.	138, 139	Кузнецова Т.Г.	66
Игуменов И.К.	93, 99	Кузнецов Ф.А.	16, 142, 143
Исаенко Л.И.	100, 141	<sup>2</sup> Куртеева А.А.	112
Истомина А.С.	146	<b>Л</b>	
Истомин А.И.	113	Лавренова Л.Г.	26, 130
Исупова Л.А.	136	Ларионов С.В.	106, 108, 116
Ищук В.П.	123	Латош И.Н.	135
<b>К</b>		Левченко Л.М.	54, 117, 162
Кабо А.Г.	60	Леонидов И.И.	153
Кабо Г.Я.	60, 76	Летянина И.А.	117
Кабин Е.В.	85	Лонзингер Т.М.	118
Калинина Л.А.	91, 102	Лопатин И.И.	118
Кальченко В.И.	47	Лугуев С.М.	49
Калякин А.С.	123	Лугуева Н.В.	49
		Лукашин А.В.	15

**М**

Мазалов Л.Н.	33, 46, 47
Максимова Л.Г.	48
Максимовский Е.А.	143
Малков В.Б.	161
Маслий А.Н.	25
Мансурова А.Н.	89
Маркин А.В.	97
Мартынова С.А.	164
Маряхин А. В.	45
Матигоров А.В.	90
Махнач Л.В.	95
Мацкевич Н.И.	31, 92
Машкова Ю.А.	158
Медведев Д.А.	123
Мельникова С.В.	100
Мелкозерова М.А.	153
Меренцов А.И.	30
Мешалкин А.Б.	63, 166
Митькин В.Н.	54, 162
Михайличенко Т.В.	91, 102
Михалкина О.Г.	96
Морозова А.Г.	118
Москаленко Г.Г.	108
Мочалова А.Е.	117
Мурашкина А.А.	119, 124, 154
Мусихин А.Е.	92

**Н**

Напольский К.С.	15
Наумов А.В.	29
Наумов В.Н.	31, 92, 93
Наумов Д.Ю.	108
Нефедова К.В.	112
Николаев Р.Е.	34
Николаенко И.В.	48, 120
Никонов А. В.	51
Никулина Л. Д.	155
Новицкая М.В.	95
Новоселов И.И.	156

**О**

Окотруб К.А.	121
--------------	-----

**П**

Павлечко Е.В.	60, 76
---------------	--------

Паньков В.В.	95
Пауков И.Е.	94, 145, 167
Панкратов А.А.	124, 127
Пантюхина М.И.	122, 137
Панфилов П.Е.	44, 50, 53
Пастухов А.В.	146
Пацелов А.М.	163
Пенчева Н.Г.	88
Пашков В.М.	100
Первухина Н.В.	108
Пикалова Е.Ю.	51, 119, 123, 124, 125, 127
Пилюгин В.П.	163
Пичугин А.Ю.	126
Пищур Д.П.	26, 130
Плаксин С.В.	51, 125, 127
Плевачук Ю.А.	104
Пономарева Е.А.	98
Плещев В.Г.	128, 134
Прилепская Ю.С.	67
Поляков Е.В.	48
Попов А.А.	78
Попов С.А.	116
Попов С.Э.	107
Постников В.А.	168

**Р**

Расковалов А.А.	157
Рахлин В. И.	155
Рогов А.Б.	69
Разумкова И.А.	87
Розенберг Е.С.	96
Романова О.Б.	126
Романенко А.И.	31
Румянцев Ю.М.	143
Рябинкина Л.И.	126

**С**

Савельева З.А.	116
Савченко И.В.	52, 104
Садыков В.А.	66
Сальников В.В.	125, 127
Сальникова Е.И.	37
Саматов О. М.	51
Самосудова Я.С.	97, 117
Самылова Е.В.	44
Сафронов А.П.	146

Севастьянов Б.В.	117	Торгов В.Г.	47
Селезнева Н.В.	128, 134	Третьяков Ю.Д.	15
Сергеева В.С.	119, 154	Троицкий Д.Ю.	156
Серигов А.С.	115, 129	Тютюнник А.П.	153
Сивцова О.В.	75	<b>У</b>	
Сказкин А.Н.	157	Украинцева Э.А.	101
Склярчук В.М.	104	Удод Л.В.	132
Скориков Н.А.	30	Усков Е.М.	106, 108, 116, 160
Скотников В.А.	118	Ушакова Ю.Н.	91, 102
Слепухин П.А.	30	<b>Ф</b>	
Смирнова Н.Н.	83, 97, 117	Файнер Н.И.	143
Слонова А.И.	69	Федоренко А.Д.	46, 47
Соболев А.Ю.	158	Федорова О.М.	78, 79, 103, 133
Соболь О.В.	159	Федотов В.А.	156
Соколов В.В.	33, 46, 49, 126, 160	Филатов Е.Ю.	35, 164
Солдатов Д.В.	101	Филатова И.Ю.	33, 46
Солодова И.Л.	163	Фролова С.А.	82, 165
Солодовников А.О.	96, 98	Фролова О.М.	82, 165
Солодовников С.Ф.	68, 80, 86	<b>Х</b>	
Солодовникова З.А.	80	Хайрулин Р.А.	52, 104
Стабников П.А.	93	Халдояниди К.А.	70
Станкус С.В.	52, 104	Халиков А.И.	105
Стенин Ю.Г.	31, 92	Харитонцев В.Б.	105
Степанов А.П.	122, 137	Хасанов Т.Х.	140
Стрекаловский В.Н.	124, 161	Хейфец О.Л.	53
Стрекалова А.Д.	130	Хрустов В. Р.	51
Субботин О.С.	77	<b>Ц</b>	
Сукачева И.А.	162	Цурин В. А.	131
Сурат Л.Л.	153	<b>Ч</b>	
Суровцев Н.В.	121	Черняйкин И.С.	93
Сулова Н.В.	112	Чернышев Е.Г.	163
Сысоев С.В.	99, 155	Чумарев В.М.	89
<b>Т</b>		Чупахина Т.И.	71
Таракина Н.В.	153	Чусова Т.П.	25, 28, 81, 84
Тарасова А.Ю.	100	<b>Ш</b>	
Терлеева О.П.	69	Шабашова О.А.	53
Тимошенкова О.Р.	146	Шакирова О.Г.	130
Тимощук Т.А.	48	Шарафутдинов М.Р.	35
Тихомирова Г.В.	113	Швейкин Г.П.	48, 120
Титов А.Н.	28, 30, 50, 84, 131	Шевелёва М.П.	60, 76
Титов А. А.	131, 142	Шевелин П.Ю.	43
Ткачёв А.В.	116		
Ткачев С.В.	85		
Токарев М.М.	27, 94		
Толмачев Т.П.	163		



Шевченко В.Г.	135
Шейн И.Р.	138, 139
Шелудякова Л.А.	108
Шерокалова Е.М.	128, 134
Шестаков В.А.	65, 166
Шибает С.С.	32
Шиндлер А. А.	36
Широкова Г.И.	91
Ширшикова М.Н.	102
Шифрина З.Б.	83
Шубин Ю.В.	35, 164

## Щ

Щебетовская Н.В.	168
Щелканова М.С.	122, 137

## Э

Эдельман И.С.	41
Эркабаев А.М.	107

## Ю

Юданова Л.И.	86
Юрлов И.С.	102

## Я

Якупов А.А.	37
Янкин А.М.	78, 79, 103, 133
Ярмошенко Ю.М.	30
Ярославцев А.Б.	19
Ярославцев И.Ю.	136
Ярославцева Т.В.	107
Ярощик И. С.	36

Buling A.	30
Neumann M.	30
Rakers M.	30
Roh S.-W.	157

**Научное издание**

**7-й семинар СО РАН—УрО РАН  
ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

Сборник тезисов докладов

Ответственный за выпуск  
к.х.н. Стенин Юрий Геннадьевич

Техническое редактирование и верстка  
М.М. Федотова, Л.И. Чернявский  
Обложка Л.И. Чернявского

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 25.01.2010.

Формат 60×84/8. Бумага офсетная № 1.

Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 22. Уч.-изд. л. 22,5

Тираж 140 экз. Заказ № 11.

Учреждение Российской академии наук  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения РАН.  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.